



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université d'El Oued
Faculté des sciences exactes

Laboratoire de Valorisation et de Technologie des Ressources Sahariennes

Thèse de doctorat

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat du troisième cycle (LMD)

Domaine : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Thème :

**Etude de propriétés physico-chimiques de formulations dentaires
et leurs comportements dans le milieu buccal**

Présentée par : M^{lle} BOUZIDI Afaf

Sous la supervision de : M^r BAYOU Samir

Soutenue devant le jury:

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Rôle
M ^r . Mohamed DEHAMCHIA	Professeur	Univ. d'El Oued	Président
M ^r . Samir BAYOU	Professeur	Univ. d'El Oued	Directeur de thèse
M ^r . Saïd BENFARHI	Professeur	Univ. de Batna 1	Co-directeur de thèse
M ^{me} . Amel AMIROUCHE-KORICHI	Maître de conférences	USTHB de Bab-Ezzouar	Examinatrice
M ^r . Yacine MOUSSAOUI	Professeur	Univ. de Ouargla	Examineur
M ^r . Omar BEN MYA	Professeur	Univ. d'El Oued	Examineur
M ^r . Zitouni BENABDELGHANI	Professeur	USTHB de Bab-Ezzouar	Invité

Année académique : 1447-1448 AH / 2025-2026

DEDICACES

C'est à ma famille que je m'adresse en priorité, à mon père et à ma mère en particulier, car sans eux, rien de tout cela n'aurait été possible. Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir soutenue. Je vous remercie pour tout ce que vous avez fait et tout ce que vous continuerez à faire. Je vous aime profondément.

(PS : Papa, ne t'inquiète pas, ton bateau arrive !)

À mes frères, tout ceci est pour vous, pour que vous soyez fiers. Merci pour tout l'amour que vous me portez. Je vous remercie sincèrement d'être si importants pour mon équilibre (à tous les sens du terme !).

À mes oncles, tantes, cousins et cousines, à cette famille très unie à laquelle j'appartiens.

À tous mes amis, merci du soutien que vous m'avez apporté pendant toutes ces années, de l'aide que vous me prodiguez lorsque les choses n'allaient pas bien, merci d'avoir été à mes côtés et de m'avoir encouragée.

AVANT PROPOS

Au cours de la réalisation de ce travail, je me suis trouvée confrontée à des moments à la fois heureux et incertains. Des conditions de travail qui ont engendré des difficultés majeures, heureusement balancées par des rencontres bénéfiques. Sans elles, ce travail n'aurait pas abouti à son terme.

Je tiens à exprimer mon profond respect et ma gratitude à Monsieur le Professeur S. BAYOU pour sa patience, ses précieux conseils et ses nombreuses critiques constructives. Merci de m'avoir fait découvrir le domaine des matériaux dentaires. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Je suis très reconnaissante à Monsieur S. BENFARHI, Professeur à l'Université Hadj- Lakhder Batna-1, d'avoir été mon co-directeur de thèse. Je le remercie vivement pour l'aide scientifique et matérielle qu'il m'a apportée.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur M. DEHAMCHIA, Professeur à l'Université d'El Oued, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Madame A. AMIROUCHE-KORICHI, Maître de conférences à l'Université de l'USTHB de Bab-Ezzouar, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Y. MOUSSAOUI, Professeur à l'Université de Ouargla, d'avoir accepté d'être membre de ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur O. BEN MYA, Professeur à l'Université d'El Oued, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Mes sincères remerciements s'adressent également à Monsieur B. Zitouni, Professeur à l'Université de l'USTHB de Bab-Ezzouar, d'avoir bien voulu se pencher sur ce travail et de faire partie du jury. Je lui suis très reconnaissante.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur A. Merdas, directeur de l'unité de recherche sur les matériaux émergents – Sétif, qui m'a accueilli dans son laboratoire, ainsi qu'au personnel de l'institut d'optique et de mécanique de précision de l'université de Sétif-1, qui m'ont aidé en mettant à ma disposition tous les moyens nécessaires pour le bon déroulement de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur A. H. MOURAD, Professeur à l'Université des Emirats, pour ses orientations et ses encouragements à la recherche et à la lecture des revues scientifiques, étant donné que notre discipline ne peut pas se limiter à l'aspect pratique.

Enfin, merci au personnel administratif qui rend le travail du laboratoire possible. Je vous remercie pour votre engagement et votre disponibilité.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur les composites dentaires de restauration	
Introduction.....	5
I. Aperçu de l'anatomie dentaire.....	5
I.1. Les tissus dentaires.....	5
I.2. Propriétés des tissus dentaires naturels.....	6
II. Restauration dentaire des dents cariées.....	7
II.1. Historique.....	7
II.2. Composites dentaires.....	8
II.2.1. Définition.....	9
II.2.2. Composition.....	10
II.2.2.1. La phase organique (la matrice résineuse)	10
II.2.2.2. La polymérisation des résines composites.....	16
II.2.2.2.1. Constitution de formulation photopolymérisable.....	17
II.2.2.2.2. Comportement cinétique.....	24
II.2.2.3. La phase inorganique (charges).....	25
II.2.2.4. L'agent de couplage.....	27
II.2.3. Classification.....	29
III. Les propriétés des composites dentaires.....	31
III.1. Propriétés physico-chimiques.....	31
III.1.1. Contraction de polymérisation.....	31
III.1.2. Propriétés thermiques.....	32
III.2. Propriétés radiographiques (Radio-opacité)	33
III.3. Propriétés mécaniques.....	34
III.3.1. Résistance à la flexion.....	34
III.3.2. Module de flexion (Module d'Young).....	35
III.3.3. Dureté.....	35
III.4. Propriétés biologiques.....	36
III.4.1. Propriétés antibactériennes.....	36

III.4.2. Propriétés reminéralisantes.....	38
IV. Comportement in-vivo des restaurations en résine composite.....	39
IV.1. Causes des échecs cliniques.....	40
IV.1.1. Les caries secondaires.....	41
IV.1.2. Fracture du composite.....	42
IV.2. Durée de vie des restaurations composites.....	44
Conclusion.....	45
Méthodologie de recherche.....	46
Objectifs.....	46
Plan de recherche.....	46
Références bibliographiques.....	47

Chapitre 2 : Traitement et caractérisation des charges

Introduction.....	55
I. Système chargé d'argile.....	55
II. Système chargé d'hydroxyapatite.....	59
A. Traitement d'argile	62
I. Elaboration de l'argile organophile.....	62
II. Protocole expérimental.....	62
II.1. Produits utilisés.	62
II.1.1. Argiles utilisées	62
II.1.2. Sels d'alkylammoniums utilisés.....	63
II.1.3. Silane utilisé (3-MPS).....	64
II.2. Mode opératoire.....	65
II.2.1. Préparation de l'argile organiquement modifiée.....	65
II.2.2. Silanisation des argiles organo-modifiées.....	65
III. Caractérisation physico-chimique des argiles modifiées.....	66
III.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF).....	66

III.1.1. L'échange cationique.....	66
III.1.2. Le greffage d'organosilane.....	71
III.2. La diffraction de rayons X (DRX)	73
III.3. L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG).....	76
Conclusion	78
B. Traitement de l'hydroxyapatite	79
I. Hydroxyapatite substituée	79
II. Protocole expérimental	79
II.1. Produits utilisés	79
II.2. Mode opératoire.....	79
II.2.1. Préparation du BHA.....	79
II.2.2. Préparation du CeO ₂ -BHA.....	80
II.2.3. Préparation du La ₂ O ₃ -BHA.....	80
III. Caractérisation physico-chimique des BHA dopés	80
III.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF).....	80
III.2. La diffraction de rayons X (DRX)	82
III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	84
Conclusion	88
Références bibliographiques	89

Chapitre 3 : Etude cinétique de photopolymérisation de résines composites dentaires
--

Introduction	93
I. Photopolymérisation du système Bis-GMA/TEGDMA chargé	93
II. Protocole expérimental	97
II.1. Préparation des composites dentaires.....	97
II.1.1. Produits utilisés.	98
II.1.2. Mode opératoire.....	98

II.2.	Suivi de la cinétique de photopolymérisation à l'aide de l'IR.....	100
II.2.1.	Echantillonnages.....	100
II.2.2.	Analyse du graphique de photoréticulation.....	101
II.2.3.	Détermination de la conversion et la vitesse de polymérisation.....	103
III.	Effet de différents paramètres sur la cinétique de polymérisation.....	104
III.1.	Effet de la teneur en charges.....	104
III.2.	Effet de l'épaisseur du film composite.....	106
III.3.	Effet de la température.....	107
III.4.	Effet de la granulométrie de charge.....	108
IV.	Modèle cinétique.....	109
	Conclusion.....	115
	Références bibliographiques	116

Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques des composites dentaires

Introduction.....	119
I. Résistance mécanique.....	119
II. Protocole expérimental.....	123
II.1. Préparation des composites photopolymérisables.....	123
II.2. Mode opératoire de mesure des propriétés mécaniques.....	123
II.2.1. Essais de flexion.....	123
II.2.2. Essais de dureté.....	124
III. Propriétés mécaniques des résultats d'essais.....	125
III.1. Système Bis-GMA/TEGDMA.....	126
III.2. Système Bis-GMA/TEGDMA/Argile.....	129
III.3. Système Bis-GMA/TEGDMA/BHA dopés.....	137
Conclusion.....	143
Références bibliographiques.....	144

Chapitre 5 : Etude de propriété antibactérienne des composites dentaires

Introduction.....	146
I. Principes de l'évaluation de l'activité antibactérienne.....	150
II. Protocole expérimental.....	150
II.1. Produits utilisés.	150
II.1.1. Marqueur bactérien.....	150
II.1.2. Milieu de culture.....	150
II.1.3. Conditions de croissance des <i>S. mutans</i>.....	151
II.1.4. Mesure de la densité optique	151
II.2. Mode opératoire.....	151
II.2.1. Préparation des échantillons pour les tests bactériologiques.....	151
II.2.2. La stérilisation.....	152
II.3. Evaluation de l'activité antibactérienne	152
II.3.1. Test AlamarBlue.....	152
II.3.2. Test de turbidité.....	154
III. Analyse des résultats de l'activité antibactérienne.....	154
III.1. Test AlamarBlue.....	154
III.2. Test de turbidité.....	158
Conclusion.....	161
Références bibliographiques.....	162
Conclusion générale.....	166
Perspective.....	168
Annexes.....	169
Annexe 1 : Caractéristiques des argiles utilisées.....	169
Annexe 2 : Spectres d'absorptions UV-visible de la matrice polymérisable.....	170
Annexe 3 : Evaluation des essais mécaniques.....	172
Résumé.....	175
Abstract.....	176

LISTE DES FIGURES

N° :	Chapitre 1	P :
Figure 1. 1	Représentation de la structure de la dent (en coupe et en relief).....	6
Figure 1. 2	Restauration en composite esthétique avant et après réparation.....	9
Figure 1. 3	Les diverses constituantes des matériaux composites dentaires et leur interface avec les tissus dentaires.....	10
Figure 1. 4	Exemples de monomères de méthacrylate entrant dans la composition des résines dentaires actuelles.....	11
Figure 1. 5	Co-monomère diluant entrant dans la composition des résines dentaires actuelles.....	12
Figure 1. 6	Exemples d'autres types de monomères méthacrylates utilisés dans les résines composites dentaires.....	13
Figure 1. 7	Structure chimique du monomère silorane.....	14
Figure 1. 8	Structure chimique du diméthacrylatetriéthoxysilanes.....	14
Figure 1. 9	Exemples de monomères thiols et vinyles utilisés pour développer des monomères thiolènes.....	15
Figure 1. 10	Exemples de structures de réactifs utilisés pour la synthèse de monomères thio-uréthanes	16
Figure 1. 11	Images SEM (a) d'un échantillon chémopolymérisable, (b) d'un échantillon photopolymérisable.....	17
Figure 1. 12	Exemples de photoamorceurs radicalaires de type II.....	19
Figure 1. 13	Mécanisme de décomposition de la camphoroquinone en présence d'une amine tertiaire.....	19
Figure 1. 14	Structure chimique de quelques exemples de photoamorceurs.....	20
Figure 1. 15	Structure chimique de quelques exemples de co-amorceurs.....	21
Figure 1. 16	Mécanisme de décomposition du CQ et formation du premier monomère radicalaire.....	23
Figure 1. 17	Réactions impliquées dans l'étape de propagation.....	23
Figure 1. 18	Formation d'un réseau polymère réticulé.....	23

Figure 1. 19	Photopolymérisation d'une résine à base de l'UDMA.....	24
	Images MEB de diverses charges utilisées dans les composites dentaires actuels : a :	
Figure 1. 20	verre Ba-silicate (0,4 mm), b : verre Ba-silicate (0,7 mm), c : oxyde de Zr/Si- sphérique, 25	
	d : silice pyrogène, e : trifluorure d'ytterbium, et f : charge prépolymère.....	
Figure 1. 21	Quelques exemples de structures d'agents de couplage.....	28
Figure 1. 22	Mécanisme de greffage de la surface d'un matériau silicaté par un 28	
	trialcoxysilane.....	
Figure 1. 23	Processus de réaction de formation d'une nanostructure Si-O-Si à partir d'un 29	
	alkoxysilane par le procédé sol-gel.....	
Figure 1. 24	Contraction volumique des résines composite après photopolymérisation.....	32
Figure 1. 25	Quelques exemples des agents antibactériens utilisés dans les formulations 37	
	dentaires.....	
Figure 1. 26	Processus de lutte antibactérienne des QAMs.....	38
Figure 1. 27	Schéma de la formation (a) d'une fissure à l'intérieur d'une restauration composite 43	
	dentaire et la délamination de l'émail à la marge, (b) de l'espace à la surface de la pulpe	
	d'une restauration composite dentaire en raison de la contraction de polymérisation dans	
	l'absence d'adhésion suffisante.....	
N° :	Chapitre 2	P :
Figure 2. 1	Structure des phyllosilicates 2:1.....	56
Figure 2. 2	Schéma illustrant la modification de l'argile et l'intercalation du polymère pour former 57	
	des nanocomposites polymères.....	
Figure 2. 3	Les possibilités d'interaction des organosilanes γ -APS sur Mt : (a) silane adsorbé; (b) 58	
	silane intercalé et (c) silane greffé.....	
Figure 2. 4	Structure cristalline de l'HA (a) selon le plan (001); (b) projection montrant 60	
	l'arrangement des octaèdres $[Ca(1)O_6]$; (c) projection montrant la séquence des	
	octaèdres $[Ca(1)O_6]$ et des tétraèdres $[PO_4]$; et (d) projection montrant la séquence des 60	
	octaèdres $[Ca(1)O_6]$ et $[Ca(2)O_6]$, ainsi que des tétraèdres $[PO_4]$ dans la structure	
	HA.....	
Figure 2. 5	Emplacement de la commune de Maghnia de la wilaya de Tlemcen en 63	
	Algérie.....	

Figure 2. 6	Structure chimique du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (3-MPS).....	65
Figure 2. 7	Spectres IRTF du K10 et du K10 modifié par (a) AEAC, (b) APTAC, (c) C ₁₆ PCI, (d) C ₁₆ TBPBr et (e) C ₁₆ TMABr.....	67
Figure 2. 8	Spectres IRTF du KSF et du KSF modifié par (a) AEAC, (b) APTAC, (c) C ₁₆ PCI, (d) C ₁₆ TBPBr et (e) C ₁₆ TMABr.....	69
Figure 2. 9	Spectres IRTF du BNT et du BNT modifié par (a) C ₁₆ PCI, (b) C ₁₆ TBPBr et (c) C ₁₆ TMABr.....	70
Figure 2. 10	Spectres FTIR de (a) K10, (b) KSF et (c) BNT, natifs et organomodifiés, après silanisation avec du 3-MPS.....	72
Figure 2. 11	Possibilité de greffage du 3-MPS sur les feuillets de la bentonite.....	74
Figure 2. 12	Diffractogrammes des (a) BNT, (b) BNT/C ₁₆ PCI, (c) BNT/C ₁₆ TBPBr, (d) BNT/C ₁₆ TMABr, (e) BNT/3-MPS et (f) BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS.....	75
Figure 2. 13	Courbes ATG/DTG des (a) BNT, (b) BNT/C ₁₆ PCI, (c) BNT/C ₁₆ TBPBr, (d) BNT/C ₁₆ TMABr, (e) BNT/ /3-MPS et (f) BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS.....	77
Figure 2. 14	Spectre IR caractéristique de CeO ₂ -BHA.....	81
Figure 2. 15	Spectre IR caractéristique de La ₂ O ₃ -BHA.....	82
Figure 2. 16	Les diagrammes DRX de CeO ₂ -BHA.....	83
Figure 2. 17	Les diagrammes DRX de La ₂ O ₃ -BHA.....	84
Figure 2. 18	Images MEB des éléments présents dans le CeO ₂ -BHA et La ₂ O ₃ -BHA.....	85
Figure 2. 19	Spectre EDX des éléments présents dans le CeO ₂ -BHA.....	86
Figure 2. 20	Spectre EDX des éléments présents dans le La ₂ O ₃ -BHA.....	87

N° :

Chapitre 3

P :

Figure 3. 1	Schémas de formation de quelques types de réseau tridimensionnel par photopolymérisation.....	93
Figure 3. 2	Evolution de la contraction volumique en fonction de la composition du Bis-GMA/TEGDMA.....	94
Figure 3. 3	(a). Evolution de la conversion de la double liaison en fonction de la composition du TEGDMA à 30°C sous une irradiation de 40 mW/cm ² . 1 : 0 wt% ; 2 : 12.5 wt% ; 3 : 25 wt% ; 4 : 37.5 wt% ; 5 : 50 wt% ; 6 : 100 wt%.....	95

	(b). Evolution de la vitesse de polymérisation en fonction de la composition du TEGDMA à 30°C sous irradiation de 40 mW/cm ² . 1 : 0 wt% ; 2 : 12.5 wt% ; 3 : 25 wt% ; 4 : 37.5 wt% ; 5 : 50 wt% ; 6 : 100 wt%.....	95
Figure 3. 4	Évolution de la conversion de la double liaison en fonction du temps pour différentes concentrations du système photo-initiateur.....	96
Figure 3. 5	Représentation schématique de réseau polymère de TEGDMA avec le degré élevé (a) ou bas (b) de cyclisation apparaît dans l'arrangement.....	97
Figure 3. 6	Décomposition thermique de réseau à base de différentes résines méthacrylates.....	97
Figure 3. 7	Structures chimiques du Bis-GMA, TEGDMA, CQ, et DMAEMA.....	98
Figure 3. 8	Spectres d'absorption de la camphoroquinone dans l'éthanol (9.6.10 ⁻³ mol.l ⁻¹) avec celui d'émission de la source lumineuse (LED).....	99
Figure 3. 9	Représentation schématique du système d'irradiation utilisant l'analyse FTIR-ATR.....	100
Figure 3. 10	Spectre IR du système Bis-GMA/TEGDMA.....	101
Figure 3. 11	Spectres IR de la résine Bis-GMA/TEGDMA seule et chargée à 50 % en masse en BHA.....	102
Figure 3. 12	Spectres IR de la résine Bis-GMA/TEGDMA seule et chargée à 20 % en masse en BNT traitée.....	102
Figure 3. 13	Variation des bandes caractéristique de la résine Bis-GMA/TEGDMA chargée à 50 % en masse en BHA avant et après photopolymérisation.....	103
Figure 3. 14	Cinétique de conversion de la résine Bis-GMA/TEGDMA chargée à différents teneurs en (a) BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS, (b) MMT et (c) BHA.....	104
Figure 3. 15	Cinétique de vitesse de polymérisation de la résine Bis-GMA/TEGDMA chargée à différents teneurs en (a) BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS, (b) MMT et (c) BHA.....	105
Figure 3. 16	Evolution de conversion de la formulation de Bis-GMA/TEGDMA chargées en (a) 20% BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS, (b) 20% MMT et (c) 50% BHA en fonction de l'épaisseur irradiée.....	106
Figure 3. 17	Evolution de la conversion en fonction de la température pour (a) BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS, (b) MMT et (c) BHA.....	108

Figure 3. 18	Evolution de la conversion de la formulation de Bis-GMA/TEGDMA en fonction du temps pour différentes granulométries du BHA.....	109
Figure 3. 19	Courbes représentant $\ln(C/(1-C))$ en fonction de $\ln(t)$ pour la formulation Bis-GMA/TEGDMA (a) BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS, (b) MMT et (c) BHA à 20°C.....	112
Figure 3. 20	Evolution de la constante de vitesse k en fonction de la température de la formulation chargée en (a) BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS, (b) MMT et (c) BHA.....	114
N° :	Chapitre 4	P :
Figure 4. 1	Schéma de l'essai de flexion (a) en trois points, et (b) en quatre points avec les graphiques du moment de flexion M et de la déviation w	121
Figure 4. 2	Formes des empreintes dans les mesures de dureté : Dureté Vickers, Knoop, Rockwell et Brinell.....	122
Figure 4. 3	La machine d'essai mécanique de flexion.....	123
Figure 4. 4	Spécifications des composites élaborés.....	124
Figure 4. 5	La machine d'essai de dureté Vickers (VH).....	125
Figure 4. 6	Résistance à la flexion des résines à base de Bis-GMA/TEGDMA.....	126
Figure 4. 7	Module de flexion des résines à base de Bis-GMA/TEGDMA.....	127
Figure 4. 8	Exemple d'une indentation effectuée sur le composite de contrôle.....	127
Figure 4. 9	Dureté des résines à base de Bis-GMA/TEGDMA.....	128
Figure 4. 10	Images MEB des composites (75% BisGMA/25% TEGDMA) chargé à différentes teneurs en poids en (a) BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS et de (b) MMT.....	131
Figure 4. 11	Résistance à la flexion des composites à base de BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS.....	132
Figure 4. 12	Résistance à la flexion des composites à base de MMT.....	133
Figure 4. 13	Module de flexion des composites à base de BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS.....	134
Figure 4. 14	Module de flexion des composites à base de MMT.....	135
Figure 4. 15	Dureté Vickers des composites à base de BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS.....	136
Figure 4. 16	Dureté Vickers des composites à base de MMT.....	136
Figure 4. 17	Résistance à la flexion des composites BHA-La ₂ O ₃	138
Figure 4. 18	Résistance à la flexion des composites BHA-CeO ₂	138
Figure 4. 19	Module de flexion des composites BHA-La ₂ O ₃	139
Figure 4. 20	Module de flexion des composites BHA-CeO ₂	140

Figure 4. 21	Dureté des composites BHA-La ₂ O ₃	141
Figure 4. 22	Dureté des composites BHA- CeO ₂	141

N° :

Chapitre 5

P :

	Images MEB et schéma de la formation du biofilm de <i>S. mutans</i> sur les résines 0% et	
Figure 5. 1	3%-CPC, après immersion dans l'eau à 37°C pendant 1, 3, 5 et 7 jours.....	148
Figure 5. 2	Enregistrement de l'absorbance suite à l'interaction avec le réactif AlamarBlue.....	153
Figure 5. 3	Changements de couleur sur les plaques d'AlamarBlue après 4 heures d'incubation à 37°C.....	155
Figure 5. 4	Activité métabolique des <i>S. mutans</i> adhérents sur les surfaces des résines composites expérimentales à base de BNT et BNT traitée.....	157
Figure 5. 5	Activité métabolique des <i>S. mutans</i> adhérents sur les surfaces des résines composites expérimentales à base de BHA/ 5% Ce.....	158
Figure 5. 6	Essai de turbidité des résines composites expérimentales à base de BNT et BNT traitée.....	159
Figure 5. 7	Essai de turbidité des résines composites expérimentales à base de BHA/ 5% Ce.....	160

LISTE DES TABLEAUX

N° :	Chapitre 1	P :
Tableau 1. 1	Résumé des principales propriétés mécaniques de l'émail et de la dentine.....	7
Tableau 1. 2	Critères définissant les matériaux composites dentaires.....	9
Tableau 1. 3	Caractéristiques des monomères de base utilisés dans les résines.....	12
Tableau 1. 4	Les caractéristiques générales des initiateurs et co-initiateurs couramment utilisés pour la photopolymérisation.....	21
Tableau 1. 5	Classifications des matériaux composites dentaires.....	30
Tableau 1. 6	Valeurs RA (mm Al) pour le système : (Bis-GMA/TEGDMA), la dentine et l'émail.....	34
Tableau 1. 7	Données sur les propriétés mécaniques de divers composites.....	36
Tableau 1. 8	Causes de l'échec clinique des restaurations dentaires.....	40
N° :	Chapitre 2	P :
Tableau 2. 1	Structures des agents modifiants de l'argile Nanomer.....	63
Tableau 2. 2	Structures des agents modifiants de l'argile BNT.....	64
Tableau 2. 3	Les bandes d'absorption caractéristiques de la bentonite.....	69
Tableau 2. 4	Pics de Diffraction et distances interfoliaires de la BNT et l'organo-BNTs.....	75
Tableau 2. 5	Valeurs de la perte organique de BNT traitées.....	77
Tableau 2. 6	Positions et intensités des bandes IR de BHA.....	81
N° :	Chapitre 3	P :
Tableau 3. 1	Valeurs des paramètres de la réaction cinétique.....	112
N° :	Chapitre 4	P :
Tableau 4. 1	Valeurs de la force, de la résistance à la flexion, du déplacement, du module de flexion et de la dureté Vickers des résines commerciaux.....	128

	Valeurs de la force, de la résistance à la flexion, du déplacement, du module de flexion et de la dureté Vickers des composites dentaires à différents taux d'argile.....	137
Tableau 4. 2	Valeurs de la force, de la résistance à la flexion, du déplacement, du module de flexion et de la dureté Vickers des composites dentaires à différents taux de BHA.....	141
Tableau 4. 3		
N° :	Chapitre 5	P :
Tableau 5. 1	Composition de l'infusion de cœur et cervelle (BHI) pour un litre de bouillon.....	150
Tableau 5. 2	Résines composites expérimentales sélectionnées pour l'évaluation de l'activité antibactérienne.....	151
Tableau 3. 3	Coefficients d'extinction molaire (red-ox) à 570 et 600 nm.....	153

Abréviations

CRD	Composites de résine dentaire
DMAEMA	Méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
MMA	Méthyl méthacrylate
Bis-GMA	2,2-bis(4-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)-phényl)-propane
TEGDMA	Triéthylèneglycoldiméthacrylate
UDMA	Uréthane diméthacrylate
Bis-EMA	Diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé
Bis-PMA	Diméthacrylate de bisphénol A propoxylé
CQ	Camphoroquinone
TMXDMA	1,3-bis[1-(2 méthacryloyloxypropoxycarbonylamino)-1méthyléthyl]benzène
PPD	1-phényl-1,2-propanedione
DMPT	N, N-diméthyl-p-toluidine
4-EDMAB	Ethyl-4-(diméthylamino) benzoate
LED	Lampes à diodes électroluminescentes
QAM	Ammonium quaternaire
QADM	Diméthacrylate d'ammonium quaternaire
SAQ	Sels d'ammonium quaternaire
QAPEI	Polyéthylèneimine d'ammonium quaternaire
NACP	Phosphate de calcium amorphe nanométrique
3-MPS	3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane
RA	Radiopacité
FS	Résistance à la flexion
<i>S. mutans</i>	<i>Streptococcus mutans</i>
MDPB	Bromure de méthacryloyloxydodécylpyridinium
CPC	Chlorure de cétylpyridinium

BHA	Hydroxyapatite bovine
DC	Degré de conversion
MMT	Montmorillonite
BNT	Bentonite
CEC	Capacité d'échange cationique
IRTF- TR	Infrarouge à transformée de fourrier en temps réel
DRX	Diffraction de rayons X
ATD/ATG	Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie
MEB	Microscopie électronique à balayage
Ea	Energie d'activation
FM	Module de flexion
VH	Micro-dureté Vickers
CHX	Chlorhexidine
BHI	Brain Heart Infusion (abréviation en anglais)
DO	Densité optique
UV	Ultraviolet
ϵ_{RED}	Coefficient d'extinction molaire du réactif AlamarBlue réduit
ϵ_{OX}	Coefficient d'extinction molaire du réactif AlamarBlue oxydé
DPBS	Saline tamponnée au phosphate de Dulbecco

Introduction générale

Une restauration dentaire est une procédure clinique impliquant le remplacement d'une structure dentaire cariée ou endommagée par un matériau durable et biocompatible. Les composites à base de résine dentaire (CRD) ont été introduits au cours du siècle dernier pour assurer des services de qualité dans la dentisterie moderne [1, 2].

Un composite dentaire peut être défini comme un matériau d'obturation esthétique constitué d'au moins deux composants : une matrice organique polymérisable et des charges servant à améliorer la résistance mécanique, conférer des propriétés radiopacifiantes, ... Les deux composants peuvent être liés entre eux par un procédé de couplage tel que la silanisation.

Les restaurations dentaires étant passées de l'amalgame mécaniquement résistant aux matériaux composites, la susceptibilité des restaurations en résine dentaire à la fracture a suscité une inquiétude croissante, qui a incité à rechercher des matériaux à base de résine plus robustes sur le plan mécanique [3].

Pour améliorer les performances mécaniques des composites dentaires, des progrès sont accomplis dans le domaine des matrices de monomères de résines organiques [4]. La formation de microfissures, le retrait de polymérisation, et la dispersion inadéquate des contraintes peuvent avoir un impact significatif sur les performances mécaniques [5]. Cela compromet donc le comportement du matériau et contribue à sa détérioration au fil du temps. Plus précisément, les microfissures peuvent également permettre l'infiltration de bactéries, entraînant des caries secondaires [6].

Par ailleurs, lors de la photopolymérisation, la conversion des monomères méthacrylates dans les résines composites est une réaction incomplète, le degré de conversion (DC) variant généralement entre 55 et 75 %. Cela implique que des espèces chimiques sont susceptibles d'être libérées par le matériau dans son environnement buccal aqueux [7-9].

La recherche d'une nouvelle formulation dentaire contient des charges naturelles, moins coûteuse et même si elles sont libérées par le matériau dans le milieu buccal elles ne sont pas agressives ou toxiques, est une voie intéressante. Pour cela notre travail porte sur la mise en œuvre d'une résine composite renforcée par la bentonite (BNT) argileuse d'origine naturel. Le composite est renforcé aussi par des charges d'hydroxyapatite d'origine biologique (BHA).

Pour atteindre cet objectif le travail sera focalisé sur :

- 1- L'influence de l'incorporation de ces charges sur la cinétique de photopolymérisation.
- 2- L'interaction entre ces charges et les formulations dentaires en termes de propriétés mécaniques.
- 3- La façon dont les matériaux chargés se comportent dans l'environnement buccal.

Le manuscrit est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre présente une section bibliographique sur l'anatomie dentaire. Il décrit aussi les progrès réalisés en matériaux utilisés pour la restauration dentaire, menant aux résines nanocomposites actuellement utilisées. Comme il présente également les principaux problèmes liés à l'utilisation de ces matériaux composites. Enfin, quelques généralités sur le procédé de mise en œuvre de ces composites, à savoir la photopolymérisation sera réalisé.

Le deuxième chapitre traitera le mode expérimental de préparation des charges naturelles BNTs et BHAs, afin d'obtenir des composites doués d'une activité antibactérienne et d'une radiopacifiante. À cet effet, la BNT sera traité par des sels d'ammonium quaternaire et la BHA sera dopée par deux oxydes : CeO_2 et La_2O_3 . L'efficacité de traitement sera réalisée par plusieurs techniques.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la photopolymérisation de formulations chargées. Les cinétiques de photopolymérisation est étudiées par spectroscopie FTIR en mode ATIR afin de déterminer l'influence de la présence des charges sur la réaction de photopolymérisation. Par ailleurs, les paramètres cinétiques et l'énergie d'activation de la réaction photochimique de chaque système seront déterminés à l'aide d'un modèle phénoménologique.

Le quatrième chapitre aborde l'étude des propriétés mécaniques des composites photopolymérisés. Certaines techniques seront utilisées dans notre travail, notamment la résistance à la flexion (FS) et la micro-dureté Vickers (VH), afin de sélectionner les concentrations optimales qui n'altèrent pas les propriétés mécaniques conformément aux normes ISO 4049.

Enfin, dans le dernier chapitre, l'activité antibactérienne des composites dentaires expérimentaux sera évaluée à l'aide de deux méthodes différentes : le test AlamarBlue et la mesure de la turbidité. Chacune de ces méthodes fournit des informations distinctes sur la viabilité bactérienne, ce qui permet d'évaluer les effets antibactériens contre *Streptococcus mutans*.

Références

1. Cho, K., et al., *Dental resin composites: A review on materials to product realizations*. Composites Part B: Engineering, 2022. **230**: p. 109495.
2. Huels, J., *Resin composites in modern dentistry. the composite resin processing steps impact on success of the restoration*. 2023, Vilniaus universitetas.
3. Azmy, E., et al., *Impact of nanoparticles additions on the strength of dental composite resin*. International Journal of Biomaterials, 2022. **2022**(1): p. 1165431.
4. Antonucci, J., W. Regnault, and D. Skrtic, *Polymerization shrinkage and stress development in amorphous calcium phosphate/urethane dimethacrylate polymeric composites*. Journal of composite materials, 2010. **44**(3): p. 355-367.
5. Naebe, M., et al., *Crack damage in polymers and composites: A review*. Polymer reviews, 2016. **56**(1): p. 31-69.
6. Khvostenko, D., et al., *Cyclic mechanical loading promotes bacterial penetration along composite restoration marginal gaps*. Dental Materials, 2015. **31**(6): p. 702-710.
7. Van Landuyt, K., et al., *How much do resin-based dental materials release? A meta-analytical approach*. Dental materials, 2011. **27**(8): p. 723-747.
8. Rahiotis, C. *Degree of cure and monomer leaching from orthodontic adhesive resins: In vitro and in vivo evidence*. in *Seminars in Orthodontics*. 2010. Elsevier.
9. Mousavinasab, S.M., *Biocompatibility of composite resins*. Dental research journal, 2011. **8**(Suppl1): p. S21.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique sur les composites dentaires de restauration

Introduction

Le présent chapitre bibliographique fournit un état de l'art sur les composites dentaires, y compris les bases permettant de suivre l'évolution de la composition des matériaux de restauration dentaire. La première partie donne un bref rappel sur l'anatomie des dents réparatrices. Dans la deuxième partie, nous nous sommes concentrés sur les résines composites en tant que matériaux de restauration innovants, en indiquant leur définition, leur composition ainsi que leur classification. En outre, étant donné que l'un des objectifs de cette thèse est de développer un composite dentaire photopolymérisable utilisant des charges naturelles, les propriétés de ce matériau seront démontrées. Dans la section suivante, le comportement in vivo des restaurations en résine composite sera étudié, montrant les causes des échecs cliniques qui influencent la durée de vie des restaurations dentaires.

I. Aperçu de l'anatomie dentaire

L'odontologie est un terme qui signifie (en grec odons, odontos) regroupe tout ce qui touche à la dent, tandis que le traitement, le diagnostic des maladies dentaires ainsi que les structures associées est un art dentaire (dentisterie).

I.1. Les tissus dentaires

L'organe dentaire étant défini comme une unité tissulaire fonctionnelle comprenant de multiples tissus, chacun ayant sa propre structure et sa propre physiologie, lui permettant d'assurer sa propre défense, et par conséquent, la défense des tissus constitutifs de l'organe [1].

La dent qui est un organe dentaire osseuse est constituée de trois parties principales : la couronne, le collet et la racine (Figure 1. 1) [2]. Le tissu dentaire de base est la dentine. Le long de la partie coronaire de la dent, elle est recouverte de l'émail, tandis que la partie radiculaire est recouverte du cément. La dentine est entourée et soutenue par l'émail blanchâtre à translucide, qui entre en contact avec le milieu buccal. Puis, au centre de la couronne, se trouve la pulpe. Ce tissu conjonctif plus souple assure la vascularisation et l'innervation de la dent.

On appelle la jonction entre la partie coronaire et la partie radiculaire le collet anatomique. À ce niveau, l'émail cesse de croître laissant place au cément qui recouvre la dentine de la racine. Celui-ci la protège et permet également d'assurer une bonne liaison avec la gencive.

Dans les restaurations dentaires, l'interaction entre le composite et la dent représente un enjeu crucial, étant donné qu'elle dépend notamment des tissus de la dent [3]. Sur une coupe verticale

on voit qu'une dent est composée de trois tissus dentaires qui peuvent être en contact avec le composite (Figure 1. 1) :

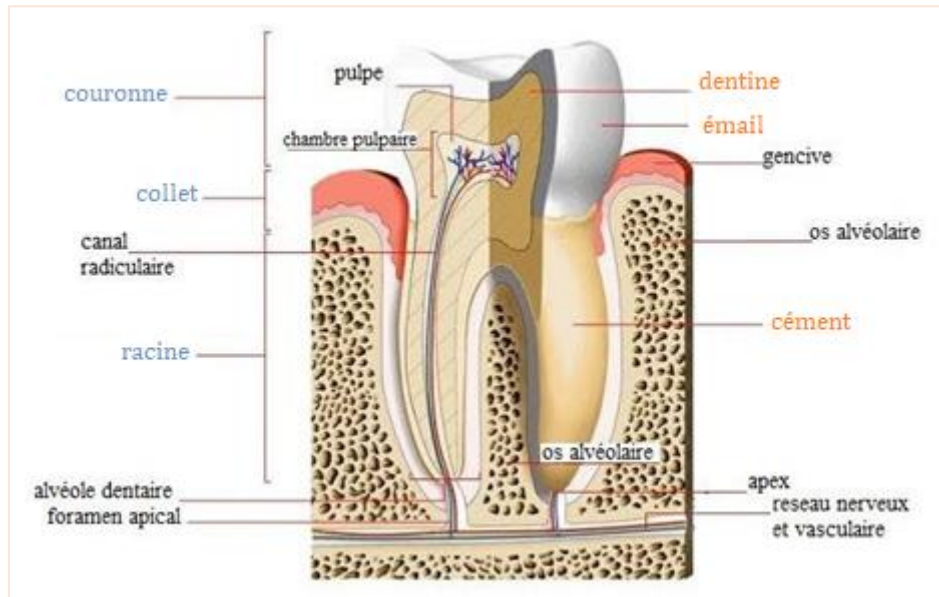


Figure 1. 1 : Représentation de la structure de la dent (en coupe et en relief).

- **L'émail**, un matériau cristallin, constitue la seule protection de la dent. Plus de 95% de l'émail est composé de substances minérales, en particulier des cristaux d'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. L'émail possède la particularité d'être acellulaire, c'est-à-dire qu'il est produit par le corps mais ne se régénère pas au cours de la vie. Avec une épaisseur de 0,4 à 2 mm, cette substance est radiographiquement opaque aux rayons X.

- **La dentine**, est un matériau moins minéralisée comporte environ 70 % d'hydroxyapatite. Sa structure est plus poreuse que celle de l'émail, car elle est constituée de canalicules de collagène cylindriques, dont le nombre et le diamètre augmentent à proximité de la pulpe. La dentine est un tissu avasculaire, mais faiblement innervé. En termes de radiographie, elle est moins opaque aux rayons X.

- **Le cément**, est un tissu conjonctif minéralisé qui recouvre la surface des racines dentaires. L'apposition continue du cément augmente son épaisseur tout au long de la vie dentaire. C'est un tissu d'origine osseuse qui peut être mis en contact avec le composite dentaire. Il s'agit d'une couche non vascularisée de 20 à 50 μm d'épaisseur. Elle est composée de 65% d'une phase minérale, 23 % d'une phase organiques et 12 % d'une phase aqueuse [4].

I.2. Propriétés des tissus dentaires naturels

Les contraintes mécaniques exercées sur l'émail et la dentine sont les plus importantes, notamment en raison du fait que les dents subissent de nombreuses mastications journalières. Le tableau 1. 1. Présente les propriétés mécaniques de ces deux matériaux [2].

	$\sigma_{rupt}^{traction}$	$\sigma_{rupt}^{compression}$	Module d'Young	τ_{rupt}	Dureté Vickers
Unité	MPa	MPa	GPa	MPa	GPa
Dentine	98.7	297	18	138	50-100
Email	10.3	384	84	90	300-500

Tableau 1. 1 : Résumé des principales propriétés mécaniques de l'émail et de la dentine.

La contrainte de rupture σ_{rupt} est la contrainte maximale qu'un matériau peut supporter avant de se rompre. Selon le type de contrainte, chaque matériau subit des contraintes différentes à la rupture. Pour ce qui est de l'émail et de la dentine, ils sont beaucoup plus résistants à la compression qu'à la tension. En effet, les tissus sont adaptés à leur fonction de mastication, qui tend à entraîner une compression des dents, bien que des contraintes de traction soient possibles localement.

Le module d'Young définit la rigidité d'un matériau. Il correspond au rapport entre la contrainte et la déformation. L'émail est plus rigide que la dentine.

La résistance au cisaillement τ_{rupt} est à son tour la contrainte maximale qu'un matériau peut supporter avant de se rompre. C'est donc une propriété utile pour prédire les fractures à proximité des interfaces, émail/composite de restauration ou dentine/composite.

Dans le cas de la dureté, il s'agit d'une propriété de surface qui indique la capacité d'un matériau à résister à une charge induite. Lors d'un essai de dureté, plus le matériau est dur, plus l'effort nécessaire pour enfoncer une pointe dans la surface du matériau à une profondeur donnée est important.

II. Restauration dentaire des dents cariées

II.1.Historique

La carie dentaire est une maladie, résulte de l'attaque des bactéries sur les dents. Elle est caractérisée par le ramollissement et la destruction progressive des tissus durs de la dent : émail, dentine et ciment. Au début du XIX^e siècle, le patient n'avait le choix que d'une possibilité plus durable, mais moins esthétique afin de soigner la carie dentaire, c'était l'amalgame dentaire.

L'amalgame est un biomatériau métallique de restauration dentaire, il est composé principalement de mercure, renforcé par de la poudre d'argent, d'étain et de cuivre. Bien que ces matériaux présentent une grande résistance à la traction et une bonne dureté, leur présence dans la cavité buccale peut créer un dégagement de vapeur de mercure connu pour sa grande toxicité. Depuis lors, les risques potentiels pour la santé des patients et des praticiens manipulant l'amalgame ont fait l'objet de débats qui se poursuivent encore aujourd'hui [5].

La mise au point d'approches durables pour les restaurations dentaires a été essentiellement orientée vers la facilité de mise en œuvre, la disponibilité et les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés.

Une alternative esthétique à l'amalgame a d'abord été développée en utilisant des ciments silicatés; cependant, ce type de ciment souffrait d'un certain nombre de défauts, notamment une mise en œuvre délicate, des propriétés mécaniques inadéquates, une solubilité buccale et une faible adhérence, si bien qu'il a été rapidement abandonné [6].

Dès 1930, il a été proposé d'utiliser des résines acryliques et/ou méthacryliques. Les essais de ces résines ont eu un succès mitigé, ce qui a permis de tirer les conclusions suivantes : un retrait de polymérisation élevé (>6% en volume), et une expansion thermique importante par rapport à la dent. Ils ont cependant des propriétés mécaniques médiocres, ce qui explique leur manque d'adhérence aux tissus dentaires et la récurrence des caries. Pour pallier ces insuffisances, l'idée est lancée de combiner en un seul matériau les avantages des composés minéraux (propriétés mécaniques et optiques, stabilité physico-chimique notamment) avec ceux des résines organiques (simplicité de mise en œuvre) [6].

II.2. Composites dentaires

La restauration dentaire implique la remise en place des tissus dentaires défailtantes grâce à des matériaux qui présentent des caractéristiques similaires à celles des dents naturelles [7]. Aujourd'hui, avec la nanotechnologie les dernières générations de composites dentaires, donnent une meilleure distribution des pigments, conférant au matériau une interface optique plus esthétique et plus naturelle (Figure 1. 2).

Les composites dentaires font partie des biomatériaux d'obturation organo-minéraux [8]. Ils apportent en effet la preuve d'une avancée importante dans le domaine des soins dentaires et permettent de préserver la structure saine des dents et d'offrir des résultats esthétiques.

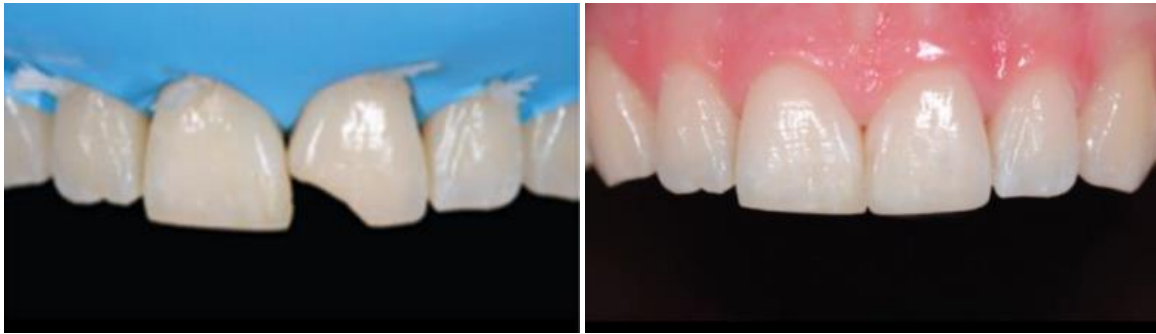


Figure 1. 2 : Restauration en composite esthétique avant et après réparation [1].

Dans l'ensemble, les matériaux de restauration composites doivent répondre aux critères suivants (Tableau 1. 2) [9] :

Mise en œuvre	Propriétés physico-chimiques	Propriétés cliniques et toxicologiques
<ul style="list-style-type: none"> - Consistance optimale - Facilité de sélection de la couleur - Facilité de polissage - Réactivité optimale - Limitation de la sensibilité (température, pH....). 	<ul style="list-style-type: none"> - Bonnes propriétés mécaniques - Faible contraction volumétrique - Absorption d'eau limitée - Faible expansion thermique - Conversion élevée - Stabilité et durabilité. 	<ul style="list-style-type: none"> - Excellente résistance aux conditions buccales - Bonne stabilité de la couleur - Abrasion négligeable, similaire à celle de l'émail de la dent - Excellente adaptation aux contours marginaux de la dent - Radio-opacité suffisante - Compatibilité avec les systèmes adhésifs - Risque minime de toxicité.

Tableau 1. 2 : Critères définissant les matériaux composites dentaires.

II.2.1. Définition

Les matériaux "composites" peuvent être définis comme étant constitués de moins de deux composants dont les caractéristiques se complètent, ce qui leur permet d'acquérir des propriétés particulières que chacun d'entre eux ne possède pas séparément [10]. En odontologie, une résine composite est définie comme un matériau consistant en une matrice de résine organique et une charge renforçante. La liaison entre ces deux composants est assurée par un agent de couplage, généralement un silane (Figure1. 3). Le composite contient aussi différents types d'additifs (inhibiteurs, stabilisants, antioxydants, colorants...).

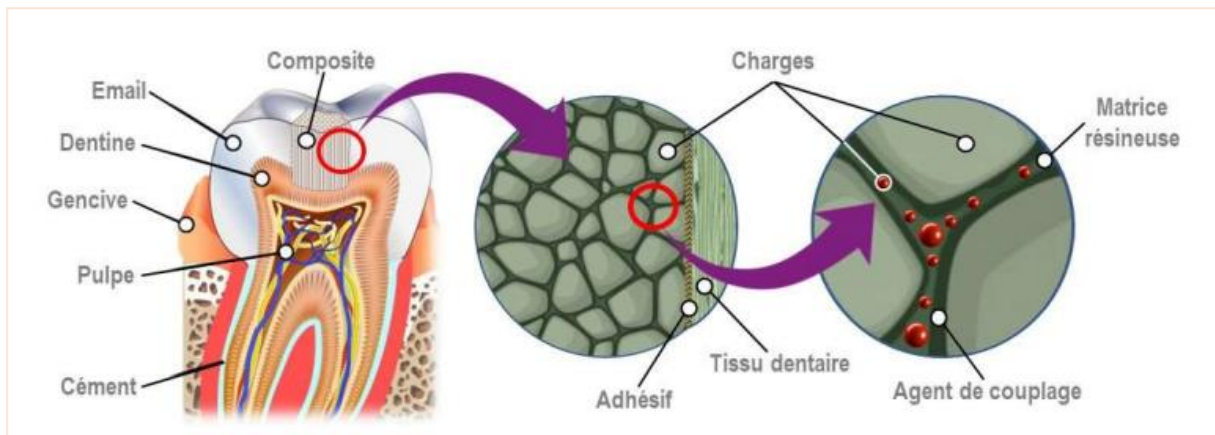


Figure 1. 3 : Les diverses constituantes des matériaux composites dentaires et leur interface avec les tissus dentaires [11].

II.2.2. Composition

En général dans les composites dentaires, les résines organiques consistent en un mélange de monomères et d'amorceurs de polymérisation, tandis que les charges peuvent être de nature organique ou inorganique, avec des tailles (du nanomètre au micromètre), de formes et de fonctions variables. Les charges représentent environ 75% de la masse totale du composite, par contre la résine représente environ 25%. La matrice organique consiste en deux types de monomères différents : elle contient (50 à 100%) de monomère de grande masse molaire et (0 à 50%) de monomère de faible masse molaire. L'amorceur utilisé dans la formulation dentaire peut amorcer la réaction de polymérisation par voie chimique ou photochimique [12].

II.2.2.1. La phase organique (la matrice résineuse)

La phase organique des composites dentaires est essentiellement constituée de monomères porteurs des fonctions méthacryliques téléchéliques qui permettent d'obtenir un réseau tridimensionnel après photopolymérisation des doubles liaisons. Cette matrice résineuse assure la protection des charges vis-à-vis des diverses contraintes extérieures (abrasion, chocs,..) après la réaction de réticulation. La sélection de la matrice polymérisable employée est cruciale pour assurer une liaison optimale des particules, générer une bonne stratification des structures et faciliter leur mise en forme avant le processus de photopolymérisation. Les résines sont d'ailleurs utilisées en dentisterie pour leur forte adhérence et leurs bonnes propriétés mécaniques [13].

Au cours des années 1950, les premiers composites dentaires ont été introduits sous la forme de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) autopolymérisable renforcé par des particules de quartz. Devant les problèmes cliniques posés par le retrait volumique élevé et la faible résistance

à l'abrasion, au début des années 1960, le Dr Rafael Bowen a remplacé le monométhacrylate (MMA) par des monomères diméthacrylate, nommer Bis-GMA qui a été synthétisé par réaction de l'acide méthacrylique sur le diglycidyléther de bisphénol A, principalement le Bis-GMA [6]. Comparés aux autres monomères de petite taille, tels que le méthacrylate de méthyle, le Bis-GMA apporte des améliorations telles qu'un moindre retrait, un module plus élevé et une toxicité réduite en raison de sa volatilité et de sa diffusivité moindres dans les tissus [14].

Actuellement, les résines utilisées pour les restaurations composites directes se basent essentiellement sur la chimie des méthacrylates. Les propriétés des composites actuels ont été continuellement améliorées grâce à l'utilisation de nouveaux réticulants méthacrylates adaptés, de nouveaux additifs et photo-initiateurs, ainsi que de charges spécifiques [15]. En effet, dans la majorité des résines utilisées pour les applications dentaires, les monomères tels que le Bis-GMA, et l'UDMA sont les plus fréquemment utilisés (Figure 1. 4) [16].

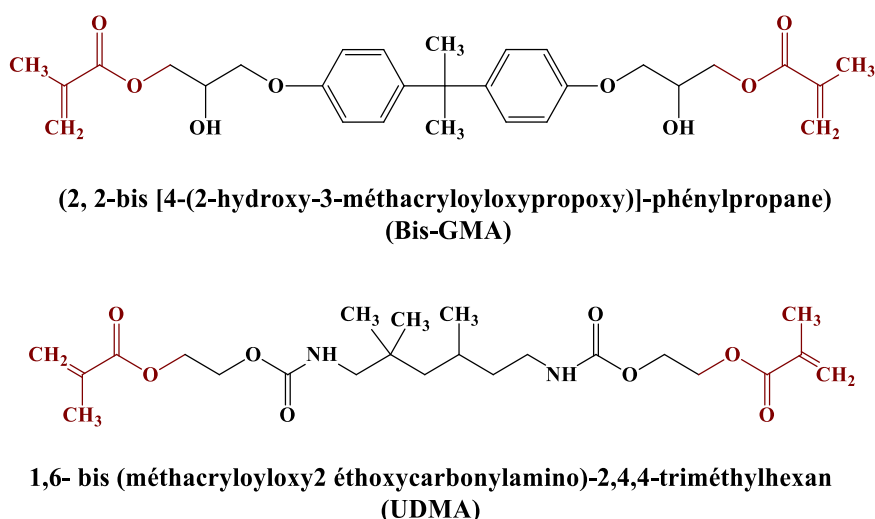
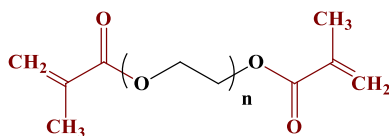


Figure 1. 4 : Exemples de monomères de méthacrylate entrant dans la composition des résines dentaires actuelles.

Le monomère Bis-GMA, de grande masse molaire est le principal constituant de la plupart des résines composites. Ce monomère présente des propriétés mécaniques élevées et un faible retrait de polymérisation (ΔV_p) et son indice de réfraction est plus élevé que celui des autres monomères (Tableau 1. 3) [17, 18]. Cependant, sa viscosité élevée réduit le degré de conversion, ce qui rend difficile l'incorporation de charges pour renforcer ou améliorer les propriétés physiques et mécaniques du matériau final [19]. Pour minimiser l'effet de viscosité élevée de cette résine, un co-monomère diluant, tel que le diméthacrylate de triéthylène glycol

(TEGDMA), y est incorporé (Figure 1. 5) [36]. Ces diluants de faible masse molaire, favorisent également la réticulation en augmentant la conversion des fonctions méthacryliques.



n=1 Ethylene glycole diméthacrylate (EGDMA), n=2 Diéthylene glycole diméthacrylate (DEGDMA), n=3 Triéthylene glycole diméthacrylate (TEGDMA)

Figure 1. 5 : Co-monomère diluant entrant dans la composition des résines dentaires actuelles.

Le diméthacrylate d'uréthane (UDMA) a également été utilisé dans les composites dentaires. Il possède un poids moléculaire similaire à celui du Bis-GMA (470 g/mol), mais sa viscosité est plus faible, ce qui le rend potentiellement plus flexible aux mélanges de Bis-GMA et de TEGDMA. Étant donné son faible retrait de polymérisation et la réactivité plus élevée, le Bis-GMA contribue également à l'amélioration des propriétés mécaniques du composite [20, 21].

Monomères	Poids moléculaire	ΔV_p (%)	Viscosité (Pa.s)	Indice de réfraction	Densité
Bis-GMA	512.59	6,1	700	1.5497	1.16
TEGDMA	286.3	14,3	0.05	1.46	1.09
UDMA	470	6,7	8.5	1.485	1.12

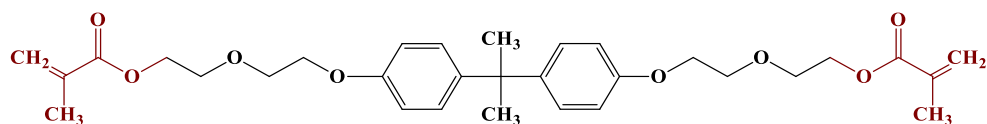
Tableau 1. 3 : Caractéristiques des monomères de base utilisés dans les résines.

Pour obtenir un équilibre entre la viscosité, les caractéristiques mécaniques, le retrait de polymérisation et d'autres caractéristiques des composites dentaires, il est nécessaire d'équilibrer la composition et le rapport des monomères de la résine.

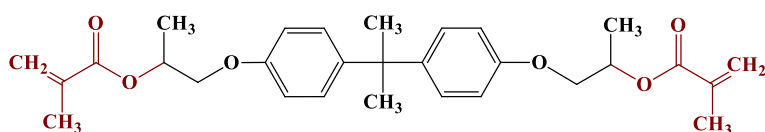
Le retrait et la contrainte interne induits par le processus de polymérisation sont les principales causes de défaillance des composites dentaires. Plusieurs travaux ont été effectués afin de synthétiser de nouvelles formes de monomère méthacrylate, pour limiter à la fois le stress de la polymérisation et le retrait volumétrique.

Des alternatives au Bis-GMA ou à l'UDMA ont été utilisées afin d'obtenir des monomères hydrophobes dont la faible mouillabilité avec la salive, permettrait de réduire la percolation marginale et de stabiliser à long terme les propriétés mécaniques du composite prolongée dans la salive. Le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé (Bis-EMA), et le propoxylé (Bis-PMA) sont

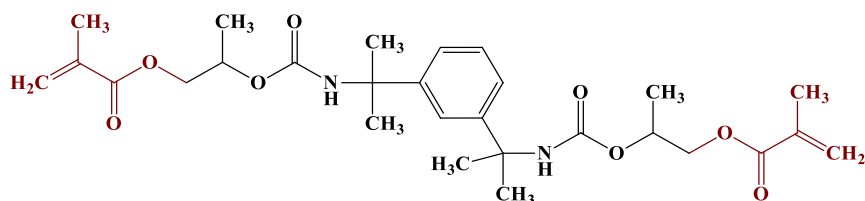
des exemples illustrés dans la figure 1. 6. Il est également signalé que le diméthacrylate d'uréthane partiellement aromatique TMXDMA a montré une réactivité, une résistance à la flexion, un module d'élasticité en flexion, un retrait de polymérisation et une sorption d'eau similaires à ceux des matériaux à base de Bis-GMA [22, 23].



Bisphenol A diméthacrylate éthoxylé (Bis-EMA)



Diméthacrylate de bisphenol A propoxylé (Bis-PMA)



1,3-bis[1-(2-méthacryloyloxypropoxycarbonylamino)-1-méthyl-éthyl]benzène (TMXDMA)

Figure 1. 6 : Exemples d'autres types de monomères méthacrylates utilisés dans les résines composites dentaires.

Suite à l'invention du Dr Bowen, la voie a été ouverte aux matériaux modernes à base de résine composite. Par rapport aux acryliques utilisés à l'époque, les nouveaux composites étaient plus résistants et plus rigides, présentaient moins de retrait de polymérisation, avaient un coefficient de dilatation thermique plus proche de celui de la dent et étaient plus esthétiques [24].

Parmi les défis majeurs à relever pour les résines composites dentaires comme nous avons vu précédemment, la maîtrise du phénomène de rétraction de polymérisation. La voie suivie pour réduire le retrait était basée sur la polymérisation de monomères à groupements fonctionnels époxydes, tels que les oxiranes ou les molécules d'oxaspiro [25].

Un composite silorane basé sur une molécule d'oxirane multifonctionnelle combiné avec le siloxane a été fabriqué par la société 3M ESPE, a été mis sur le marché très récemment. Cette résine est polymérisée par une réaction cationique d'ouverture de cycle plutôt que par une polymérisation radicalaire de méthacrylate [26].

Les propriétés physiques de ce nouveau matériau étaient bonnes, mais malgré la réduction significative du retrait de polymérisation par rapport aux diméthacrylates conventionnels, les études cliniques ont montré des performances équivalentes, mais pas significativement améliorées [27, 28].

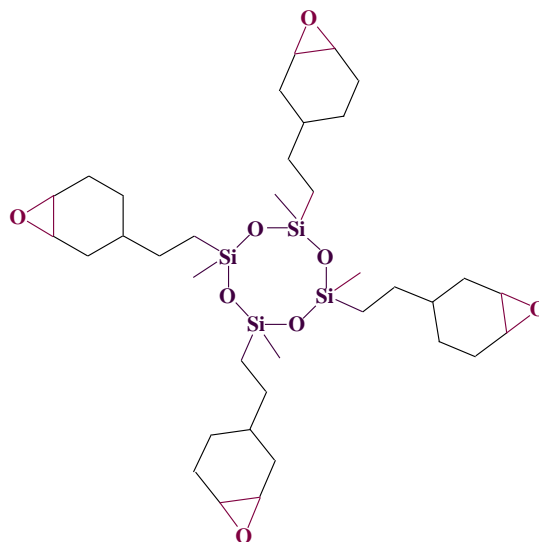


Figure 1. 7 : Structure chimique du monomère silorane.

Une autre démarche consistant à utiliser un système de matrice alternatif pour les composites dentaires a été commercialisée à la fin des années 1990. Une série de composites de restauration basés sur des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Ces matériaux sont appelés « Ormocers » (organically modified ceramics) et les résines sont des polycondensats préparés par condensation hydrolytique de trialkoxysilanes polymérisables appropriés (Figure 1. 8). Les propriétés de ces matériaux hybrides peuvent être intéressantes et nouvelles au regard de chacun des composants et doivent être affinées en ajustant la composition [29].

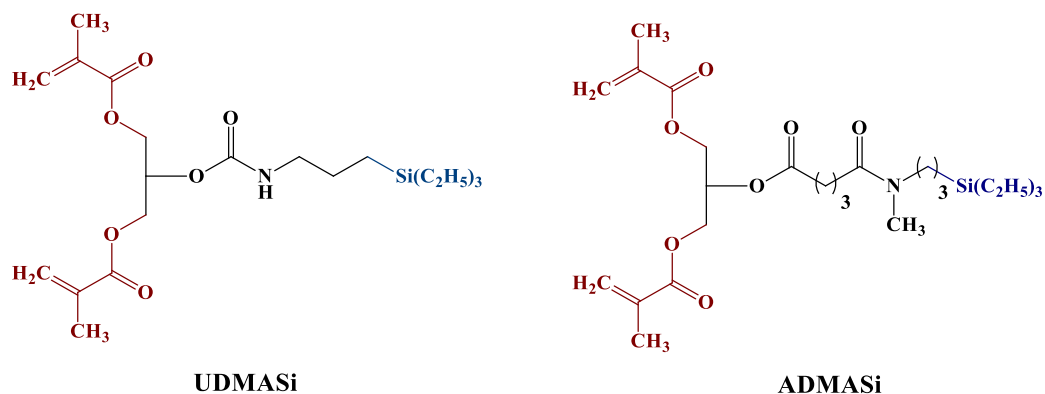


Figure 1. 8 : Structure chimique du diméthacrylatetriéthoxysilanes.

Il est notamment envisagé de réduire le retrait en développant un système binaire de monomères (thiol-ène), ce dernier consistant à combiner des monomères thiols avec des monomères vinyliques (Figure 1. 9). Huang et al [30], ont étudié une série de résines photopolymérisables thiol-ène. Par exemple, la combinaison de PETMP et de SR368. La polymérisation de ces composés, appelée polymérisation thiol-ène, se déroule selon un mécanisme d'addition par étapes. Une telle formulation permet d'obtenir des taux de conversion > 90 % tout en minimisant les contraintes de retrait et de contraction de la polymérisation par rapport au diméthacrylate témoin non chargé. Ils réduisent cependant le module d'Young et la température de transition vitreuse [31].

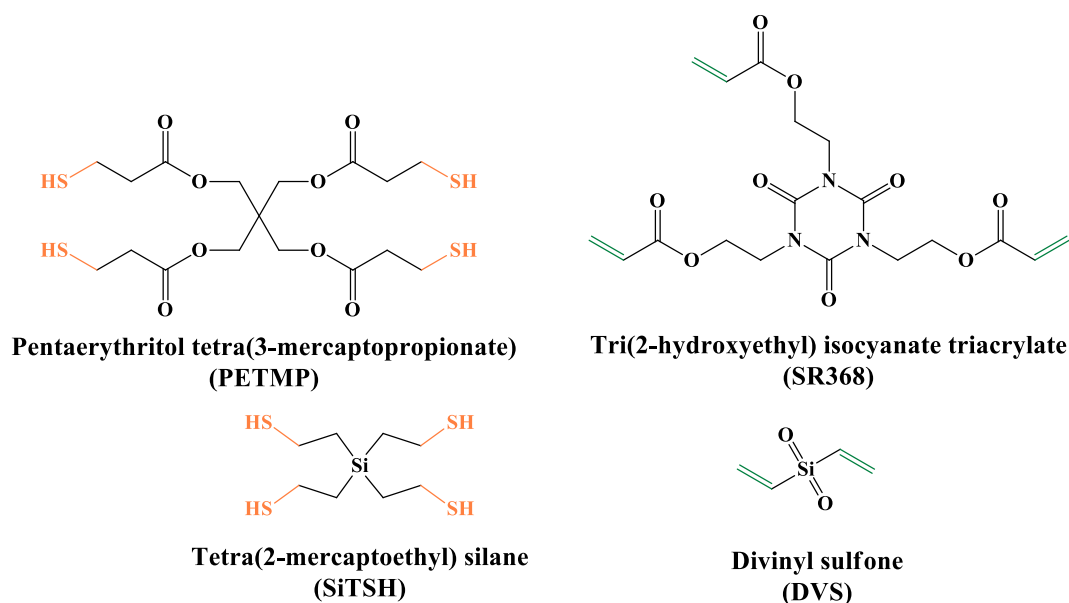
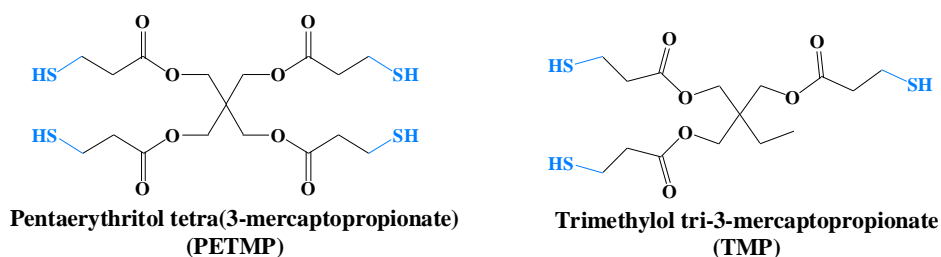


Figure 1. 9 : Exemples de monomères thiols et vinyliques utilisés pour développer des monomères thiolènes.

En outre, il a été démontré que l'incorporation d'oligomères de thio-uréthane (TU) dans la matrice organique Bis-GMA/TEGDMA modifie favorablement les réseaux de méthacrylate, réduisant ainsi les contraintes. Les TUs ont été synthétisés en combinant des thiols PETMP ou TMP avec des composés diisocyanates tels que le HDDI aliphatique ou le BDI aromatique ou le HMDI cyclique (Figure 1. 10). L'ajout de 20 % en poids de TU à la matrice organique a permis d'améliorer les propriétés mécaniques et de réduire la contrainte de polymérisation [32].



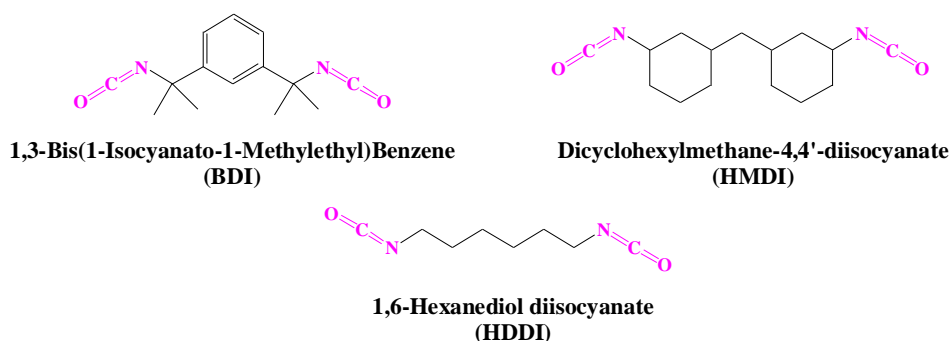


Figure 1. 10 : Exemples de structures de réactifs utilisés pour la synthèse de monomères thio-uréthanes.

On conclut que malgré les efforts de recherche, peu de ces matériaux sont commercialisés. Beaucoup sont encore au stade expérimental. Jusqu'à présent les monomères les plus reconnus dans la fabrication des composites dentaires sont le Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA PMMA, TEGDMA et le silorane.

II.2.2.2. La polymérisation des résines composites

La polymérisation de la résine composite intervient lorsque les molécules de monomère se transforment en un réseau polymère réticulé, entraînant un empilement rapproché des molécules et, par conséquent, une contraction de la résine composite [33]. Généralement, le taux de conversion des monomères en polymères est de l'ordre de 60 à 70 %. Il reste toujours des monomères résiduels, qui n'ont pas été activés et qui peuvent être libérés [34].

Il existe divers types de systèmes d'initiation et de méthodes d'activation permettant de générer un radical libre qui déclenche le processus de polymérisation. Ils ont un impact significatif sur la cinétique de la polymérisation et la structure du polymère, affectant ainsi diverses propriétés des composites [35]. Suivant le mode de polymérisation, deux catégories de composites existent: les composites chémo-polymérisables et les composites photo-polymérisables.

▪ Les composites chémo-polymérisables :

Dans ces composites la génération des radicaux libre qui déclenche le processus de polymérisation de la matrice chémo-polymérisable se fait par voie chimique. Ces composites se présentent sous forme de deux pâtes, l'une contenant l'initiateur (amorçeur) et l'autre l'activateur(co-amorçeur). Les principaux activateurs sont les amines (DMPT, para-aminoacétate de méthyle et ses dérivés), l'acide para-toluène-sulfonique, les thiourées substituées et l'acide ascorbique. Les principaux initiateurs sont les peroxydes (peroxyde de benzoyle, peroxyde de cumène, tributylhydroperoxyde).

▪ Les composites photo-polymérisables :

Par contre, la génération des radicaux libre dans la matrice photopolymérisable se fait par voie photochimique. Dans ce cas les photos lumineuses sont utilisées comme activateur, tandis que l'initiateur est un photosensibilisateur à laquelle on ajoute une amine tertiaire pour accélérer la réaction.

Lorsque les deux techniques sont examinées en comparaison, les composites à matrice photopolymérisable apparaissent sous la forme d'une pâte applicable directement. Le fait qu'il n'y ait pas de malaxage empêche l'incorporation de bulles d'air dans la pâte. Quant aux composites chémpolymérisables, le praticien les mélange au moment de leur mise en œuvre. Le mélange à ce stade entraîne l'inclusion de bulles d'air qui nuisent à la fois à l'esthétique et à la résistance du matériau (Figure 1. 11) [36].

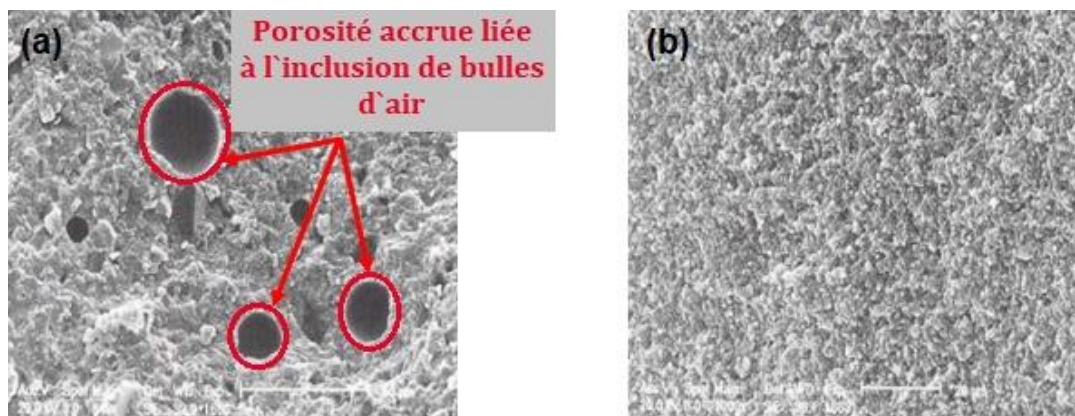


Figure 1. 11 : Images SEM (a) d'un échantillon chémpolymérisable, (b) d'un échantillon photopolymérisable [37].

II.2.2.2.1. Constitution de formulation photopolymérisable

L'élaboration d'une formulation photopolymérisable consiste en la mise en œuvre de trois constituants de base, à savoir [38] :

- Un oligomère possédant au moins deux fonctions polymérisables. Celui-ci forme le réseau tridimensionnel après le processus de photoréticulation.
- Un monomère, ayant une ou plusieurs fonctions réactives, qui contribue à ajuster la viscosité de la résine tout en participant aux réactions de pontage, ce qui en fait une partie intégrante du réseau.
- Un photo-initiateur qui, sous l'influence de la lumière, libère des espèces réactives vers le groupe fonctionnel du monomère.

➤ Les amorceurs couramment utilisés pour la photopolymérisation

Dans les polymérisations photo-induites, le choix de l'amorceur s'avère déterminant puisqu'il influe directement sur la vitesse de polymérisation et donc sur la photosensibilité de la résine. L'amorceur idéal pour une formulation dentaire devra satisfaire aux critères suivants :

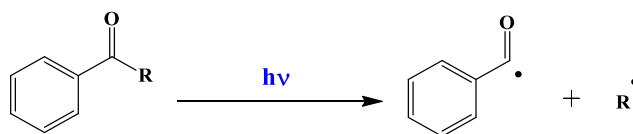
- Une absorption aussi élevée que possible dans le domaine d'émission de la source lumineuse;
- Une durée de vie des états excités très courte (<10ns) pour éviter leur désactivation par l'O₂;
- Un rendement quantique de production de radicaux libres aussi grand que possible;
- Une grande réactivité des radicaux ainsi formés envers le monomère.

Les photoamorceurs peuvent être classés selon leur mode de photolyse :

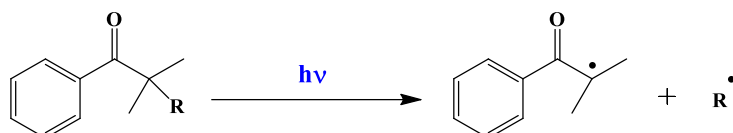
- Par coupure homolytique de liaison C-C.
- Par arrachement d'hydrogène d'un donneur d'hydrogène.

Les composés qui subissent une coupure homolytique par le rayonnement UV sont des photoamorceurs de type I, Cette classe regroupe les composés aromatiques carbonylés. Deux types de coupure peuvent avoir lieu [39]:

❖ Coupure au niveau du carbonyle (type Norrish I) :



❖ Coupure en α du carbonyle :



Le TPO (oxyde de diphenyl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine) et le BAPO (oxyde de phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine)) sont les premiers photo-initiateurs de type I utilisés dans les formulations dentaires sont irradié par le rayonnement UV afin de génère des radicaux libres. La polymérisation par le rayonnement UV présente des inconvénients notables, tel que l'endommagement des muqueuses, irritation des yeux de patients...

Par contre les composés telles que la camphoroquinone et la phénanthrénoquinone sont des photoamorceurs de type II, car elles ne subissent pas de fragmentation lorsqu'elles sont excitées par irradiation UV. L'avantage de ces deux photoamorceurs c'est qu'ils absorbent aussi dans le visible sans aucun risque de rayonnement sur les patients (Figure 1. 12).

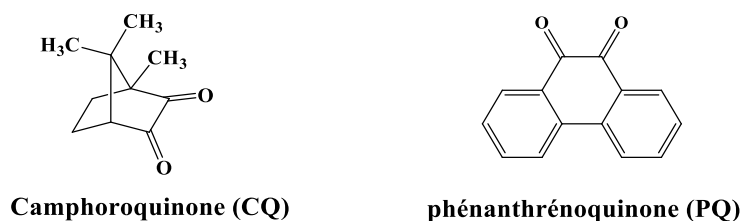


Figure 1. 12 : Exemples de photoamorçeurs radicalaires de type II.

Ces composés génèrent des radicaux amorçeurs par arrachement d'hydrogène ou d'électron et de proton d'une molécule donneur d'hydrogène avec formation d'un radical cétyle et du radical alkyle. L'amorçage de la polymérisation se fait en général par le radical alkyle, alors que le radical cétyle se recombine en général avec un autre radical cétyle pour former un pinacol [40]. La figure 1. 13, présente le mécanisme de décomposition de la camphoroquinone en présence d'une amine tertiaire [41]:

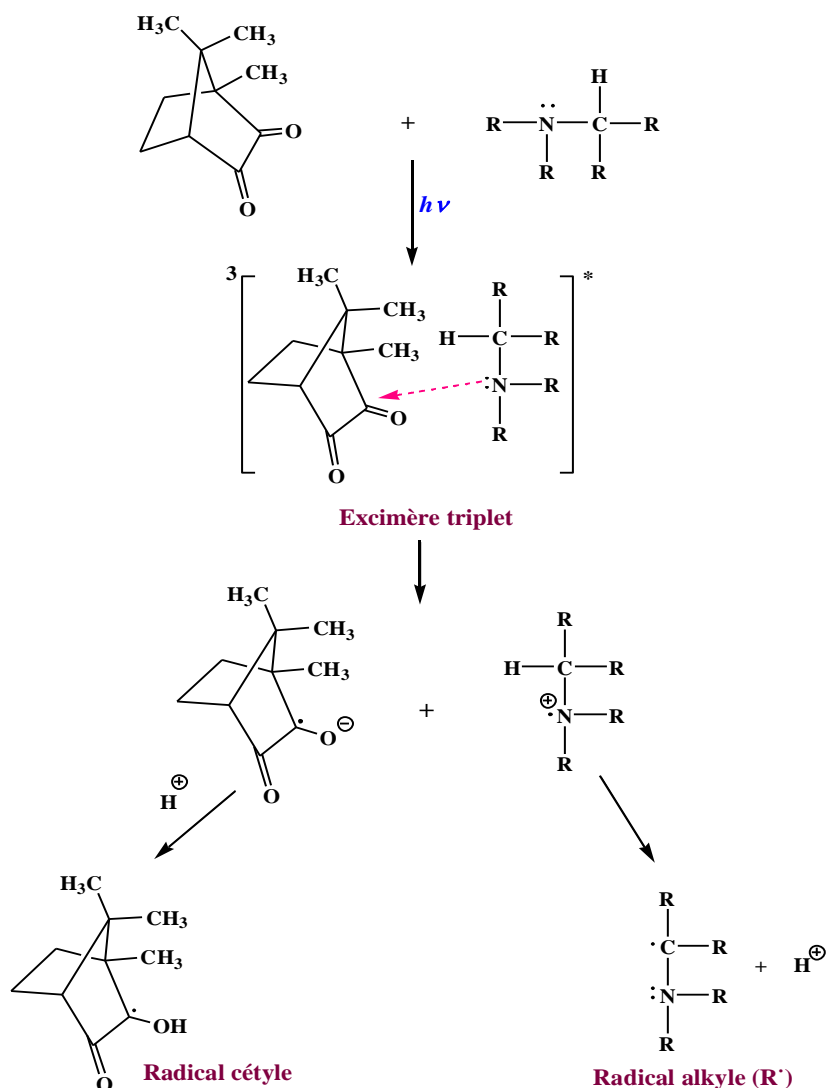


Figure 1. 13 : Mécanisme de décomposition de la camphoroquinone en présence d'une amine tertiaire.

Les deux photoamorceurs (CQ) et (PQ) sont couramment utilisés dans les formulations de résines dentaires, car ils ont la particularité d'absorber dans le visible. En particulier la (CQ) reconnu comme le plus performant pour ce type de formulation [42].

Les systèmes photoamorçants CQ/amine ont été énormément étudiés, seuls ou en présence des photoamorceurs, telle que le Lucirin TPO, le PPD..., afin d'obtenir des polymères hautement réticulés présentant de meilleures propriétés mécaniques et de résistance à l'usure. Une étude récente a utilisé l'initiateur 1-phényl-1,2-propanedione (PPD). La plage d'absorption de la lumière se situe entre 300 et 480nm, avec un pic à 410 nm. Contrairement aux deux radicaux carbonyles de la CQ, les radicaux libres de la PPD ne se recombinent pas, ce qui prolonge son action par rapport à la CQ. Il a été constaté une amélioration significative de la profondeur de polymérisation lorsque la CQ et le PPD étaient combinés dans des rapports de 1:1 et 1:4 [43]. Selon les rapports, les propriétés mécaniques et le degré de conversion se sont améliorés avec le PPD par rapport à la CQ [44]. La structure moléculaire des photoamorceurs utilisés dans le domaine visible est illustrée à la figure 1.14.

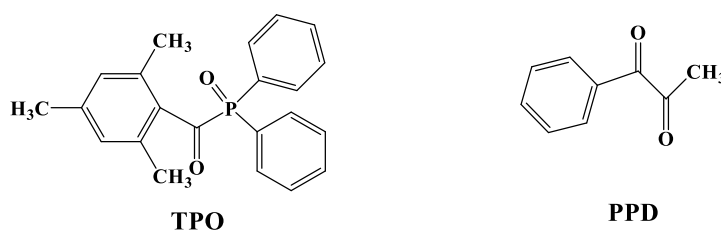


Figure 1. 14 : Structure chimique de quelques exemples de photoamorceurs.

➤ Co-initiateurs

En tant que co-initiateurs ou accélérateurs, les amines sont destinées à accélérer la polymérisation via le transfert de protons et d'électrons par l'intermédiaire de radicaux initiateurs. Le N, N-diméthyl-p-toluidine (DMPT) est l'un des co-initiateurs les plus couramment utilisés (Figure 1. 15), mais il est considéré comme toxique en raison de sa masse moléculaire relativement faible [36]. Par ailleurs, le 4-EDMAB (éthyl-4-(diméthylamino) benzoate) a également été utilisé comme co-initiateur car il donne de l'hydrogène, mais il est considéré comme cytotoxique car il s'agit d'une amine aromatique qui ne peut pas être polymérisée avec des monomères [37]. En revanche, le 2-(N,Ndiméthylamino)méthacrylate d'éthyle (DMAEMA) possède un groupe méthacrylate qui l'aide à polymériser avec les monomères et présente donc l'avantage de ne pas être lessivé et d'avoir une meilleure biocompatibilité.

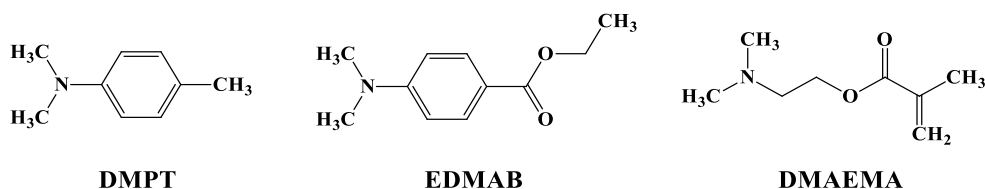


Figure 1. 15 : Structure chimique de quelques exemples de co-amorceurs.

Les caractéristiques générales des initiateurs et co-initiateurs couramment utilisés sont indiquées dans le tableau 1. 4.

Type	Poids moléculaire	Indice de réfraction	Densité (g/cm ³)	Absorbance (nm)	
				Intervalle	Pic
CQ	166	-	0.97	360-510	468
TPO	348	1.48	1.12	230-430	385
PPD	148	1.53	1.1	300-480	410
DMAEMA	157	1.44	0.93	-	
DMPT	135	1.54	0.94	-	
EDMAB	193	1.53	1.06	-	

Tableau 1. 4 : Les caractéristiques générales des initiateurs et co-initiateurs couramment utilisés pour la photopolymérisation.

Quant aux sources lumineuses utilisées en dentisterie pour durcir le matériau d'obturation, elles émettent principalement dans le domaine visible (lumière bleue) [45]. Il existe deux types principaux de sources lumineuses :

- Les lampes halogènes munies d'un filtre empêchant le rayonnement infrarouge et permettant une irradiation entre 400 et 500 nm.
- Les lampes à diodes électroluminescentes (LED), dont la longueur d'onde d'émission monochromatique est spécifiquement centrée sur la bande d'absorption du photo-initiateur.

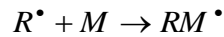
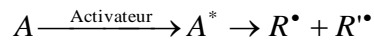
▪ Mécanisme de photopolymérisation

D'une manière générale, le mécanisme de photopolymérisation radicalaire des monomères méthacrylate est effectué selon trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison [46].

• Amorçage :

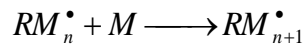
Lors de la phase d'amorçage, une réaction entre un photosensibilisateur excité et un photo-initiateur se produit pour former un radical libre (R^{*}). Une espèce chimique à laquelle il manque

un électron sur sa couche électronique externe, ce qui la rend instable et réactive. Une fois formé, le radical se lie à un monomère (M), libérant un site actif à l'extrémité de la chaîne (RM[•]).



- **Propagation :**

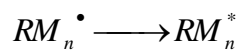
Quant à l'étape de propagation, elle consiste à faire réagir ce système radical-monomère actif (RM[•]) avec un autre monomère. Une liaison covalente se forme alors au niveau des deux molécules, permettant la création d'un nouveau site actif sur le monomère attaché. Ce processus est donc auto-entretenu.



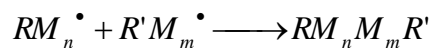
- **Terminaison :**

Le processus de terminaison se produit soit par le piégeage des centres actifs, soit par la recombinaison de deux chaînes de polymères en expansion [47]. Le processus de polymérisation se termine lorsque les monomères cessent d'être proches les uns des autres pour réagir. En conséquence, la viscosité du composite a un impact sur la vitesse de polymérisation. Plus la résine est fluide, plus les monomères sont mobiles et donc plus la polymérisation est rapide.

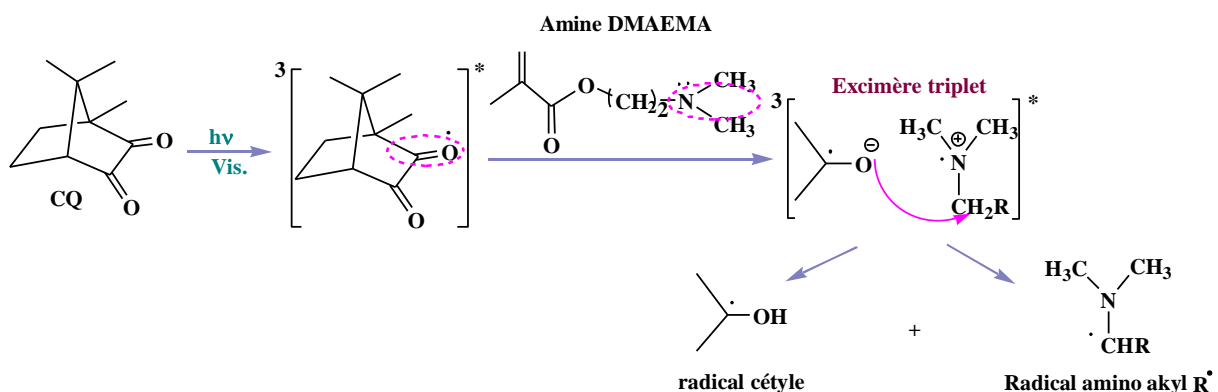
- Monomoléculaire :



- Bimoléculaire :



Les figures de 1. 16 à 1. 18, représentent les trois étapes de polymérisation d'une formulation Bis-GMA/TEGDMA amorcé par le système photoamorçant CQ/DMAEMA [48].



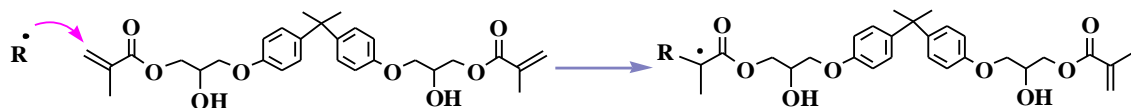


Figure 1.16 : Mécanisme de décomposition du CQ et formation du premier monomère radicalaire.

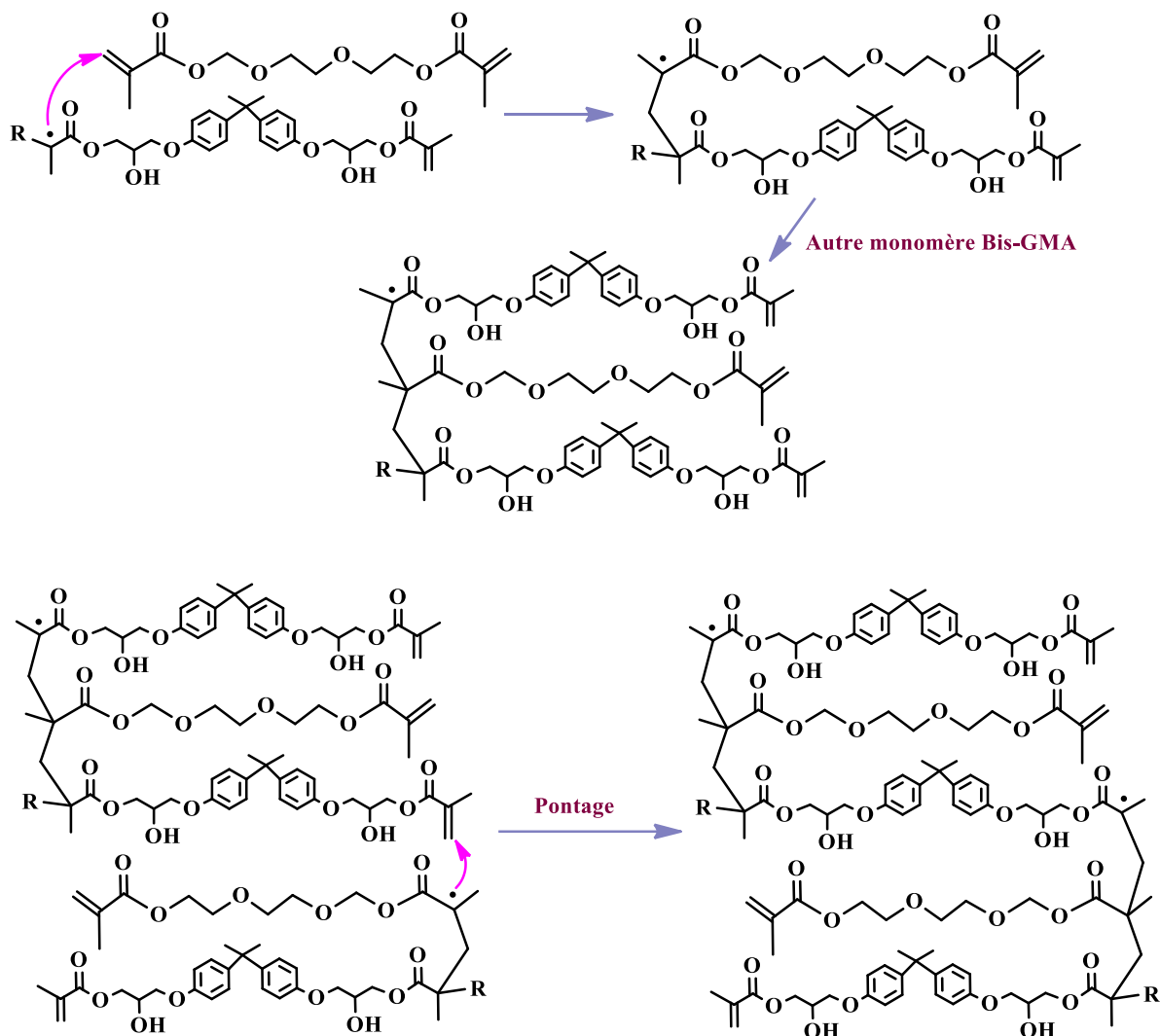


Figure 1.17 : Réactions impliquées dans l'étape de propagation.

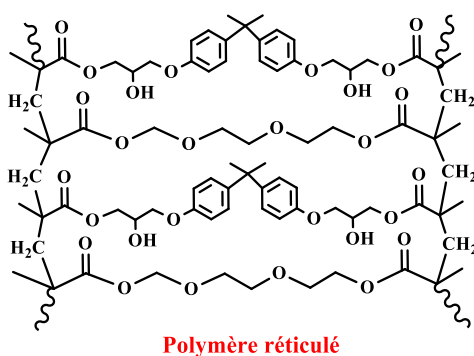


Figure 1.18 : Formation d'un réseau polymère réticulé.

Le matériau réticulé obtenu par cette formulation peut contenir des espèces réactives, qui sont figées à l'intérieur du réseau polymère [47].

II.2.2.2.2. Comportement cinétique

La cinétique de la polymérisation réticulaire des monomères de méthacrylate multifonctionnels se révèle extrêmement délicate. La photopolymérisation radicalaire se développe cinétiquement comme suit (Figure 1. 19) [49]:

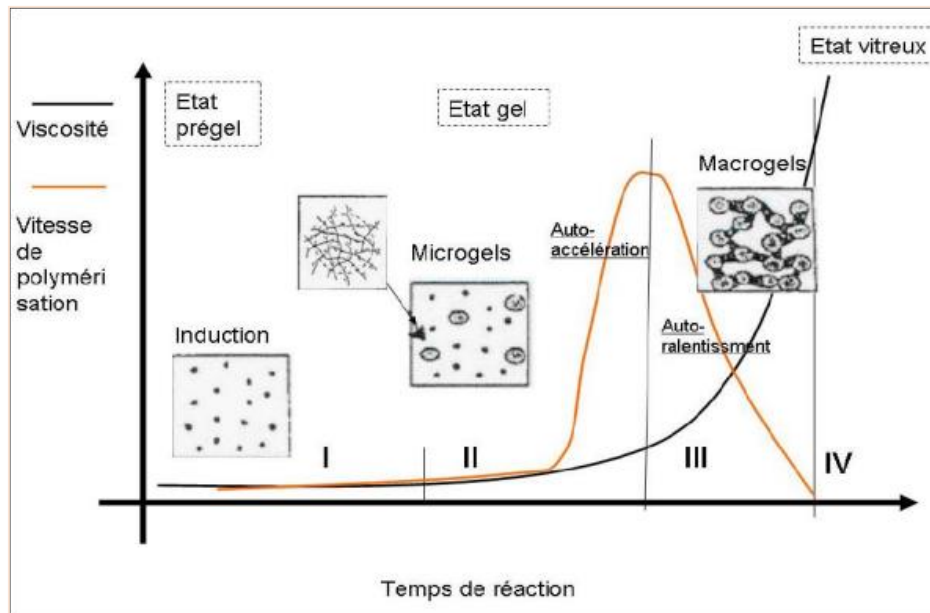


Figure 1. 19 : Photopolymérisation d'une résine à base de l'UDMA [50].

Le processus de polymérisation se développe très rapidement au cours des premières secondes d'irradiation. Cette étape est caractérisée par une augmentation très rapide et linéaire de la vitesse de polymérisation V_p en fonction du temps, ce qui correspond à de faibles valeurs de conversion. Cette situation initiale cinétiquement favorable ne dure que quelques secondes, en raison de l'augmentation de la viscosité résultant de la formation rapide d'un matériau fortement ponté. La viscosité accrue entraîne d'abord la suppression des réactions de terminaison, ce qui se traduit par un effet d'auto-accélération. Au fur et à mesure que le réseau de polymères se forme, des composants réactifs deviennent de plus en plus mobiles.

Lorsque l'auto-accélération a eu lieu, la vitesse de polymérisation diminue rapidement. Cette étape est marquée par l'apparition d'un phénomène d'autodécélération, où le processus entre dans un régime dont la cinétique est contrôlée par la diffusion des espèces réactives. Le début de cette étape correspond à la valeur maximale de V_p . Il est clair que lorsque la viscosité continue à augmenter, le coefficient de diffusion diminue radicalement et le système atteint

l'état de gel. A ce stade, la vitesse de polymérisation devient très faible, ce qui explique le taux élevé d'insaturation résiduelle obtenu en fin d'exposition.

Le système évolue, après gélification, vers un état vitreux qui provoque un blocage total des espèces réactives qui sont figées dans le réseau de polymères. Cette étape se traduit par l'arrêt progressif de la réaction.

II.2.2.3. La phase inorganique (charges)

Le fait de rajouter une charge à la matrice de résine permet de générer un matériau composite dont les propriétés mécaniques, et optiques s'améliorent. Il est donc possible de concevoir des résines composites répondant aux exigences souhaitées en choisissant correctement les particules de charge (à savoir le type de charge, la forme et la taille des particules, ainsi que leur quantité) (Figure 1. 20) [51, 52].

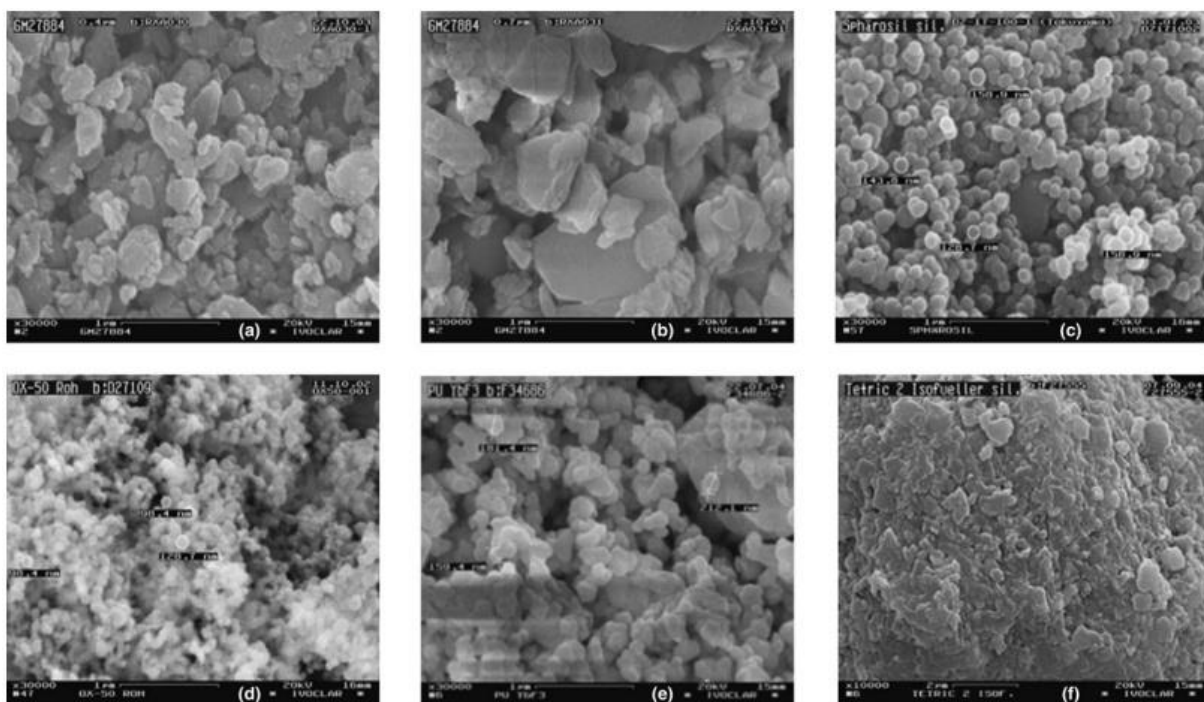


Figure 1. 20 : Images MEB de diverses charges utilisées dans les composites dentaires actuels : a : verre Ba-silicate (0,4 mm), b : verre Ba-silicate (0,7 mm), c : oxyde de Zr/Si-sphérique, d : silice pyrogène, e : trifluorure d'ytterbium, et f : charge prépolymère.

Les charges généralement utilisées peuvent être [3]:

- Minérales : telle que le quartz, les silicates d'alumine, les verres borosilicatés et le fluorure de baryum. Afin d'obtenir une radio-opacité au composite, quelques métaux lourds sont incorporés, comme le baryum, le zirconium et le strontium.
- Métalliques : comme l'étain, le titane et le niobium.
- Organiques : certains composites peuvent avoir une partie de leurs charges constituée par de la résine de base déjà polymérisée. D'autres ont leurs charges déjà enrobées par de la résine de base.

L'apport de charges présente quatre aspects essentiels destinés à valoriser les résines composites: une grande dureté, une inertie chimique, un indice de réfraction proche de celui des matrices de résine normalement utilisées, afin d'obtenir une translucidité similaire à celle de la dent (les verres et le quartz ayant un indice de réfraction proche de la résine~ 1,5), ainsi qu'une opacité contrôlée via l'adjonction par exemple de dioxydes de titane (TiO_2) et d'oxydes d'aluminium (Al_2O_3) [53].

À la base, les composites dentaires étaient constitués de particules de quartz ou de verre de taille relativement importante. Ces particules étaient d'excellents agents de renforcement, car leur taille leur permettait d'émousser les fissures et de les dévier. Toutefois, ces composites présentaient plusieurs inconvénients, notamment de mauvaises caractéristiques d'usure et la difficulté de produire et de maintenir des surfaces hautement polies [54].

Les chercheurs ont pu améliorer les qualités physiques et mécaniques des matériaux actuels grâce à la nanotechnologie et créer de nouveaux matériaux. Lorsque les matériaux de restauration contiennent des nanoparticules, les performances mécaniques sont améliorées et la force d'adhérence avec la dentine et les biomatériaux est renforcée. L'utilisation de nanocharges de silice aérosolisées d'une taille moyenne d'environ 40-50 nm, appelées à l'origine « microfillers », était sans doute plus compréhensible à l'époque. Les composites dits « microchargés » sont devenus très populaires en raison de leur capacité à produire et à maintenir un brillant élevé en bouche, et laissant la surface lisse après le polissage. L'usure des composites à microcharges est généralement supérieure à celle des forces abrasives, mais ils ont tendance à perdre du matériau plus rapidement que les composites conventionnels (à macrocharges) lorsqu'ils sont exposés à des forces occlusales élevées [55].

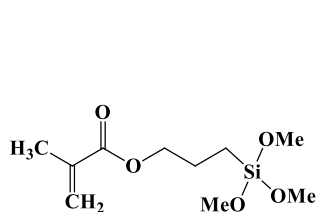
La tentative suivante d'amélioration des matériaux a consisté à adopter le concept de composite « hybride ». En couplant les charges renforçantes les plus grosses avec les nanoparticules les plus petites, les nanoparticules remplissent les espaces entre les grosses particules et maximisent

la charge et les propriétés, telles que la résistance à l'usure [54]. Les composites hybrides offrent la meilleure combinaison des avantages des composites à macrocharges et à microcharges.

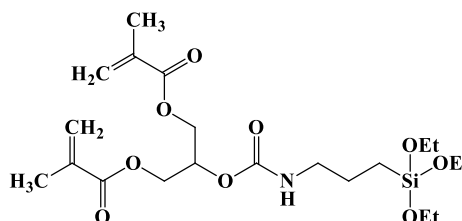
II.2.2.4. L'agent de couplage

En effet, aucun lien chimique n'existe entre les charges minérales et la résine de la matrice, après le durcissement de composite, si la surface du matériau de remplissage n'est pas traitée. Les particules se comporteraient alors comme des défauts, créant des sur contraintes locales en laissant des lacunes où l'eau pourrait s'infiltrer, réduisant ainsi les propriétés mécaniques du composite [36].

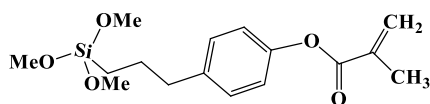
Le transfert des forces dans un composite s'effectue de la matrice vers les charges via leur interface commune. Plus cette interface est grande, le transfert de force est amélioré [56]. Il convient d'utiliser une molécule bi-fonctionnelle inorganique-organique pour assurer l'adhésion entre les phases organique et inorganique. Cette molécule est généralement un organosilane qui contient un groupement alcoxy capable de se lier à la surface de la charge, et un groupement méthacrylate qui va copolymériser avec les méthacrylates de la matrice organique (Figure 1. 21) [57-60]. Parmi les silanes couramment utilisés, le Methacryloyloxypropyltriméthoxysilane (3-MPS ou -MPTS) a été employé pour modifier la surface des particules de remplissage dans les composites à base de résine afin d'améliorer l'adhérence interfaciale [61].



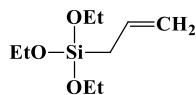
3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane
(3-MPS)



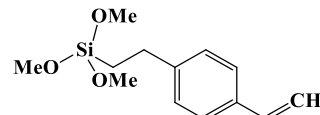
2-(((3-(triéthoxysilyl)propyl)carbamoyl)oxy)propane-
1,3-diyl bis(2-méthacrylate) (UDMS)



3-(3-méthoxy-4-méthacryloyloxyphényl)
propyltriméthoxysilane (*p*-MPS)



Allyltriéthoxysilane



Triméthoxy(*p*-vinylphényl)silane

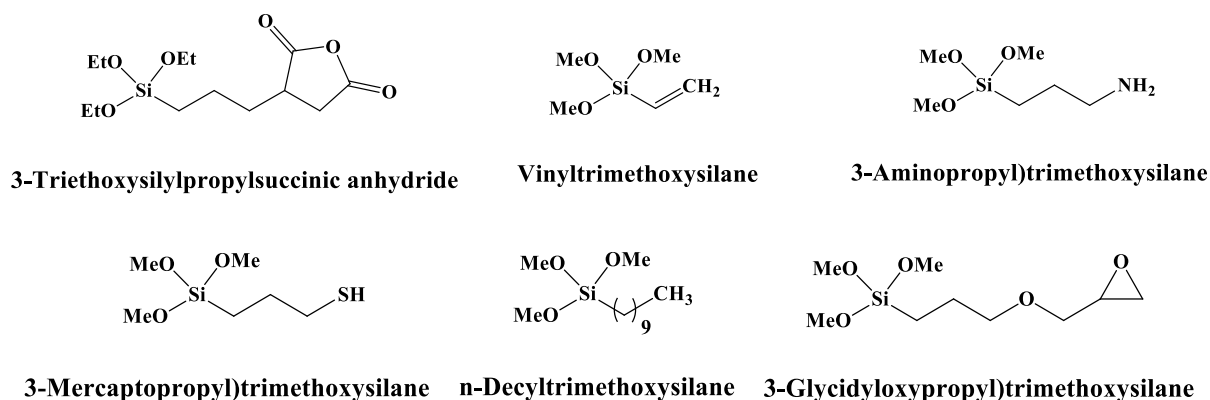


Figure 1. 21 : Quelques exemples de structures d'agents de couplage.

Le mécanisme de greffage consiste d'abord en l'hydrolyse des groupes alcoxy de l'alcoxyde de silicium. Ensuite, les produits de l'hydrolyse peuvent se condenser sur eux-mêmes et/ou s'adsorber par liaison hydrogène à la surface des particules. L'étape finale implique la condensation entre les molécules hydrolysées et les groupes silanols sur les particules. Il en résulte la formation d'une liaison covalente entre la structure inorganique et le groupe organique. Ainsi, la partie inorganique est ancrée dans le réseau organique, ce qui empêche sa libération (Figure 1. 22) [62].

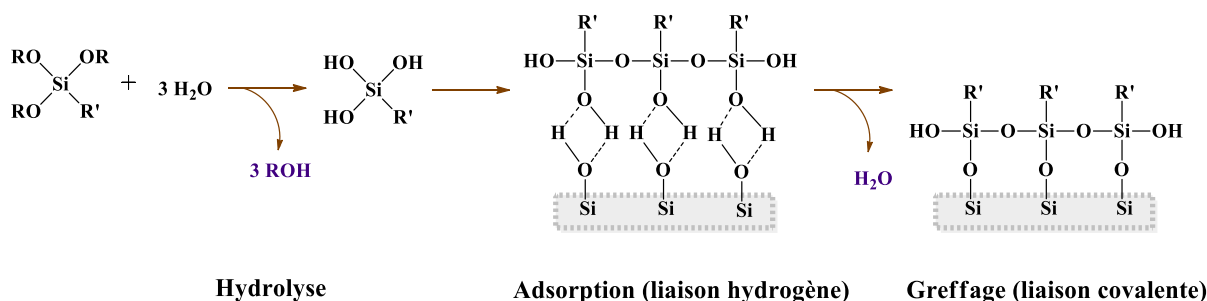


Figure 1. 22 : Mécanisme de greffage de la surface d'un matériau silicaté par un trialkoxysilane.

Cependant, l'utilisation de nanoparticules préparées ex situ pose plusieurs problèmes, notamment celui de la difficulté à obtenir leur compatibilité avec la matrice organique lors de la procédure de silanisation traditionnelle. Le procédé sol-gel permet de produire des verres nanométriques sans nécessiter de fusion [63]. Les nano-particules d'oxydes inorganiques sont dérivées de précurseurs hybrides de la formule $R-Si(OR')_3$, dans laquelle R' est un groupe d'alkoxydes et R est un groupe de méthacrylate [64]. Cette technique est réalisée dans un milieu aqueux en présence d'un catalyseur acide ou basique. Dans ce milieu, la réaction de sol-gel crée une quantité croissante de composés condensés de ce précurseur, formant une solution

visqueuse (aggregation d'oligomères ou de polymères hyperbranchés formant une solution colloïdale) puis un gel (polysiloxane à lequel sont attachés des groupes méthacrylate terminaux) (Figure 1. 23) [65].

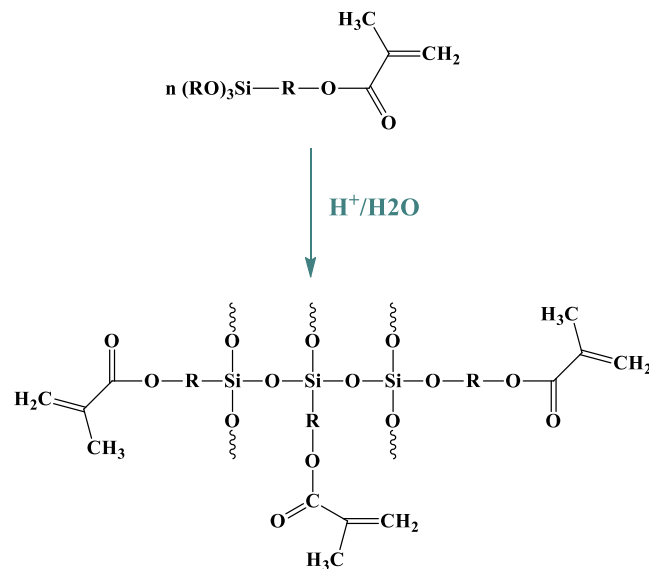


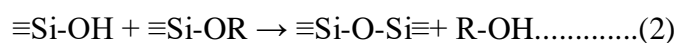
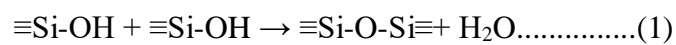
Figure 1. 23 : Processus de réaction de formation d'une nanostructure Si-O-Si à partir d'un alkoxy-silane par le procédé sol-gel.

La synthèse de ces matériaux par le procédé sol-gel nécessite deux étapes :

- Une première étape consiste à hydrolyser les groupes alkoxy du précurseur dans un milieu aqueux en présence d'un catalyseur acide ou basique pour former des groupes hydroxyles (Si-OH) :

$$\equiv\text{Si-OR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si-OH} + \text{ROH}$$

- Dans une deuxième étape, les silanols obtenus sont condensés en quantités croissantes par homocondensation (1) ou hétérocondensation (2).



En effet, l'utilisation de nanoparticules générées par le procédé sol-gel possède des propriétés significatives par rapport à celles issues des méthodes conventionnelles. Celles-ci se comportent plutôt comme un liquide que comme un solide, permettant ainsi un taux d'incorporation plus élevé dans les résines sans affecter la viscosité.

II.2.3. Classification

Plusieurs classifications ont été proposées à ce jour, les plus répandues sont classées selon la taille des particules et la viscosité de composite (Tableau 1. 5).

	Type	Caractéristiques	Réf
Taille des charges	Macrochargés/ Conventionnels (10 à 50 µm)	- Possèdent une résistance mécanique, mais difficile à polir et à conserver une correspondance de couleur favorable.	[66, 67]
	Microchargés (40-50 nm)	- Plus esthétique, mais avec un taux plus élevé de fractures et une perte importante de la morphologie en raison de l'usure.	[66, 67]
	Hybrides (10-50 µm et 10-50 nm)	- Ayant une plus faible rétraction, une meilleure performance de polissage et une meilleure esthétique.	[68]
	Hybrides modernes (0,5-1,0 µm et 10-50 nm)	- Offrent une variété de teintes différentes avec une opacité et une translucidité appropriées.	[69]
	Nanocharges (10-100 nm)	- L'augmentation du taux de charge et la réduction de la teneur en matrice de résine des composites nano-chargés permettent de réduire le retrait de polymérisation et d'assurer l'esthétique et la résistance.	[66, 70]
Viscosité	Fluides (faiblement visqueux)	- Une faible teneur en charges (entre 50 et 70 % en poids et moins de 50 % en volume) - Du fait de leur fluidité, ils s'étalent facilement et s'adaptent bien aux parois des cavités - Ils ont un retrait de polymérisation élevé (jusqu'à 5 % en volume) et des propriétés mécaniques réduites.	[36]
	Viscosité moyenne	- Le taux de charges est de l'ordre de 78% en poids; 60% en volume - Ils ont une viscosité adaptée à un grand nombre d'indications, tant antérieures que postérieures - L'opacité est ajustée en fonction de l'indication clinique.	
	Compactables (condensables)	- Ce type de composite a été abandonné progressivement en raison d'un taux d'échec élevé en utilisation clinique.	

Tableau 1. 5 : Classifications des matériaux composites dentaires.

III. Les propriétés des composites dentaires

Les matériaux composites peuvent contenir différents types de micro et nanoparticules telles que le verre, la silice, le titane et l'argent, ayant un impact sur le comportement du matériau, notamment les propriétés physico-chimiques, les propriétés thermiques, les propriétés mécanique du matériau composite, la radio-opacité, ainsi que les propriétés antibactériennes dont il peut être doté.

Ces propriétés varient en fonction de trois facteurs :

- La nature de la matrice de la résine
- La nature des charges, leur granulométrie et leur quantité
- L'interface entre ces deux phases, matrice/charge.

Les charges ont cependant une influence beaucoup plus importante sur les propriétés que les deux autres facteurs [71]. Comme il a été mentionné, l'incorporation des charges dans une résine, diminue la contraction volumique, rend le composé moins absorbant à l'eau et réduit la déformation sous contrainte. La présence de charges augmente, par ailleurs, les propriétés mécaniques telles que la dureté et le module d'élasticité [72, 73], la résistance à la fracture et à l'usure [74-76].

III.1. Propriétés physico-chimiques

III.1.1. Contraction de polymérisation

Le phénomène de contraction de la polymérisation des composites à base de méthacrylate fait partie des causes les plus importantes d'échec des restaurations directes en composite. Durant la polymérisation, les molécules de monomère sont converties en un réseau tridimensionnel réticulé, ce qui entraîne une contraction volumétrique. Cette contraction est généralement de l'ordre de 1,5 à 5 % pour les composites dentaires et elle est associée à des contraintes de retrait dans le composite et à l'interface dent-composite [77]. Une telle situation a des conséquences cliniques notables. La rétraction permet le développement d'un hiatus périphérique qui peut entraîner des douleurs post-opératoires, des décolorations et des caries secondaires (Figure 1. 24) [53].

La contraction varie en fonction du volume occupé par les charges, de la composition de la phase organique et du degré de conversion atteint lors de la polymérisation [78].

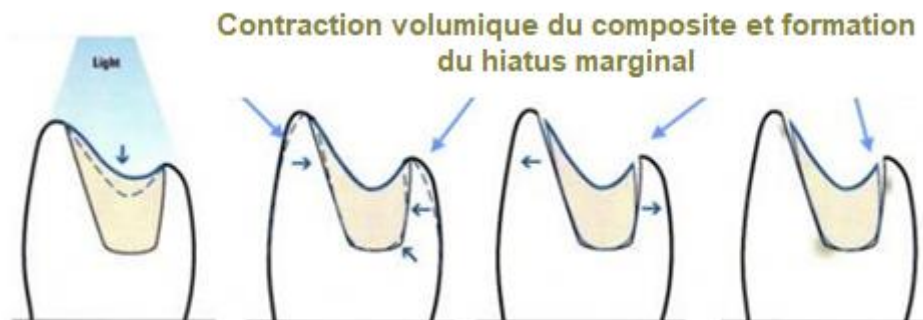


Figure 1. 24 : Contraction volumique des résines composite après photopolymérisation.

Étant donné que les molécules les plus utilisées aujourd'hui sont des dérivés de méthacrylate, qui offrent le meilleur compromis entre de bonnes propriétés mécaniques et une viscosité ainsi qu'une rétraction acceptable [79]. Des systèmes de monomères innovants (tels que les siloranes) pourraient aider à résoudre le problème de la contrainte de rétrécissement via une réaction photocatalytique d'ouverture de cycle. En raison de l'ouverture de cycle des groupements oxiranes, responsables des propriétés physiques et du faible rétrécissement, les composites à base de silorane ont présenté un rétrécissement de polymérisation inférieur à celui des composites à base de méthacrylate [80]. De plus, l'augmentation de la teneur en charges dans le composite, réduit la proportion de résine, ce qui conduit à l'abaissement de la contraction finale de matériau. Les charges inorganiques et les prépolymères n'interviennent pas dans la rétraction, seule la matrice organique qui intervient et plus précisément les monomères. Dans les composites hybrides à forte teneur en charges, le taux de retrait de polymérisation n'est pas nécessairement plus favorable, vu que l'augmentation rapide de la viscosité due à l'incorporation de charges doit être compensée par des diluants telle que le TEGDMA. Étant donné que le retrait est proportionnel au volume initial de matériau, la lacune se réduira autant que le volume de matériau polymérisé à la fois sera plus petit. Par conséquent, il est essentiel d'utiliser une technique de remplissage qui consiste à appliquer de petites quantités de composite (technique de stratification) [53].

III.1.2. Propriétés thermiques

Lors des changements de température en milieu buccal, il se produit des contraintes au niveau de l'interface dent/restauration. Le coefficient de dilatation thermique idéal devrait être d'environ 10 ppmK^{-1} puisque le coefficient de dilatation thermique de l'émail est de $11,4 \text{ ppmK}^{-1}$ et celui de la dentine de $8,3 \text{ ppmK}^{-1}$ [1].

De manière générale, l'aptitude à la rupture est influencée par les porosités induites par les monomères peu visqueux et les charges [81]. En raison de la différence des coefficients de dilatation thermique entre les charges et la matrice, des contraintes peuvent apparaître à leurs interfaces, ce qui permet aux fissures de se propager facilement et de réduire les propriétés mécaniques du matériau au moment de la rupture [82].

En effet, les résines possèdent un coefficient de dilatation thermique élevé, proche de 80 ppm/K, tandis que les charges ont un coefficient de dilatation thermique inférieur à 10 ppm/K. La diminution de la fraction organique en augmentant le taux de charges donne des coefficients de dilatation thermique compatible avec celui des tissus dentaires [1].

III.2. Propriétés radiographiques (Radio-opacité)

Les matériaux dentaires utilisés devraient être dotés d'une radio-opacité suffisante pour être détectés lorsqu'ils sont exposés au rayon X. Cette radio-opacité est déterminée à partir de la densité optique du film radiographique, afin de faciliter l'évaluation correcte des restaurations dans toutes les régions et la détection des caries secondaires, des défauts marginaux, du contour de la restauration, du contact avec les dents adjacentes, et des lacunes interfaciales [83].

Selon le type de matériau utilisé, le degré de radio-opacité requis pour une performance clinique optimale varie [84]. Beaucoup de chercheurs ont étudié la radio-opacité des matériaux de restauration dentaires, certains ont comparé cette opacité à celle de la dent humaine, émail et dentine, d'autres ils l'ont comparé à l'aluminium pur, comme référence [85-87].

En vertu du protocole de l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), la radio-opacité d'un matériau dentaire doit être interprétée en fonction de la valeur de la densité optique ou de la largeur équivalente de l'aluminium (millimètre), qui est mesurée à l'aide d'une courbe d'étalonnage de référence [88]. Il est recommandé que la radio-opacité des matériaux dentaires soit égale ou supérieure à celle de l'aluminium, qui a la même épaisseur. Les matériaux radiopaques sont obtenus en incorporant divers agents radiopacifiants, constitués de sels ou d'oxydes d'atomes de haute masse atomique (strontium, baryum et autres métaux lourds), dans la matrice polymère [4]. Par exemple, bien que la radiopacité du système Bis-GMA/TEGDMA avec 0 % d'agent radiopacifiant soit proche de celle de la dentine, elle reste significativement inférieure à celle de l'émail, quelle que soit la composition du monomère (Tableau 1. 6).

Radiopacité de Bis-GMA/TEGDMA	(25% /75%)	(50% /50%)	(75% /25%)
	1mm Al	1,1 mmAl	1,06 mm Al
Radiopacité de la dentine	1 mm Al		
Radiopacité de l'émail	2 mm Al		

Tableau 1. 6 : Valeurs RA (mm Al) pour le système : (Bis-GMA/TEGDMA), la dentine et l'émail.

III.3. Propriétés mécaniques

III.3.1. Résistance à la flexion

Les propriétés mécaniques d'un matériau sont définies par le comportement d'un échantillon de matériau lorsqu'il est soumis à une charge (force) qui génère des contraintes en son sein. La résistance d'un matériau à une charge est déterminée par la direction de la charge. La résistance à la flexion peut être représentée comme l'action d'une force perpendiculaire à un corps, entraînant sa « flexion » [89].

La résistance à la flexion est l'une des propriétés mécaniques décrites dans la norme ISO 4049 pour mesurer la résistance à la rupture de la résine composite, et elle est relativement simple à mettre en œuvre [90]. Pour les restaurations des dents postérieures, par exemple, il est nécessaire d'utiliser un composite ayant une résistance à la flexion élevée pour supporter les forces de mastication. En effet, plus la résistance à la flexion est élevée, plus le risque de fracture cohésive de l'obturation et de fracture des bords est limité.

La résistance à la flexion des composites à base de résine dépend en grande partie de la phase organique précisément des monomères utilisés [91]. Une étude a analysé les composites avec différents rapports Bis-GMA : TEGDMA, les rapports les plus élevés entraînant une meilleure résistance à la flexion (FS) [92]. Dans une autre étude, l'augmentation de la teneur en monomère dans les composites Bis-GMA : TEGDMA ne pouvait pas affecter la FS [93]. En comparaison avec les résines à base de Bis-GMA : TEGDMA, les résines contenant 50:50 ou 30:70 % en poids de Bis-GMA et Bis-EMA ont montré des valeurs significativement plus faibles en termes de module d'élasticité [94]. Il a été constaté qu'un équilibre entre une conversion accrue et une FS élevée était atteint avec une matrice résineuse contenant jusqu'à 50 % de Bis-GMA combiné avec du TEGDMA, ou du TEGDMA/Bis-EMA comme co-monomères à des ratios égaux. Une fois que le Bis-EMA a complètement remplacé le TEGDMA, le FS du composite a été affecté négativement [95].

La majorité des composites commerciaux actuels satisfont à la résistance à la flexion requise (≥ 80 MPa) pour les résines de remplissage direct photopolymérisables, conformément à la norme ISO 4049 [90].

III.3.2. Module de flexion (Module d'Young)

Le module d'élasticité est un indicateur de la rigidité d'un matériau. Il caractérise le matériau soumis à une contrainte et détermine sa rigidité en mesurant les forces pour lesquelles le matériau se déforme de manière réversible, puis irréversible. Plus le module d'élasticité est élevé, plus le matériau est rigide et moins il se déforme sous l'effet d'une contrainte [34].

Lorsque le matériau est soumis à la force directe de la mastication, un module d'Young correspondant à celui de la dent, et plus particulièrement à celui de la dentine, est intéressant. Si le module d'Young du matériau est trop faible, le matériau va se déformer, exerçant une contrainte sur les parois de la cavité et risquant de fracturer la dent. Les forces occlusales in vivo semblent suffisantes pour provoquer la fracture de fines couches d'émail, en particulier dans les zones périphériques. Cette fracture est plus fréquente avec les composites postérieurs microchargés et à petites particules [34].

Le module d'élasticité présente des différences significatives entre les différentes catégories de matériaux, ainsi qu'entre les composites d'une même catégorie. Les valeurs les plus élevées sont enregistrées avec les composites hybrides universels fortement chargés. Le module d'élasticité des composites microfins et fluides est inférieur à la moitié de celui des composites hybrides universels et de certains composites condensables [1]. Aucun composite n'atteint le module d'élasticité de l'émail (82,5 GPa) ou de la dentine (18,5 GPa), à l'exception d'un composite hybride de viscosité moyenne dont le module d'élasticité s'approche de celui de la dentine [34].

III.3.3. Dureté

Quant à la dureté, elle révèle la difficulté de finition et de polissage d'une restauration et donne une indication sur la résistance du matériau à l'abrasion. Si la dureté d'un composite est influencée par sa phase organique, elle est fortement corrélée à son taux de charge. En effet, la dureté d'un matériau est d'autant plus élevée qu'il est chargé, et les matériaux très durs sont difficiles à polir [96]. Il s'avère possible d'augmenter la dureté d'une restauration de 2 à 4 % en procédant à une polymérisation supplémentaire après l'ajustement occlusal et la finition [97].

Les composites ont une dureté Vickers extrêmement variable d'un matériau à l'autre. Ceux qui sont fluides et microfins sont les moins durs. Les valeurs les plus élevées sont enregistrées pour

les microhybrides universels et les nanohybrides. La dureté de l'émail est nettement supérieure à celle de tous les matériaux composites.

Du point de vue de leurs propriétés mécaniques, les nanocomposites peuvent présenter certains inconvénients, notamment une dureté et une résistance aux chocs réduites, du fait que le lien entre la formulation et la relation structure-propriété n'est pas suffisamment compris et qu'il est difficile de contrôler la dispersion des particules. Le tableau 1. 7 présente les propriétés mécaniques de chaque catégorie de composites ainsi que celles du Bulk Fill actuellement commercialisé [36].

Type de composite	Taux de charge (% massique)	Retrait volumique (%)	Résistance de flexion (MPa)	Module de flexion (GPa)	Dureté (VHN)
Microchargés	40-56	3.0-8.1	60-120	3-7	20-50
Microhybrides	76-81	2.3-3.0	100-170	8-10	32-111
Microhybrides fluides	60-68	3.0-4.5	90-120	5-8	12-55
Nanohybrides	70-86	1.6-2.2	80-170	4.5-7	35-120
Nanohybrides fluides	55-65	1.9-2.5	70-120	4-6	28.
Bulk Fill	77-86	1.6-2.0	115-185	4-12.9	88-142
Bulk Fill fluide	65-75	2.5-4.1	110-141	2.8-9.3	40-100
Email	-	-	8-35	84.1-90.6	240-440
Dentine	-	-	30-65	10.3-18.1	50-87

Tableau 1. 7 : Données sur les propriétés mécaniques de divers composites.

III.4. Propriétés biologiques

III.4.1. Propriétés antibactériennes

Les composites à base de résine sont confrontés à plusieurs défis, malgré les tentatives déjà faites pour améliorer la durabilité clinique des restaurations, prévenir la dégradation hydrolytique, et empêcher les attaques bactériennes. Toutes ces difficultés ont un impact sur la capacité globale du matériau à conserver ses propriétés fonctionnelles et esthétiques à long terme [98, 99].

Les restaurations en composite sont affectées par un environnement buccal dynamique et complexe, comprenant un microbiome déséquilibré, des contraintes mécaniques, des

températures fluctuantes et une exposition aux produits chimiques [100]. Ces facteurs peuvent entraîner des microfissures, l'usure et la dégradation de la matrice de résine, compromettant ainsi la longévité des restaurations [101]. Dans ce contexte, la résine dentaire s'enrichit de monomères actifs permettant de tuer les bactéries ou d'inhiber leur développement sur la surface de la restauration dentaire afin de lui conférer des propriétés antibactériennes [102].

Il a été prouvé que les nanoparticules inorganiques principalement composées de métaux et d'oxydes métalliques sont puissantes lorsqu'elles sont utilisées comme charges dans les nanocomposites dentaires [103]. Par ailleurs, la formation de colonies entre l'émail et les restaurations dentaires par des micro-organismes pathogènes tels que *Streptococcus mutans* est une des menaces majeures de la perte de dents.

Ainsi, les monomères d'ammonium quaternaire sont souvent incorporés dans la matrice de résine pour modifier la surface antibactérienne des matériaux de restauration. De nouveaux monomères d'ammonium quaternaire polymérisables ont été synthétisés et copolymérisés avec les méthacrylates de la résine dentaire pour offrir une activité antibactérienne durable et non libérable [104]. Ces monomères, tels que le bromure de méthacryloyloxydodécylpyridinium (MDPB), détruisent les membranes bactériennes au contact, réduisant effectivement la colonisation bactérienne [105]. D'autres monomères antibactériens sont le polyéthylèneimine d'ammonium quaternaire (QPEI), qui a été ajouté aux composites afin de fournir une grande surface pour un fort effet antibactérien [106], ainsi que le chlorure de méthacryloxyéthylecétildiméthyl ammonium (DMAE-CB) [107] et le diméthacrylate d'ammonium quaternaire (QADM) [108]. Toutefois, les preuves cliniques concernant leur meilleure performance dans la prévention des caries secondaires restent manquantes.

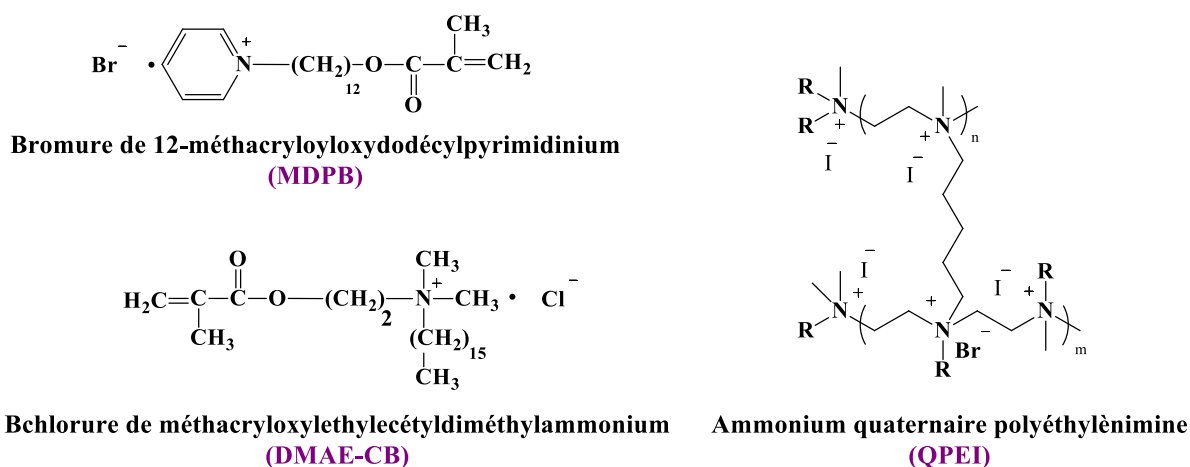


Figure 1. 25 : Quelques exemples des agents antibactériens utilisés dans les formulations dentaires.

L'ammonium quaternaire a pour formule chimique générale un groupe antibactérien chargé positivement d'un côté et une double liaison de l'autre. Ajoutée à une résine, sa double liaison peut s'agréger à la matrice résineuse en formant des liaisons réticulées, de sorte qu'elle s'immobilise dans la résine. Le mécanisme antibactérien est décrit comme une « inhibition de contact ». Lorsque la charge positive de l'amine quaternaire (N^+) entre en contact avec les parois cellulaires bactériennes, elle peut perturber les membranes cellulaires bactériennes chargées négativement, ce qui entraîne l'explosion de la bactérie sous l'effet de la pression osmotique (Figure 1. 26) [104].

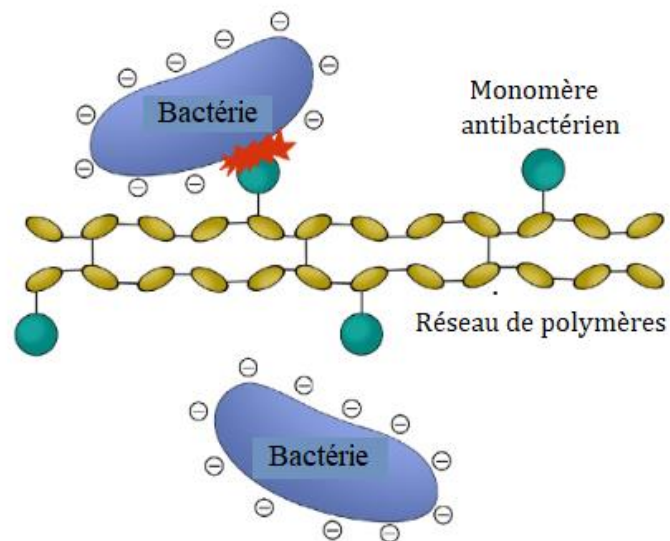


Figure 1. 26 : Processus de lutte antibactérienne des QAMs.

Des études récentes ont été menées sur les agents antibactériens, notamment le fluorure, et la chlorhexidine, etc.[109]. Cependant, à mesure que les agents antimicrobiens sont libérés, l'effet antibactérien diminue progressivement et des porosités apparaissent dans le composite, ce qui a une incidence négative sur les propriétés mécaniques du composite. En vue d'éviter les problèmes posés par les matériaux dentaires antimicrobiens libérant des ions métalliques, des alternatives sont intensivement recherchées. Il s'agit notamment des nanocomposites dentaires contenant une combinaison de monomères antimicrobiens et de phosphates de calcium, etc. [110].

III.4.2. Propriétés reminéralisantes

Pour surmonter la déminéralisation des dents qui résulte de la perte de certains éléments minéraux constitutifs (calcium, phosphore) des tissus minéralisés par dissolution acide et menant aux caries secondaires, des nanoparticules de phosphate de calcium amorphe (NACP) et des nanoparticules de phosphate dicalcique anhydre (DCPA) ont été ajoutées aux composites. Les ions de phosphate de calcium ajoutés et libérés peuvent contribuer à la reminéralisation de

la dentine environnante et à l'inhibition des caries secondaires [111]. Ces composites thérapeutiques contenant des ions calcium et phosphate se sont révélés efficaces pour reminéraliser l'émail et les lésions dentinaires in vitro [112].

De telles études stimulent la recherche des agents nanométriques qui favorisent la réparation/régénération de l'émail [113]. Krishnan et al. [114] ont abordé le problème de la détérioration de l'émail associée au traitement orthodontique. Ils ont synthétisé des nano-HAp substitués par du strontium en utilisant une méthode de co-précipitation. Une amélioration statistiquement significative de la microdureté a été observée. L'hydroxyapatite (HA), forme minérale naturelle de calcium apatite, est un agent bioactif et biocompatible qui renforce la résistance des composites [115]. Toutefois, les résines composites entièrement chargées en nano-hydroxyapatite se sont révélées inefficaces pour une application pratique, en raison de leur haute solubilité dans l'eau et de leurs propriétés mécaniques insuffisantes. Pour éviter cela, la combinaison d'hydroxyapatite micro- et nano-particules a permis d'augmenter leur quantité totale chargée et leurs propriétés mécaniques [116]. Reis et al. [117] ont produit des nanoclusters de silice hydroxyapatite par co-sintering de nanoparticules de Si-HAp, révélant d'excellentes propriétés mécaniques et un potentiel de reminéralisation.

IV. Comportement in-vivo des restaurations en résine composite

Le comportement du biomatériau dentaire a besoin d'être relativement proche de celui de l'émail et de la dentine [118]. En effet, les composites n'ont pas encore atteint le module d'élasticité et la dureté de l'émail. Les fabricants de matériaux composites tentent de se rapprocher des propriétés de la dentine, mais n'y parviennent toujours pas. Ils ne garantissent que des modules d'élasticité compris entre 10 et 12 GPa selon les conditions d'essai qu'ils ont définies [119].

Selon des évaluations in vitro et in vivo, les résines composites dentaires présentent une plus grande tendance à la formation de biofilm à leur surface que d'autres matériaux de restauration. Les principaux constituants bactériens de la plaque dentaire humaine sont les espèces Gram-positives *Streptococcus mutans*, *Actinomyces naeslundii* et *Lactobacillus casei*, présentes dans l'environnement oral humain [120]. Par ailleurs, Les biofilms oraux dégradent les composites par la production d'acides et d'enzymes provenant de l'alimentation, entraînant une hydrolyse de la matrice et la formation de caries secondaires, principale cause d'échec des restaurations en composites [121].

Il est bien connu que les caries dentaires sont des maladies microbiologiques chroniques qui se traduisent par la destruction locale des tissus durs sensibles de la dent par des bactéries

fermentescibles qui libèrent des hydrates de carbone, ce qui entraîne la dissolution de la structure minérale de la dent [122].

La progression des caries est toutefois favorisée par une série de facteurs tels qu'un débit et une composition salivaires insuffisants, une exposition insuffisante au fluor, un nombre élevé de bactéries cariogènes, la récession gingivale, des composants immunologiques, des facteurs génétiques, la demande de soins de santé particuliers et le mode de vie personnel (mauvaise hygiène bucco-dentaire, alimentation malsaine comme la consommation d'hydrates de carbone raffinés et d'aliments à base de sucre) affectent la santé oro-faciale [123].

La combinaison de ces comportements, associée à la formation d'un espace entre la restauration et l'émail dentaire due à la contraction du polymère des composites et à la sollicitation mécanique et thermique du milieu oral, favorise l'installation de la plaque bactérienne. Cela conduit à une carie secondaire et à l'échec de la restauration en composite dentaire [124].

IV.1. Causes des échecs cliniques

Le remplacement clinique des composites dentaires est principalement lié à la carie secondaire, puis à la fracture. La première raison serait liée au retrait de polymérisation et à la contrainte de retrait créée sur la liaison interfaciale, ainsi qu'à la durabilité de cette liaison, et à la qualité de la mise en place de la restauration. Le second est dû aux limites des propriétés mécaniques des matériaux, ainsi qu'à des questions liées à la conception de la cavité, à la quantité et à la qualité de la structure de la dent de support, et à l'occlusion spécifique [125].

Les composites peuvent également se détériorer à cause de la fracture du matériau, de la fracture de la dent, de la coloration anormale et de l'usure excessive. Tout cela indique en partie ou en totalité des défauts liés au matériau ou à la technique d'application (Tableau 1. 8) [126].

Causes de l'échec clinique	Fréquence d'apparition
Caries secondaires	38-47%
Fracture du composite	20-24%
Fracture de la dent	4-13%
Décoloration	12-15%
Perte de forme	2-9%
Autres	6-8%

Tableau 1. 8 : Causes de l'échec clinique des restaurations dentaires.

Les caries dentaires secondaires apparaissent notamment en raison de l'activité des micro-organismes sur les surfaces gingivales. La mise au point d'une nouvelle classe de matériaux capables d'éliminer ou de réduire les acides bactériens est donc l'un des principaux centres d'intérêt de nombreux chercheurs du secteur de la dentisterie et de la science des biomatériaux [127].

IV.1.1. Les caries secondaires

Dans une récente enquête Delphi sur l'avenir de l'odontologie restauratrice au cours des 20 prochaines années, la « prévention des caries secondaires » a été identifiée comme étant de la plus haute importance [128].

En effet, la présence d'un matériau de restauration dans la cavité buccale rend cette interaction toujours plus compliquée. Celui-ci a le potentiel d'interagir sous l'effet de divers facteurs impliqués dans le processus de déminéralisation des caries. Quant aux caries secondaires/récurrentes, il s'agit de caries/lésions dentaires se produisant à la limite entre la restauration existante et les tissus dentaires, dont l'apparition reste la première cause d'échec clinique et de remplacement de la restauration [129].

La présence de micro-lacunes à l'interface composite-dent et la micro-fuite subséquente de bactéries, de leurs métabolites et d'autres composés provenant des fluides buccaux, ont longtemps été considérées comme étant la cause de la lésion de la paroi associée aux caries secondaires [130]. Les composites ont notamment pour défaut de subir une contraction volumétrique lors de la polymérisation, ce qui affecte grandement leurs capacités d'étanchéité. Une telle modification volumétrique peut affecter de manière significative l'adaptation de la restauration à la cavité dentaire, entraînant la formation de lacunes interfaciales locales et les micro-fuites qui s'ensuivent [131].

Des études ont montré que les composites accumulent plus de plaque à leur surface que les autres matériaux de restauration et l'émail intact. Cela a conduit à supposer que la susceptibilité des composites aux caries secondaires devait être attribuée à leur affinité bactérienne particulière [132, 133]. Yamamoto et al. [126] ont montré par MEB que *S. oralis* adhère aux particules de charges des composites par des fimbriae, ce qui suggère que les charges pourraient exercer une action importante sur l'adhésion bactérienne à la surface des composites. Outre les charges, la chimie de la résine composite est également un déterminant important de l'adhésion du biofilm [134, 135].

En principe, toute lésion de carie secondaire peut se composer de deux parties : celle de la lésion externe, qui se développe à partir de la surface extérieure de la dent près du bord de la restauration, et celle de la lésion de la paroi de la cavité, qui se développe le long de l'interface entre la dent et la restauration [136]. Auparavant, des chercheurs ont essayé d'étudier les aspects histopathologiques de la carie secondaire autour des restaurations en composite en provoquant des lésions carieuses artificielles *in vitro* et *in vivo*. Ils ont constaté que, par rapport aux lésions autour de l'amalgame, celles autour du composite présentaient beaucoup moins de lésions murales [137, 138], en particulier après avoir mordancé les parois de la cavité [139]. Cette constatation peut être considérée comme significative, étant donné que certaines de ces études remontent à près de 40 ans. Il existe malheureusement peu d'études cliniques récentes sur ce sujet, de sorte que nous ne savons pas si les lésions externes ou les lésions de la paroi de la cavité sont plus fréquentes avec les composites contemporains [140].

IV.1.2. Fracture du composite

Étant donné que la fracture du composite s'avère être le facteur de défaillance le plus fréquent au-delà de la carie secondaire [141]. En effet, pour la moitié des matériaux dentaires à base de résine, la durée de vie de la restauration est inférieure à 10 ans et environ 25 % des matériaux en résine sont fracturés [142]. Les forces de mastication et les contraintes thermiques forment des microfissures et conduisent à la rupture des composites dentaires [143].

L'hypothèse tient compte de plusieurs facteurs tels qu'une conversion du monomère incomplète après polymérisation, une contraction due à une importante contrainte, une haute absorption d'eau, une mauvaise interaction entre charge et matrice, ainsi qu'une dissipation d'énergie par la phase du charge insuffisante [144].

Mais la véritable préoccupation en ce qui concerne la contraction de polymérisation, phénomène inévitable dû à la nature de la polymérisation du vinyle impliquant une réduction des dimensions intermoléculaires et du volume libre, est la création de contraintes internes dans le matériau [145]. Celui-ci est le résultat de la limitation de la libre contraction du polymère et dépend de plusieurs facteurs, dont la taille et la nature des monomères, l'acquisition de rigidité du matériau durant la polymérisation, le taux de réaction et les contraintes externes appliquées lors de l'adhérence à la dent. En effet, cette réaction produit des contraintes internes qui ne peuvent pas être suffisamment relâchées, ni par des changements dans la structure moléculaire du composite, ni par des déformations à ses surfaces libres. Ainsi, ces contraintes sont transférées aux interfaces collées avec la structure dentaire, créant de la délamination ou de la

fracture dentaire à n'importe quelle position et à tout moment où la contrainte locale excède la résistance adhésive ou la résistance de la structure dentaire adjacentes [146]. Par ailleurs, ces contraintes peuvent augmenter avec le temps, causant des dommages tardifs aux marges de la cavité (Figure 1. 27 (a)) [147].

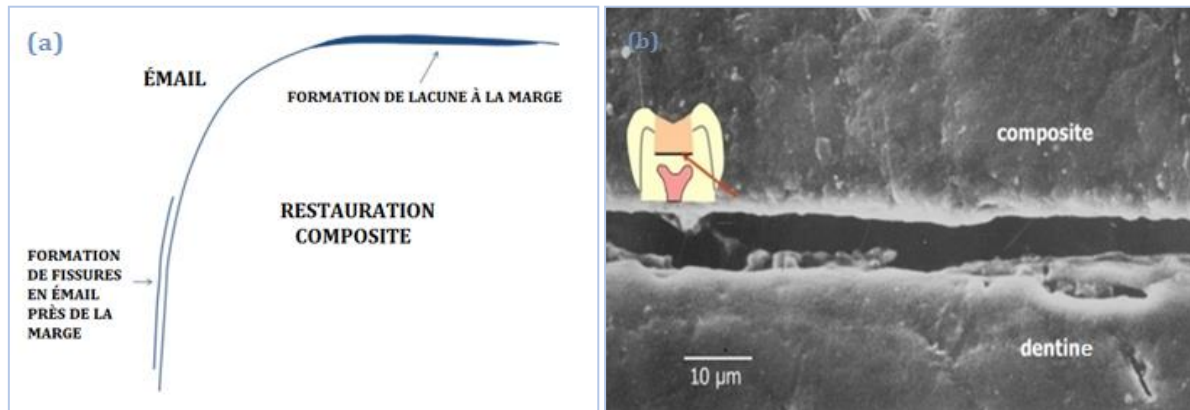


Figure 1. 27 : Schéma de la formation (a) d'une fissure à l'intérieur d'une restauration composite dentaire et la délamination de l'émail à la marge, (b) de l'espace à la surface de la pulpe d'une restauration composite dentaire en raison de la contraction de polymérisation dans l'absence d'adhésion suffisante [148].

Dans la plupart des études sur la pose de composite dans des préparations avec des marges dans l'émail et dans la dentine, l'étanchéité est généralement meilleure sur de l'émail acide [149], ce qui suggère que la présence d'une force de liaison plus élevée à cette marges produit un scellement plus efficace. Lorsque la contrainte s'accumule dans le matériau polymérisé, elle s'échappe plus facilement à l'interface plus vulnérable de la dentine et restera parfaitement scellée à l'interface de l'émail. Ainsi, il serait surprenant de trouver une situation où la jonction entre la restauration et la dent présenterait une déchirure ou une fuite en raison de contraintes de contraction, et plutôt une telle occurrence serait probablement due à une adhésion inadéquate (Figure 1. 27 (b)).

Outre les facteurs susmentionnés, les sollicitations cycliques mécaniques et thermiques de l'environnement oral entraînent une diminution significative des propriétés mécaniques et une microfissuration des composites dentaires avec le temps. La recherche a mis en œuvre diverses techniques pour augmenter la résistance à la flexion et la résistance à la fracture. Les nouvelles nanotechnologies visent à donner à ces nouveaux composites l'esthétique des composites microchargés et les propriétés mécaniques des composites hybrides.

IV.2. Durée de vie des restaurations composites

Lorsque les restaurations dentaires sont mal contrôlées, ceci peut rapidement conduire à des complications (caries secondaires, libération de monomères, etc.) en limitant considérablement la durée de vie de la réparation. Et ce, évidemment, quelles que soient les performances optimales in vitro du matériau. Des préoccupations concernant la biocompatibilité et la sécurité des nanoparticules ont orienté la recherche autour d'autres approches [36].

Tout matériau de restauration dentaire, ainsi que les dents naturelles, doivent avoir une intégrité mécanique suffisante pour fonctionner dans la cavité buccale pendant une période prolongée, qui, autant que possible, s'étend sur toute la durée de vie du patient [150].

La littérature sur la longévité des restaurations en composite direct a fait l'objet d'études récentes [151, 152]. Manhart et al. [153] ont rapporté un taux d'échec annuel moyen de 2,2 % pour les restaurations en composite direct sur les dents postérieures. Heintze et al. [152] ont effectué une méta-analyse de l'efficacité clinique des restaurations directes, y compris les restaurations en amalgame, en composite et en compomère. Les taux de réussite globaux de l'amalgame et du composite sont similaires, à savoir environ 90 % après 10 ans. Ils ont calculé un taux d'échec médian d'environ 8 % pour les composites à base de résine après 10 ans (à l'exclusion des compomères).

La comparaison de la longévité des restaurations en amalgame et en résine composite a été faite par Rho et al. [154] sur 140 patients. Dans cette étude, le premier enregistrement d'une restauration composite postérieure directe a été trouvé en 1996. Après 2003, la proportion de composite était déjà supérieure à celle de l'amalgame. Les durées médianes de survie étaient de 8,7 ans (amalgame) et de 5,0 ans (composite).

A terme, plusieurs facteurs compromettant la survie des restaurations ont été récemment cités dans la littérature. Selon Rho et al. [155], l'âge, le matériau (amalgame/composite), le type de dent (prémolaire/molaire), l'opérateur (professeur, résident, étudiant), le diagnostic (raison principale, remplacement, pathologie pulpaire), la taille de la cavité (classe I/II) et le genre sont autant qui influent sur le temps de survie des restaurations dentaires. En outre, la simulation de la variété des contraintes auxquelles le matériau sera soumis (mastication face à divers aliments, frottement avec la dent antagoniste, etc.), ainsi que l'environnement buccal dont les caractéristiques (pH, température, composition de la salive, etc.) dépendent du patient et évoluent au cours de sa vie, restent difficilement simulables [36].

Conclusion

Les composites dentaires ont fait des progrès considérables au cours de la dernière décennie. Aujourd'hui, il semble que l'utilisation de composites microhybrides nanochargés permette une meilleure répartition des pigments, conférant au matériau une interface optique plus stable et naturelle. L'ajout de nanocharges est une évolution notable dans les dernières générations de composites dentaires. Ces nanocharges améliorent la résistance à l'usure, l'aptitude au polissage et les qualités optiques. De plus, en raison de leur petite taille, ces nanocharges peuvent être incorporées dans la matrice en très grande quantité, ce qui réduit considérablement la contraction volumique lors du processus de polymérisation. L'adjonction de nanocharges est une voie prometteuse pour l'amélioration de ces problèmes, mais la résistance mécanique pour les dents est encore trop faible. Ainsi que l'influence de ces nanocharges sur la réaction de photopolymérisation et leur compatibilisation avec la résine organique sont encore peu étudiées.

Méthodologie de recherche

• Objectifs

Le but de ce travail est de développer une résine composite moins coûteuse, à base de charges d'origine naturelle et doté d'une activité antibactérienne. Nous cherchons à obtenir un compromis entre l'efficacité antibactérienne, la non-altération des propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau.

• Plan de recherche

➤ Mise au point d'une résine composite expérimentale

- Traitement de l'argile

- Echange cationiques de l'argile Bentonite avec différent sels d'ammonium quaternaires.
- Caractérisation des argiles modifiées avec IR, DRX et l'ATG.

- Traitement de l'hydroxyapatite

- Dopage de l'hydroxyapatite avec les nanoparticules La_2O_3 et CeO_2
- Caractérisation avec l'IR, DRX et le MEB.

➤ Etude cinétique

- Les paramètres influant la réaction de photopolymérisation

- L'effet de la teneur en charge
- L'effet de l'épaisseur de l'échantillon
- L'effet de la température

- Détermination des paramètres cinétiques

- Déterminer les ordres de la réaction : m, n et la constante K, par le modèle de kamal et sourour
- Déterminer l'énergie d'activation.

➤ Etude de propriétés mécaniques

- Notre étude sera consacré à des matrices élaborées à base de monomères déjà connus pour leurs propriétés physico-chimiques : Bis-GMA et TEGDMA.

- Mesure de la résistance à la flexion (FS), du module de flexion (FM) et la dureté (VH) afin de choisir les concentrations optimales qui ne dégradent pas les propriétés mécaniques selon la norme ISO 4049.

➤ Evaluation de l'activité antibactérienne des résines composites expérimentales par différentes techniques bactériologiques

- Mesure de l'activité métabolique par le test AlamarBlue.
- Mesure de l'activité métabolique par le test de turbidité.

Références

1. GOUIGAH, L., et al., *RESTAURATIONS CORONAIRES AU COMPOSITE*. 2020.
2. Boussès, Y., *Prédiction et modélisation des propriétés mécaniques des composites dentaires: approche expérimentale, théorique et numérique*. 2021, Université Paris sciences et lettres.
3. Rouby, M., *Etude de systèmes d'amorçage photochimique appliqués aux résines dentaires*. 1995, Montpellier 2.
4. Korichi, A., *Etude des propriétés physico-chimiques, radiopacite, contraction volumique et degré de convection de composites dentaires à base de résines organiques et de charges minérales radiopacifiantes*. 2008, Alger.
5. Stolker, W. and J. Campbell, *The amalgam war and its modern echoes*. Contact Point, 1943. **20**: p. 259-63.
6. Bowen, R., *Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations*. The Journal of the American Dental Association, 1963. **66**(1): p. 57-64.
7. Tan, Y. and J. Lyu, *Nanocomposites and Other Restorative Materials*, in *Nanomaterials in Dental Medicine*. 2023, Springer. p. 75-91.
8. Chaput, F. and A.-C. Faure, *Composites dentaires*. Technologies biomédicales, 2021.
9. Lutz, F. and R.W. Phillips, *A classification and evaluation of composite resin systems*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 1983. **50**(4): p. 480-488.
10. Mortier, E. and R. Balthazard. *Les résines composites utilisées en méthode directe... en toute simplicité*. in *BMC*. 2019.
11. Chaput, F. and A.-C. Faure, *Composites dentaires*. Techniques de l'Ingénieur. Technologies Biomédicales, 2022.
12. Santini, A., I.T. Gallegos, and C.M. Felix, *Photoinitiators in dentistry: a review*. Primary dental journal, 2013. **2**(4): p. 30-33.
13. Görkem Ulu Güzel, K. and I. Sönmez, *Assessment of monomer release from 3 different fissure sealants*. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, 2017. **16**(2): p. 90-96.
14. Sideridou, I., V. Tserki, and G. Papanastasiou, *Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins*. Biomaterials, 2002. **23**(8): p. 1819-1829.
15. Moszner, N. and T. Hirt, *New polymer-chemical developments in clinical dental polymer materials: Enamel–dentin adhesives and restorative composites*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012. **50**(21): p. 4369-4402.
16. Tan, Q., et al., *Investigation of physio-mechanical properties of cross-linked Bis-GMA/TEGDMA dental resins: A molecular dynamics study*. Materials Today Communications, 2023. **35**: p. 105926.
17. Dickens, S.H., et al., *Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins*. Macromolecules, 2003. **36**(16): p. 6043-6053.
18. Pratap, B., et al., *Resin based restorative dental materials: Characteristics and future perspectives*. Japanese Dental Science Review, 2019. **55**(1): p. 126-138.
19. Floyd, C.J.E. and S.H. Dickens, *Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems*. Dental Materials, 2006. **22**(12): p. 1143-1149.
20. Amirouche-Korichi, A., M. Mouzali, and D.C. Watts, *Effects of monomer ratios and highly radiopaque fillers on degree of conversion and shrinkage-strain of dental resin composites*. Dental Materials, 2009. **25**(11): p. 1411-1418.
21. Aguiar, F.H.B., et al., *Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media*. Dental Materials, 2005. **21**(12): p. 1098-1103.

22. Moszner, N., et al., *A partially aromatic urethane dimethacrylate as a new substitute for Bis-GMA in restorative composites*. Dental Materials, 2008. **24**(5): p. 694-699.
23. Peutzfeldt, A., *Resin composites in dentistry: the monomer systems*. European journal of oral sciences, 1997. **105**(2): p. 97-116.
24. Ferracane, J.L., *A Historical Perspective on Dental Composite Restorative Materials*. Journal of Functional Biomaterials, 2024. **15**(7): p. 173.
25. Stansbury, J.W., *Synthesis and Evaluation of New Oxaspiro Monomers for Double Ring-opening Polymerization*. Journal of Dental Research, 1992. **71**(7): p. 1408-1412.
26. Weinmann, W., C. Thalacker, and R. Guggenberger, *Siloranes in dental composites*. Dental Materials, 2005. **21**(1): p. 68-74.
27. Maghaireh, G., N. Taha, and H. Alzraikat, *The Silorane-based Resin Composites: A Review*. Operative Dentistry, 2017. **42**(1): p. E24-E34.
28. Magno, M.B., et al., *Silorane-based Composite Resin Restorations Are Not Better than Conventional Composites - A Meta-Analysis of Clinical Studies*. J Adhes Dent, 2016. **18**(5): p. 375-386.
29. Klapdohr, S. and N. Moszner, *New inorganic components for dental filling composites*. Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 2005. **136**: p. 21-45.
30. Huang, S., et al., *Dental restorative materials based on thiol-Michael photopolymerization*. Journal of Dental Research, 2018. **97**(5): p. 530-536.
31. Moszner, N. and U. Salz, *Recent developments of new components for dental adhesives and composites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2007. **292**(3): p. 245-271.
32. Bacchi, A., et al., *Shrinkage/stress reduction and mechanical properties improvement in restorative composites formulated with thio-urethane oligomers*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2018. **78**: p. 235-240.
33. Friedl, K., et al., *Marginal adaption of Class V restorations with and without "softstart-polymerization"*. Operative Dentistry, 2000. **25**: p. 26-32.
34. Raskin, A., *Les résines composites*. Société francophone de biomatériaux dentaires, 2009. **2010**.
35. Feng, L. and B.I. Suh, *The effect of curing modes on polymerization contraction stress of a dual cured composite*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2006. **76B**(1): p. 196-202.
36. Chaput, F. and A.-C. Faure, *Composites dentaires*. Techniques de l'Ingénieur. Technologies Biomédicales, 2021.
37. Charton, C., *Matrices expérimentales à usage odontologique: formulation, élaboration, caractérisation et leurs influences sur les contraintes de contraction*. 2009, Institut National Polytechnique de Lorraine.
38. Decker, C., *Polymérisation sous rayonnement UV*. 2000: Ed. Techniques Ingénieur.
39. Fouassier, J.-P., *Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: fundamentals and applications*, Hanser. New York, 1995.
40. Davidenko, N., O. Garcia, and R. Sastre, *Photopolymerization kinetics of dimethacrylate-based light-cured dental resins*. Journal of applied polymer science, 2005. **97**(3): p. 1016-1023.
41. Neumann, M.G., et al., *The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units*. Dental Materials, 2006. **22**(6): p. 576-584.
42. Asmusen, S., et al., *Photobleaching of camphorquinone during polymerization of dimethacrylate-based resins*. dental materials, 2009. **25**(12): p. 1603-1611.
43. Park, Y.J., K.H. Chae, and H.R. Rawls, *Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins*. Dental Materials, 1999. **15**(2): p. 120-127.

44. Van Landuyt, K.L., et al., *Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives*. *Biomaterials*, 2007. **28**(26): p. 3757-3785.
45. Bolla, M., A. St-Georges, and D. Fortin, *Photopolymérisation des composites dentaires: quoi de neuf?* *Journal dentaire du Québec*, 2002. **39**: p. 149-156.
46. Price, R.B., et al., *Effect of light source and specimen thickness on the surface hardness of resin composite*. *American journal of dentistry*, 2002. **15**(1): p. 47-53.
47. Amorim, B.C., B.L.S. Vicentin, and E. Di Mauro, *Post-polymerization reactivity of free radicals trapped in resin-based dental restorative materials by ESR spectroscopy*. *Polymer Bulletin*, 2020. **77**: p. 3249-3262.
48. Bouzidi, A., et al., *Photoinitiated polymerization of a dental formulation, part 2: kinetic studies*. *Polymer Bulletin*, 2024. **81**(5): p. 4221-4235.
49. Bayou, S., *Etude physico-chimique de formulations dentaires chargées*. 2013, Faculté de Chimie.
50. Nguyen, J.-F., *Nouveaux composites thermopolymérisés sous haute pression pour la CFAO*. 2013, Paris 13.
51. Yadav, R., et al., *Tribological behavior of dental resin composites: A comprehensive review*. *Tribology International*, 2023. **190**: p. 109017.
52. Korkut, E., E. Torlak, and M. Altunsoy, *Antimicrobial and Mechanical Properties of Dental Resin Composite Containing Bioactive Glass*. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2016. **14**(3): p. e296-e301.
53. Vreven, J., et al., *Résines composites*. *Encycl Méd Chir (Elsevier SAS, Paris), Odontologie*, 2005: p. 23-065.
54. Bayne, S.C., D.F. Taylor, and H.O. Heymann, *Protection hypothesis for composite wear*. *Dent Mater*, 1992. **8**(5): p. 305-9.
55. Amaya-Pajares, S.P., et al., *Development and maintenance of surface gloss of dental composites after polishing and brushing: Review of the literature*. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 2022. **34**(1): p. 15-41.
56. Ilie, N., R. Hickel, and D.C. Watts, *Spatial and cure-time distribution of dynamic-mechanical properties of a dimethacrylate nano-composite*. *Dental Materials*, 2009. **25**(3): p. 411-418.
57. Antonucci, J.M., et al., *Chemistry of silanes: interfaces in dental polymers and composites*. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 2005. **110**(5): p. 541.
58. Nihei, T., et al., *Three-body-wear resistance of the experimental composites containing filler treated with hydrophobic silane coupling agents*. *Dental Materials*, 2008. **24**(6): p. 760-764.
59. Karabela, M.M. and I.D. Sideridou, *Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites*. *dental materials*, 2008. **24**(12): p. 1631-1639.
60. Cramer, N., J. Stansbury, and C. Bowman, *Recent advances and developments in composite dental restorative materials*. *Journal of dental research*, 2011. **90**(4): p. 402-416.
61. Kumar, S.R., A. Patnaik, and I.K. Bhat, *Physical and thermo-mechanical characterizations of resin-based dental composite reinforced with silane-modified nanoalumina filler particle*. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 2015. **230**(2): p. 504-514.
62. de Monredon-Senani, S., *Interaction Organosilanes/Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*. 2004, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
63. Theng, B., *Polymer-clay nanocomposites*. *Developments in clay science*, 2012. **4**: p. 201-241.

64. Nayak, A.K., S. Alkahtani, and M.S. Hasnain, *Biomedical nanocomposites*. Biomedical Composites: Perspectives and Applications, 2021: p. 35-69.
65. Moszner, N. and U. Salz, *New developments of polymeric dental composites*. Progress in polymer science, 2001. **26**(4): p. 535-576.
66. Randolph, L.D., et al., *Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties*. Dental Materials, 2016. **32**(12): p. 1586-1599.
67. Wang, R., E. Habib, and X. Zhu, *Evaluation of the filler packing structures in dental resin composites: From theory to practice*. Dental Materials, 2018. **34**(7): p. 1014-1023.
68. Ilie, N. and R. Hickel, *Resin composite restorative materials*. Australian dental journal, 2011. **56**: p. 59-66.
69. Heintze, S.D., V. Rousson, and R. Hickel, *Clinical effectiveness of direct anterior restorations—a meta-analysis*. Dental materials, 2015. **31**(5): p. 481-495.
70. Chen, M.-H., *Update on dental nanocomposites*. Journal of dental research, 2010. **89**(6): p. 549-560.
71. Eichelberger, A., *DIPLOME D'ETAT EN CHIRURGIE DENTAIRE*. 2010.
72. Berthault, G., et al., *Novel composite: evaluation and clinical interest of direct technique restoration*. Revue d'Ondonto Stomatologie, 2008. **37**: p. 177-197.
73. Beun, S., et al., *Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites*. Dental materials, 2007. **23**(1): p. 51-59.
74. Yap, A.U., C. Tan, and S. Chung, *Wear behavior of new composite restoratives*. OPERATIVE DENTISTRY-UNIVERSITY OF WASHINGTON-, 2004. **29**: p. 269-274.
75. Turssi, C.P., J.L. Ferracane, and L.L. Ferracane, *Wear and fatigue behavior of nano-structured dental resin composites*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 2006. **78**(1): p. 196-203.
76. Bharadwaj, D., et al. *Clinical wear performance of Filtek-Supreme and Z100 in posterior teeth*. in *IADR, Date: 2005/03/09-2005/03/12, Location: Baltimore*. 2005.
77. Ilie, N., et al., *Academy of dental materials guidance—Resin composites: Part I—Mechanical properties*. Dental materials, 2017. **33**(8): p. 880-894.
78. Kleverlaan, C.J. and A.J. Feilzer, *Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites*. Dental Materials, 2005. **21**(12): p. 1150-1157.
79. Berthault, G., et al., *Les nouveaux composites: évaluation et intérêts cliniques pour les restaurations en technique directe*. Revue d'odonto-stomatologie (Paris), 2008. **37**(3): p. 177-197.
80. Son, S.-A., et al., *The effect of resin thickness on polymerization characteristics of silorane-based composite resin*. Restorative dentistry & endodontics, 2014. **39**(4): p. 310-318.
81. Balthazard, R., et al., *High-resolution tomography study of the porosity of three restorative resin composites*. Clinical oral investigations, 2014. **18**: p. 1613-1618.
82. Ferracane, J.L., *Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization*. Dental Materials, 2005. **21**(1): p. 36-42.
83. Baldea, B., et al., *Radiopacity of flowable resin composite*. OHDMBSC, 2009. **3**: p. 38-43.
84. Hara, A.T., M.C. Serra, and A.L. Rodrigues Jr, *Radiopacity of glass-ionomer/composite resin hybrid materials*. Braz Dent J, 2001. **12**(2): p. 85-9.

85. Turgut, M.D., N. Attar, and A. Onen, *Radiopacity of direct esthetic restorative materials*. OPERATIVE DENTISTRY-UNIVERSITY OF WASHINGTON-, 2003. **28**(5): p. 508-514.
86. Akerboom, H., et al., *Radiopacity of posterior composite resins, composite resin luting cements, and glass ionomer lining cements*. The Journal of prosthetic dentistry, 1993. **70**(4): p. 351-355.
87. Ergüçü, Z., et al., *Comparative radiopacity of six flowable resin composites*. Operative dentistry, 2010. **35**(4): p. 436-440.
88. Watts, D. and J. McCabe, *Aluminium radiopacity standards for dentistry: an international survey*. Journal of dentistry, 1999. **27**(1): p. 73-78.
89. Bassem, O., *Propriétés physico-chimiques et mécaniques des résines composites, cadre normatif, définitions et caractérisations*.
90. Standard, I., *ISO 4049 polymer based filling, restorative and luting materials*. International Organization for Standardization, 2000. **1**: p. 27.
91. Gonçalves, F., et al., *BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress*. Dental materials, 2011. **27**(6): p. 520-526.
92. Asmussen, E. and A. Peutzfeldt, *Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites*. Dental Materials, 1998. **14**(1): p. 51-56.
93. Floyd, C.J. and S.H. Dickens, *Network structure of Bis-GMA-and UDMA-based resin systems*. Dental Materials, 2006. **22**(12): p. 1143-1149.
94. Sideridou, I., V. Tserki, and G. Papanastasiou, *Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins*. Biomaterials, 2003. **24**(4): p. 655-665.
95. Gonçalves, F., et al., *Influence of BisGMA, TEGDMA, and BisEMA contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites*. European journal of oral sciences, 2009. **117**(4): p. 442-446.
96. Raskin, A. and N. Lehmann, *Résines composites en technique directe*. Les Cahiers de prothèse, 2009(148).
97. Mount, G.J., et al., *Preservation and restoration of tooth structure*. 2016: John Wiley & Sons.
98. Frassetto, A., et al., *Mechanisms of degradation of the hybrid layer in adhesive dentistry and therapeutic agents to improve bond durability—A literature review*. Dental Materials, 2016. **32**(2): p. e41-e53.
99. Tjäderhane, L., et al., *Strategies to prevent hydrolytic degradation of the hybrid layer—a review*. Dental materials, 2013. **29**(10): p. 999-1011.
100. Cho, K., et al., *Dental resin composites: A review on materials to product realizations*. Composites Part B: Engineering, 2022. **230**: p. 109495.
101. Shah, Y.R., et al., *Long-term survival and reasons for failure in direct anterior composite restorations: A systematic review*. Journal of Conservative Dentistry and Endodontics, 2021. **24**(5): p. 415-420.
102. Abou Neel, E.A., et al., *Nanotechnology in dentistry: prevention, diagnosis, and therapy*. International journal of nanomedicine, 2015: p. 6371-6394.
103. Schabes-Retchkiman, P.S., et al., *Biosynthesis and characterization of Ti/Ni bimetallic nanoparticles*. Optical Materials, 2006. **29**(1): p. 95-99.
104. Zhou, X., et al., *Development and status of resin composite as dental restorative materials*. Journal of Applied Polymer Science, 2019. **136**(44): p. 48180.
105. Thongthai, P., et al., *Development of novel surface coating composed of MDPB and MPC with dual functionality of antibacterial activity and protein repellency*. Journal of

- Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2020. **108**(8): p. 3241-3249.
106. Beyth, N., et al., *Antibacterial activity of dental composites containing quaternary ammonium polyethylenimine nanoparticles against Streptococcus mutans*. Biomaterials, 2006. **27**(21): p. 3995-4002.
 107. Li, F., et al., *Effects of a dental adhesive incorporating antibacterial monomer on the growth, adherence and membrane integrity of Streptococcus mutans*. Journal of dentistry, 2009. **37**(4): p. 289-296.
 108. Zhang, K., et al., *Effect of quaternary ammonium and silver nanoparticle-containing adhesives on dentin bond strength and dental plaque microcosm biofilms*. Dental Materials, 2012. **28**(8): p. 842-852.
 109. Cheng, L., et al., *Antibacterial and physical properties of calcium-phosphate and calcium-fluoride nanocomposites with chlorhexidine*. Dental materials, 2012. **28**(5): p. 573-583.
 110. Jandt, K.D. and D.C. Watts, *Nanotechnology in dentistry: Present and future perspectives on dental nanomaterials*. Dental Materials, 2020. **36**(11): p. 1365-1378.
 111. Zhang, K., et al., *Bioactive dental composites and bonding agents having remineralizing and antibacterial characteristics*. Dental Clinics, 2017. **61**(4): p. 669-687.
 112. Mehdawi, I.M., et al., *High strength re-mineralizing, antibacterial dental composites with reactive calcium phosphates*. Dental Materials, 2013. **29**(4): p. 473-484.
 113. Xiao, Z., et al., *Rapid biomimetic remineralization of the demineralized enamel surface using nano-particles of amorphous calcium phosphate guided by chimaeric peptides*. Dental Materials, 2017. **33**(11): p. 1217-1228.
 114. Krishnan, V., A. Bhatia, and H. Varma, *Development, characterization and comparison of two strontium doped nano hydroxyapatite molecules for enamel repair/regeneration*. Dental Materials, 2016. **32**(5): p. 646-659.
 115. Chen, H., et al., *Surface modification of urchin-like serried hydroxyapatite with sol-gel method and its application in dental composites*. Composites Part B: Engineering, 2020. **182**: p. 107621.
 116. Arcís, R.W., et al., *Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration*. Dental Materials, 2002. **18**(1): p. 49-57.
 117. Reis, D.P., et al., *Remineralizing potential of dental composites containing silanized silica-hydroxyapatite (Si-HAp) nanoporous particles charged with sodium fluoride (NaF)*. Journal of Dentistry, 2019. **90**: p. 103211.
 118. Ratner, B.D., et al., *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. 2004: Elsevier.
 119. Papadogiannis, D., et al., *Viscoelastic properties, creep behavior and degree of conversion of bulk fill composite resins*. Dental materials, 2015. **31**(12): p. 1533-1541.
 120. Kidd, E.A.M., S. Joyston-Bechal, and D. Beighton, *Microbiological Validation of Assessments of Caries Activity during Cavity Preparation*. Caries Research, 2009. **27**(5): p. 402-408.
 121. Rokaya, D., et al., *Polymeric materials and films in dentistry: An overview*. Journal of advanced research, 2018. **14**: p. 25-34.
 122. Kidd, E.A. and O. Fejerskov, *Dental caries: The disease and its clinical management*. 2003: Blackwell Munksgaard.
 123. Krol, D.M., *Dental caries, oral health, and pediatricians*. Current problems in pediatric and adolescent health care, 2003. **33**(8): p. 253-270.
 124. Aminoroaya, A., et al., *A review of dental composites: Challenges, chemistry aspects, filler influences, and future insights*. Composites Part B: Engineering, 2021. **216**: p. 108852.

125. Sarrett, D.C., *Clinical challenges and the relevance of materials testing for posterior composite restorations*. Dental materials, 2005. **21**(1): p. 9-20.
126. Ferracane, J.L. and T.J. Hilton, *Polymerization stress – Is it clinically meaningful?* Dental Materials, 2016. **32**(1): p. 1-10.
127. Demarco, F.F., et al., *Should my composite restorations last forever? Why are they failing?* Brazilian oral research, 2017. **31**: p. e56.
128. Seemann, R., et al., *Restorative dentistry and restorative materials over the next 20 years: A Delphi survey*. Dental Materials, 2014. **30**(4): p. 442-448.
129. Pereira-Cenci, T., et al., *Antibacterial agents in composite restorations for the prevention of dental caries*. Cochrane Database of Systematic Reviews, 2013(12).
130. Kidd, E.A.M., *The Histopathology of Artificial Lesions Created in vitro in Relation to Unfilled and Filled Cavities*. Caries Research, 2009. **11**(3): p. 173-177.
131. Braga, R.R., R.Y. Ballester, and J.L. Ferracane, *Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: A systematic review*. Dental Materials, 2005. **21**(10): p. 962-970.
132. SKJÖRLAND, K.K., *Plaque accumulation on different dental filling materials*. European Journal of Oral Sciences, 1973. **81**(7): p. 538-542.
133. Svanberg, M., I.A. Mjör, and D. Ørstavik, *Mutans Streptococci in Plaque from Margins of Amalgam, Composite, and Glass-ionomer Restorations*. Journal of Dental Research, 1990. **69**(3): p. 861-864.
134. Buegers, R., et al., *Streptococcal adhesion to novel low-shrink silorane-based restorative*. Dental Materials, 2009. **25**(2): p. 269-275.
135. Rüttermann, S., et al., *Bacterial viability on surface-modified resin-based dental restorative materials*. Archives of Oral Biology, 2012. **57**(11): p. 1512-1521.
136. Hals, E. and Å. Nernaes, *Histopathology of in vitro Caries Developing around Silver Amalgam Fillings*. Caries Research, 2009. **5**(1): p. 58-77.
137. HALS, E. and I. KVINNSLAND, *Structure of experimental in vitro and in vivo lesions around composite (Addent XV®) fillings*. European Journal of Oral Sciences, 1974. **82**(7): p. 517-526.
138. Hals, E. and O. Laegreid, *Experimental in vitro lesions adjacent to composite restorations in etched cavities*. Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, 1976. **41**(2): p. 225-234.
139. Gilmour, A.S.M., et al., *An in vitro Study into the Effect of a Bacterial Artificial Caries System on the Enamel Adjacent to Composite and Amalgam Restorations*. Caries Research, 2009. **27**(3): p. 169-175.
140. Nedeljkovic, I., et al., *Is secondary caries with composites a material-based problem?* Dental Materials, 2015. **31**(11): p. e247-e277.
141. Ilie, N., et al., *Fracture toughness of dental restorative materials*. Clinical Oral Investigations, 2012. **16**: p. 489-498.
142. Van Nieuwenhuysen, J.P., et al., *Long-term evaluation of extensive restorations in permanent teeth*. Journal of Dentistry, 2003. **31**(6): p. 395-405.
143. Baran, G., K. Boberick, and J. McCool, *Fatigue of Restorative Materials*. Critical Reviews in Oral Biology & Medicine, 2001. **12**(4): p. 350-360.
144. Cramer, N.B., J.W. Stansbury, and C.N. Bowman, *Recent Advances and Developments in Composite Dental Restorative Materials*. Journal of Dental Research, 2010. **90**(4): p. 402-416.
145. Park, J.W. and J.L. Ferracane, *Residual Stress in Composites with the Thin-ring-slitting Approach*. Journal of Dental Research, 2006. **85**(10): p. 945-949.

146. Yamamoto, T., et al., *Contraction stresses in dental composites adjacent to and at the bonded interface as measured by crack analysis*. Acta Biomaterialia, 2011. **7**(1): p. 417-423.
147. Yamamoto, T., et al., *Polymerization Stress of Dental Resin Composite Continues to Develop 12 Hours after Irradiation*. Journal of Esthetic and Restorative Dentistry, 2015. **27**(1): p. 44-54.
148. Ferracane, J.L. and T.J. Hilton, *Polymerization stress—is it clinically meaningful?* Dental materials, 2016. **32**(1): p. 1-10.
149. Samimi, P., M. Barekatin, and S. Alaei, *Comparison of microleakage of composite restorations using fifth and sixth generation dentin bonding agent: an in vivo study*. J Contemp Dent Pract, 2012. **13**(5): p. 632-6.
150. Beck, F., et al., *Survival of direct resin restorations in posterior teeth within a 19-year period (1996–2015): A meta-analysis of prospective studies*. Dental Materials, 2015. **31**(8): p. 958-985.
151. Demarco, F.F., et al., *Longevity of posterior composite restorations: Not only a matter of materials*. Dental Materials, 2012. **28**(1): p. 87-101.
152. Heintze, S.D. and V. Rousson, *Clinical effectiveness of direct class II restorations—a meta-analysis*. J Adhes Dent, 2012. **14**(5): p. 407-31.
153. Manhart, J., et al., *Review of the clinical survival of direct and indirect restorations in posterior teeth of the permanent dentition*. OPERATIVE DENTISTRY-UNIVERSITY OF WASHINGTON-, 2004. **29**: p. 481-508.
154. Rho, Y.-J., et al., *Longevity of Direct Restorations in Stress-Bearing Posterior Cavities: A Retrospective Study*. Operative Dentistry, 2013. **38**(6): p. 572-582.
155. Rho, Y., et al., *Longevity of direct restorations in stress-bearing posterior cavities: a retrospective study*. Operative dentistry, 2013. **38**(6): p. 572-582.

Chapitre 2

Traitement et caractérisation des charges

Introduction

D'après le chapitre 1, les composites microhybrides nanochargés sont les plus populaires à ce jour (les plus utilisés aujourd'hui). La présence de nanocharge dans le composite améliore les propriétés mécaniques, diminue le retrait de la polymérisation et confère des propriétés radiopacifiantes et esthétique au composite. En s'appuyant sur la composition de la dernière génération des composites dentaires, et les critères du développement durable et de l'économie verte, nous avons développé, au cours de la première partie de cette thèse, des systèmes de charge dérivés de ressources naturelles, à savoir l'argile et l'hydroxyapatite (BHA) extrait de l'os, étant donné qu'ils sont facilement disponibles et peu coûteux, et qu'ils présentent un large éventail de caractéristiques. Il s'agit de renforts réactifs qui peuvent être incorporés dans la matrice, donnant lieu à de fortes interactions avec la matrice et conduisant à un comportement mécanique amélioré.

Ce chapitre est consacré à l'étude et à la caractérisation des charges. Il débutera par une section bibliographique sur les charges d'argiles et des BHAs, suivie d'une première partie dédiée à l'étude du traitement de l'argile, avec différents tensioactifs et/ou le greffage par un organosilane. La deuxième partie de ce chapitre sera basée sur le traitement de l'hydroxyapatite. Différentes techniques seront utilisées pour caractériser les échantillons obtenus afin de mettre en évidence leurs propriétés ultérieures.

I. Système chargé d'argile

Les progrès réalisés dans l'utilisation d'argiles pour la conception de nanocomposites polymères dans diverses applications ont été le résultat de développements continus dans la science des polymères et la nanotechnologie [1].

Les smectites, qui sont un groupe de minéraux argileux et qui font partie de la famille des phyllosilicates, se révèlent un bon choix pour le développement de nanocomposites polymères, étant donné que leur structure est organisée en feuillets bidimensionnels formés par l'empilement de couches tétraédriques (SiO_4) et octaédriques ($\text{Al}(\text{OH})_6$) de type (TOT) et séparées par un espace dit interfoliaire, ce qui les rend faciles à modifier chimiquement [2]. Il est également important de noter que les argiles de type phyllosilicate 2:1 comprennent notamment la bentonite, la montmorillonite, l'hectorite et la saponite, pour n'en citer que quelques-unes. Dans le cas de la montmorillonite (MMT), les unités primaires ont une dimension moyenne d'environ

$100 \times 100 \times 1 \text{ nm}^3$ pour les feuilles individuelles, ce qui est tout à fait conforme aux spécifications des nanoparticules. En outre, une autre caractéristique importante de l'argile est la substitution dite isomorphe, qui correspond à la substitution d'un élément chimique par un autre [3].

L'argile minérale montmorillonite (MMT) fait partie des phases inorganiques fréquemment utilisées pour obtenir des nanocomposites polymères en raison de son non-toxicité, de sa capacité de gonflement et d'échange d'ions, de sa souplesse, ainsi que de sa bonne résistance mécanique et de sa grande capacité de délamination [4]. Ce sont des nanoparticules de silicate en couches avec des unités structurales stratifiées qui peuvent former des cristallites d'argile complexes par stratification [5]. Chaque couche individuelle est composée de feuilles octaédriques et/ou tétraédriques, contribuant à la structure et aux propriétés globales de cette argile (Figure 2. 1) [6].

Les particules d'argile incorporées dans les nanocomposites ont une taille de l'ordre du nanomètre ($< 100 \text{ nm}$), conférant une grande surface d'interaction avec la matrice polymère. En outre, leur dispersion relativement uniforme (généralement environ 5 % en poids ou moins) au sein du polymère permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques et thermiques du matériau [7].

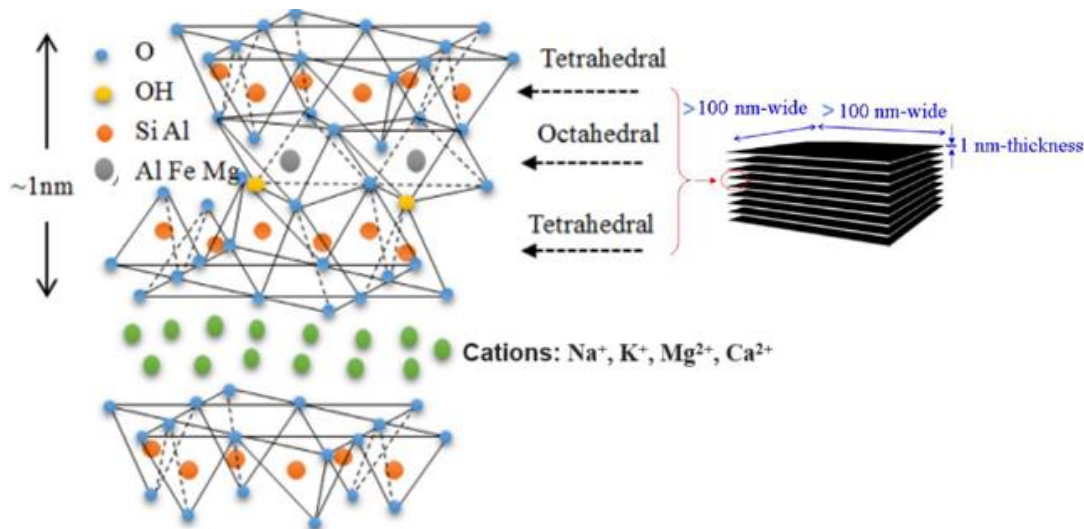


Figure 2. 1 : Structure des phyllosilicates 2:1.

Il est nécessaire de séparer ou d'exfolier les couches de MMT individuellement pour obtenir une dispersion complète dans la matrice polymère [8]. Du fait de la forte attraction électrostatique entre les couches de MMT et comme le minéral argileux a une énergie de surface supérieure à celle du

polymère, une modification organique du minéral argileux est nécessaire pour augmenter l'espace entre les couches et permet au polymère d'être intercalé, entre les couches du minéral argileux par le processus d'échange cationique. Ce processus permet le changement des cations (Na^+ , Li^+ , K^+ ...) présents dans l'espace interfoliaire par des tensioactifs organiques cationiques (organomodificateur) (Figure 2. 2) [9].

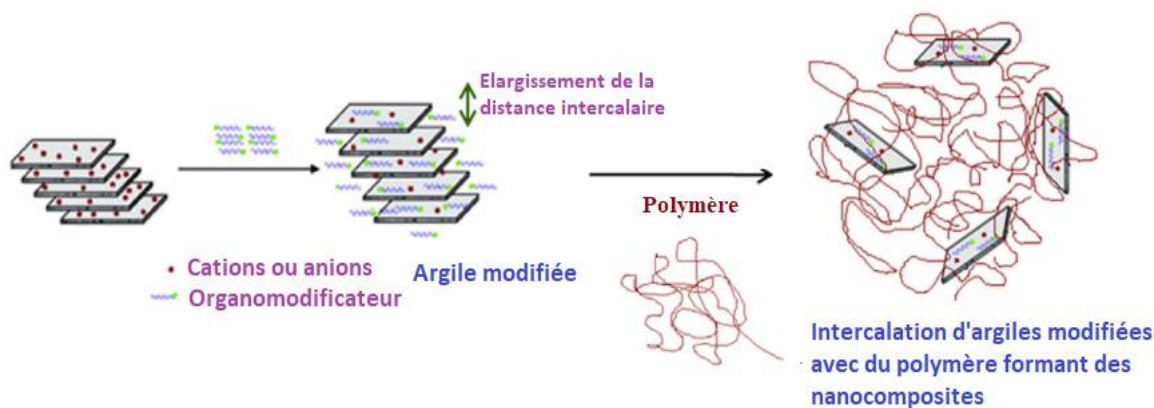


Figure 2. 2 : Schéma illustrant la modification de l'argile et l'intercalation du polymère pour former des nanocomposites polymères [1].

Afin d'augmenter la distance intercalaire, une variété de structures tensioactifs a été utilisés pour modifier les argiles et produire des organoargiles, tel que les ions l'ammoniums [10], les ionspyridiniums [11, 12], ou les ions phosphoniums [13-15].

Il a paru que la structure et la morphologie des nanocomposites est améliorée avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée des tensioactifs, car ceci a permis un espacement plus important des couches de l'argile [16].

Toutefois, les nanoparticules d'argile à l'état natif en raison de leur caractère hydrophile intrinsèque ainsi que des fortes interactions électrostatiques entre les feuillets constitutifs, souffrent d'une mauvaise dispersion et d'une incompatibilité avec les matrices polymères organiques polymérisé, conduisant souvent à une perte des propriétés mécaniques. Afin de surmonter ces limitations et d'améliorer les interactions interfaciales entre argile et matrice organique, la fonctionnalisation de surface de l'argile avec des organosilanes s'est révélée être une stratégie très efficace (Figure 2. 3) [12, 13, 14].

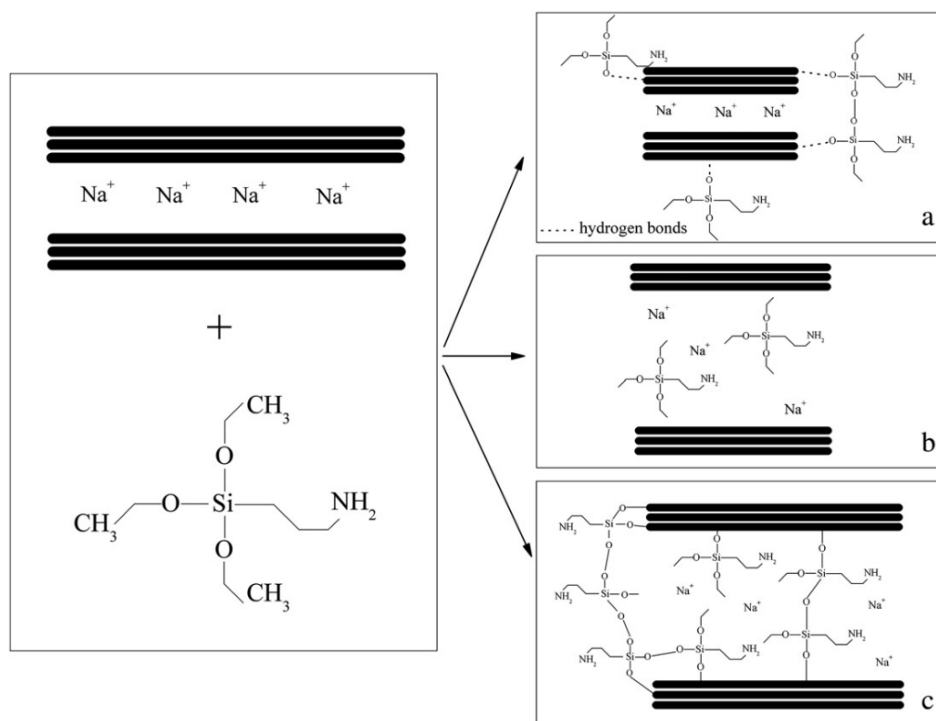


Figure 2. 3 : Les possibilités d'interaction des organosilanes γ -APS sur Mt : (a) silane adsorbé; (b) silane intercalé et (c) silane greffé [17].

La recherche dans le domaine des matériaux dentaires a évolué grâce aux progrès de la recherche en nanotechnologie axée sur la mise en œuvre de nanoparticules présentant des caractéristiques structurales supérieures. Cela a contribué de manière significative à l'optimisation des propriétés physiques et chimiques de ces matériaux dentaires [18].

Afin d'explorer l'impact des argiles sur les diverses propriétés des résines méthacryliques, des nanocomposites photodurcissables ont été formulés en utilisant du Bis-GMA/TEGDMA (50/50 en poids) et des argiles modifiées (MMT commercial Cloisite 93A/30B) ou non modifiées (MMT naturel Cloisite Na+) à des taux de charge différents <10 en poids [19]. Les résultats ont montré une amélioration des propriétés thermiques par rapport à la résine pure, en particulier à Résine/Organo-MMT/1%. En outre, une augmentation supplémentaire de la teneur en argile a diminué à la fois le DC% et le retrait volumique des nanocomposites. Pour les résines/MMT modifiées à 5 % et 10 %, les valeurs FS étaient toutefois plus élevées ($\approx 45\text{MPa}$) que celles de la résine pure (FS = 29MPa). Le même comportement a été observé avec les valeurs FM. Pour la résine/Cloisite Na+, les valeurs FS et FM sont significativement inférieures à celles de la résine pure. Dans une autre étude [20], on a cherché à savoir si les groupes fonctionnels dans la structure

chimique du modificateur argileux pouvaient influencer le comportement physicochimique et mécanique des nanocomposites dentaires. Il s'est avéré que la cinétique de polymérisation était influencée par les variations de l'organomodificateur argileux, tandis que les nano-argiles avec des groupes vinyloxy augmentaient significativement le degré de conversion. L'incorporation d'argiles nanométriques a pratiquement limité le retrait de polymérisation jusqu'à 50 %. En raison de l'absence de groupes réactifs dans la structure de l'OMMT, le retrait peut être maintenu à de faibles niveaux. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, un module de flexion plus élevé a été observé, principalement en utilisant des nanoparticules d'argile structurées avec des groupes méthacryloxy, ainsi qu'une résistance à la flexion plus faible à un taux de charge élevé.

II. Système chargé d'hydroxyapatite

Les céramiques utilisées comme matériaux de réparation dentaire peuvent être classées en deux grands groupes : les céramiques bioinertes et les céramiques bioactives. Les céramiques bioinertes, telles que la zircone (ZrO_2), sont pratiquement inertes vis-à-vis des tissus vivants environnants. Au contraire, les céramiques bioactives, telles que les phosphates de calcium (CaP), sont capables de se lier aux tissus durs vivants [21]. L'hydroxyapatite est l'une des biocéramiques bioactives les plus intéressantes. Il s'agit d'un phosphate de calcium naturel dont la formule chimique est $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, mais qui est communément écrit $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ pour indiquer que la cellule cristalline est composée de deux unités de formule [22, 23].

Il faut noter que, L'apatite biologique, principal composant de la fraction inorganique, est une hydroxyapatite carbonatée, appauvrie en groupes hydroxyles et riche en petites quantités de divers ions, notamment Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Mn^{2+} , HPO_4^{2-} , SiO_4^{4-} [24-26]. L'hydroxyapatite synthétique (HA, HAp) est utilisée en chirurgie de reconstruction et de réparation, en dentisterie conservatrice, en implantologie dentaire et en pharmacie [26-29].

Les caractéristiques structurales importantes de l'hydroxyapatite stœchiométrique sont ses groupes hydroxyles structurels, disposés sur les bords des cellules élémentaires, formant les colonnes -OH-OH-OH- (Figure 2. 4) [30]. Les atomes d'oxygène de ces groupes sont espacés de telle sorte qu'ils ne peuvent pas former de liaisons hydrogène [31]. L'hydroxyapatite comprend deux types de cations calcium, appelés Ca (I) et Ca (II). Les atomes de calcium Ca (I) sont situés sur les bords d'une cellule unitaire hexagonale, tandis que les atomes de calcium Ca (II) forment des triangles équilatéraux avec la colonne des groupes hydroxyles structurels au milieu. Les ions

phosphates sont les plus grands ions qui construisent les cellules unitaires, car ce sont eux qui déterminent leur structure [32].

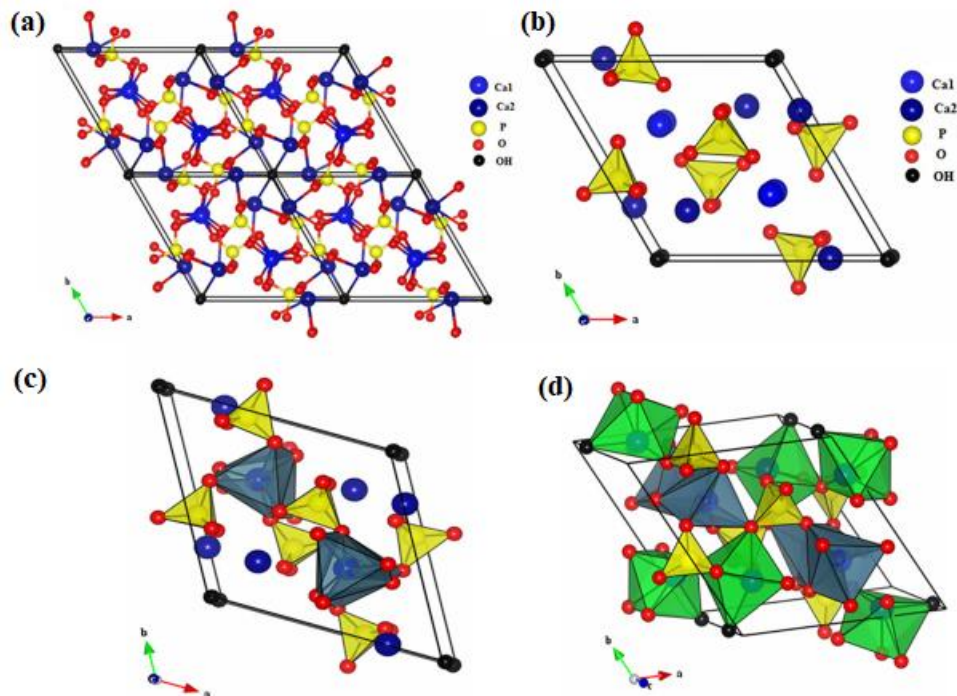


Figure 2.4 : Structure cristalline de l'HA(a) selon le plan (001); (b) projection montrant l'arrangement des octaèdres $[Ca(1)O_6]$; (c) projection montrant la séquence des octaèdres $[Ca(1)O_6]$ et des tétraèdres $[PO_4]$; et (d) projection montrant la séquence des octaèdres $[Ca(1)O_6]$ et $[Ca(2)O_6]$, ainsi que des tétraèdres $[PO_4]$ dans la structure HA.

Les tissus minéralisés sont principalement exposés à des charges mécaniques, leur fonction étant de fournir la rigidité et la résistance nécessaires. Les propriétés mécaniques d'un matériau de remplacement des tissus durs devraient ressembler à celles de leurs analogues naturels, mais elles ne permettent pas d'atteindre les performances minimales requises lors de sollicitations locales considérables [33].

Pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux contenant de l'hydroxyapatite synthétisé, des matériaux métalliques, tels que les oxydes céramiques, ou encore des fibres ont été proposés pour être incorporés avec le HA [34-36]. De fait, l'effet des terres rares, y compris tous les éléments lanthanides (tels que le lanthane, le cérium, etc.), s'avère de plus en plus préoccupant dans le domaine de l'orthopédie. L'une des principales caractéristiques de l'hydroxyapatite est sa capacité

de substitution ionique, c'est-à-dire le remplacement d'un ion de la structure HA par un autre, par exemple les ions OH^- peuvent être remplacés par des ions de charge et de taille comparables tels que F^- et Cl^- . Les sites pour les ions PO_4^{3-} peuvent être remplacés par des ions silicates et les cations calcium Ca^+ par les ions Ag^+ , Zn^{2+} , Ce^{3+} , Mg^{2+} ou Sr^{2+} [37, 38].

Par exemple, l'introduction d'ions magnésium Mg^{2+} a un effet biologique positif et améliore les propriétés d'ostéointégration du matériau [39]. Des études sur un composite dentaire chargé par l'hydroxyapatite substituée par Sr^{2+} ($\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) confirme des propriétés radiopacifiantes au composite ou peut être en mesure d'améliorer la radio-opacité de composite [40].

L'utilisation d'hydroxyapatites dopées aux ions zinc comme revêtement pour la reminéralisation des dents permet de réduire l'adhérence bactérienne et la croissance du tartre. Des études ont confirmé l'efficacité des hydroxyapatites dopées aux ions zinc pour réduire la croissance des trois pathogènes buccaux les plus courants, notamment *Aggregatibacter actinomycetemcomitans*, *Fusobacterium nucleatum* et *Streptococcus mutans* [41].

A Traitement d'argile

I. Elaboration de l'argile organophile

Conformément à ce qui a été mentionné précédemment, les argiles sont des minéraux hydrophiles. Leur incorporation dans des matrices organiques entraîne une mauvaise dispersion en raison de l'incompatibilité entre les particules d'argile et les polymères. Au cours de notre étude, deux méthodes de modification seront retenues, l'échange cationique et le greffage d'organosilane. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons issus du traitement de l'argile, nous allons discuter les différents résultats obtenus par : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction de rayons X (DRX), et l'analyse thermique différentielle (ATD/ATG).

II. Protocole expérimental

II.1. Produits utilisés

II.1.1. Argiles utilisées

Au cours de cette étude nous avons sélectionné quatre argiles commercialisées comme charge inorganique utilisé dans la fabrication de nouveaux composites dentaires. Ces argiles sont des phyllosilicates de type 2:1 (T :O:T):

- Montmorillonite (K10)

L'argile montmorillonite commerciale (K10), apparaissant sous la forme d'une poudre d'un blanc cassé à un gris pâle, a été fournie par Sigma-Aldrich.

- Montmorillonite (KSF)

L'argile montmorillonite commerciale (KSF), apparaissant sous la forme d'une poudre gris très fine, a été fournie par Sigma-Aldrich.

- Montmorillonite (Nanomer)

L'argile montmorillonite Nanomère commerciale (MMT) a été fournie par Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA). Selon le fabricant, la MMT a été modifiée par un mélange de deux agents modificateurs (Tableau 2. 1).

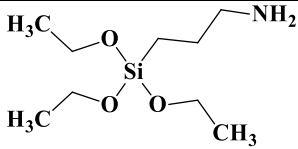
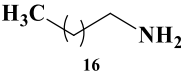
Surfactant	Structure	Manufacturer
0,5 - 5 % Aminopropyltriethoxysilane		Sigma-Aldrich, Co., St Louis, MO, USA
15-35% Octadecylamine		Sigma-Aldrich, Co., St Louis, MO, USA

Tableau 2. 1 : Structures des agents modifiants de l'argile Nanomer.

- Bentonite (BNT)

La bentonite utilisée dans ce travail provient d'une carrière située à Maghnia (nord-ouest de l'Algérie) et a été fournie par la société « ENOF » (Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-ferreux et des Substances Utiles) (Figure 2. 5). La composition chimique de la bentonite, déterminée par le laboratoire central de l'ENOF par fluorescence X, est la suivante : SiO₂ (55-65%) Al₂O₃ (12-18%) Na₂O (1-3%) CaO (1-5%) K₂O (0,76-1,75%) MgO (2-3%).



Figure 2. 5 : Emplacement de la commune de Maghnia de la wilaya de Tlemcen en Algérie.

II.1.2. Sels d'alkyl ammoniums utilisés

Les structures des agents modificateurs de l'argile BNT sont présentées dans le tableau 2. 2. Ces structures comprennent deux agents à base d'acrylate, et trois autres constitués d'une chaîne alkyle contenant 16 carbones avec des têtes polaires de type pyridinium, phosphonium et ammonium.

La sélection de ces agents est justifiée en vue d'étudier l'effet de l'encombrement stérique de la tête polaire du sel sur l'efficacité de l'échange cationique. En effet, un bon échange cationique est attribué à une augmentation de l'espace interfoliaire.

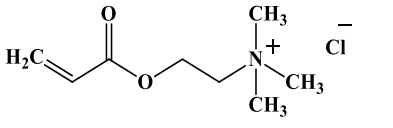
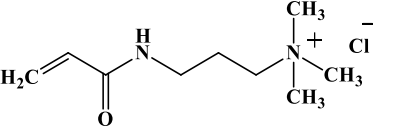
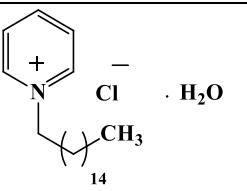
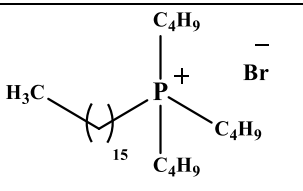
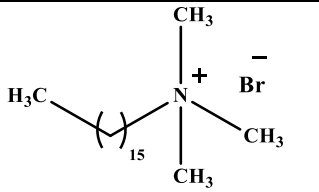
<i>Abréviation</i>	<i>Nom</i>	<i>Formule</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>AEAC</i>	<i>Chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium</i>		<i>Aldrich</i>
<i>APTAC</i>	<i>Chlorure d'acrylamidopropyltriméthyl ammonium</i>		<i>Aldrich</i>
<i>C16PCI</i>	<i>Chlorure de hexadécylpyridinium anhydre</i>		<i>Aldrich</i>
<i>C16TBPBr</i>	<i>Bromure de tributylhexadécylphosphonium</i>		<i>Aldrich</i>
<i>C16TMABr</i>	<i>Bromure de hexadécyltriméthyl ammonium</i>		<i>Aldrich</i>

Tableau 2. 2 : Structures des agents modifiants de l'argile BNT.

II.1.3. Silane utilisé (3-MPS)

Un autre agent modificateur a été utilisé, le 3-MPS (Figure 2. 6) qui contient un groupement méthoxy capable de se lier à la surface de la charge et d'augmenter également l'espace intercalé entre les couches d'argile, et un groupement méthacrylate qui va copolymériser avec les méthacrylates de la matrice organique.

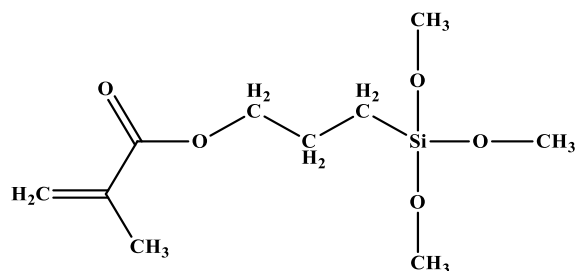


Figure 2. 6 : Structure chimique du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (3-MPS).

II.2. Mode opératoire

II.2.1. Préparation de l'argile organiquement modifiée

Afin de rendre la charge organophile, nous avons traité les argiles (K10, KSF et bentonite) par échange cationique en remplaçant des cations présents entre ses feuillets (généralement des ions Na⁺) par des ions de type ammonium d'alkyle.

Le protocole de modification organique suivi lors de ce travail est le suivant :

5 g de bentonite sont d'abord dispersés dans 100 ml d'eau distillée à 50 °C pendant 2h. Parallèlement, une quantité du sel d'ammonium correspondante à 2 fois la capacité d'échange cationique de l'argile (CEC) est dissoute dans 100 ml d'eau distillée chauffée à une température de 50 °C, le mélange est laissé sous agitation pendant 2h. Le mélange ainsi obtenu est ajouté à la suspension d'argile maintenue à 80 °C. Après 24 heures d'agitation, l'argile est récupérée par filtration, puis lavée plusieurs fois (au moins 3 fois) à l'eau distillée chaude. L'efficacité des lavages est vérifiée par l'addition de quelques gouttes de nitrate d'argent au filtrat. S'il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent, les lavages sont répétés jusqu'à l'élimination totale des ions chlorures. L'argile traitée est ensuite séchée pendant une nuit dans une étuve à 60°C, puis finement broyée [42].

II.2.2. Silanisation des argiles organo-modifiées

Dans ce cas il se s'agit plus d'un échange cationique classique mais plutôt d'un greffage (silanisation).

Dans un bicol de 250 ml contenant un barreau magnétique, on introduit 3 g d'argile + 100 ml d'eau distillée et laisser agiter pendant une 1 heure à 80°C, on ajoute 50 ml d'éthanol et continuer à agiter pendant encore 30 mn, on dissout quelques grammes de 3-MPS dans de 50ml d'éthanol et l'ajouter ensuite graduellement à la suspension d'argile. Le mélange obtenu est agité pendant 24 heures à 80 °C. L'argile modifiée est lavée plusieurs fois à l'acétone puis à l'eau distillée, le produit final

est filtré et séché à 80 °C dans l'étuve pendant une nuit. L'argile traitée est ensuite finement broyée [43].

III. Caractérisation physico-chimique des argiles modifiées

III.1. La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

III.1.1. L'échange cationique

En principe, le procédé d'échange cationique consiste à compatibiliser la montmorillonite avec le polymère et à augmenter l'espace interfoliaire de la montmorillonite en remplaçant les cations compensateurs par des cations d'alkylammonium. Un tel processus dépend du type d'ion alkylammonium. Plus précisément, la longueur de la chaîne de carbone, la taille et la forme de la tête polaire ainsi que les groupements organiques portés par l'ion [6].

Une étude comparative entre les spectres FTIR du K10 seul et du K10 modifié par différents agents modificateurs a été menée (Figure 2. 7).

En comparant le spectre IR du K10 traité avec l'AEAC et celui du K10 non traité, on remarque que les deux spectres sont superposables, aucune bande d'absorption n'est apparue de l'agent modificateur AEAC sur le spectre IR traité, la même remarque a été observé sur le spectre IR du K10 traité avec l'APATC, signe de l'échec de l'échange cationique, ce qui peut être dû à la longueur limitée de la chaîne carbonée au niveau de ces deux sels par rapport aux autres tensioactifs. Cependant, dans le cas du K10/C₁₆PCl, K10/C₁₆TBPBr et K10/C₁₆TMABr, deux bandes apparaissant entre 2800 et 3000 cm⁻¹ et correspondant à la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium (-CH₂) et les bandes situées entre (1400 et 1500cm⁻¹) sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes CH₃, qui se trouvent à 1467 cm⁻¹ pour le K10/C₁₆PCl, à 1457 cm⁻¹ pour K10/C₁₆TBPBr, et à 1475 cm⁻¹ pour K10/C₁₆TMABr. Ces bandes démontrent l'efficacité de l'échange cationique.

Dans ce contexte, il a été démontré que plus les chaînes carbonées des ions alkylammonium à la surface de la montmorillonite sont courtes, moins le gonflement est important. La mise en œuvre d'ions ammonium à longues chaînes carbonées, conduisant ainsi à une plus grande densité de matière dans la galerie, a pour conséquence un gonflement maximal de la montmorillonite [44].

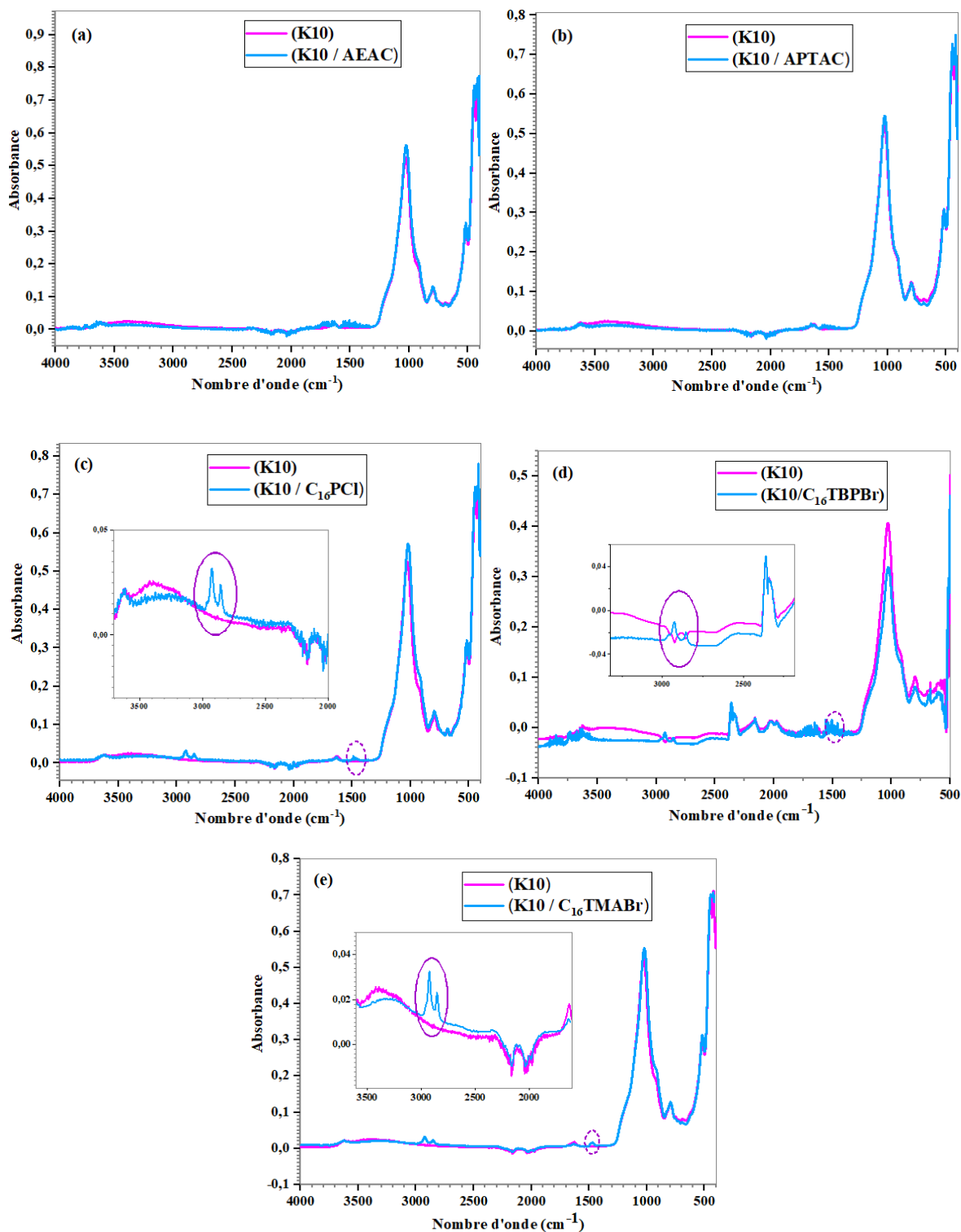
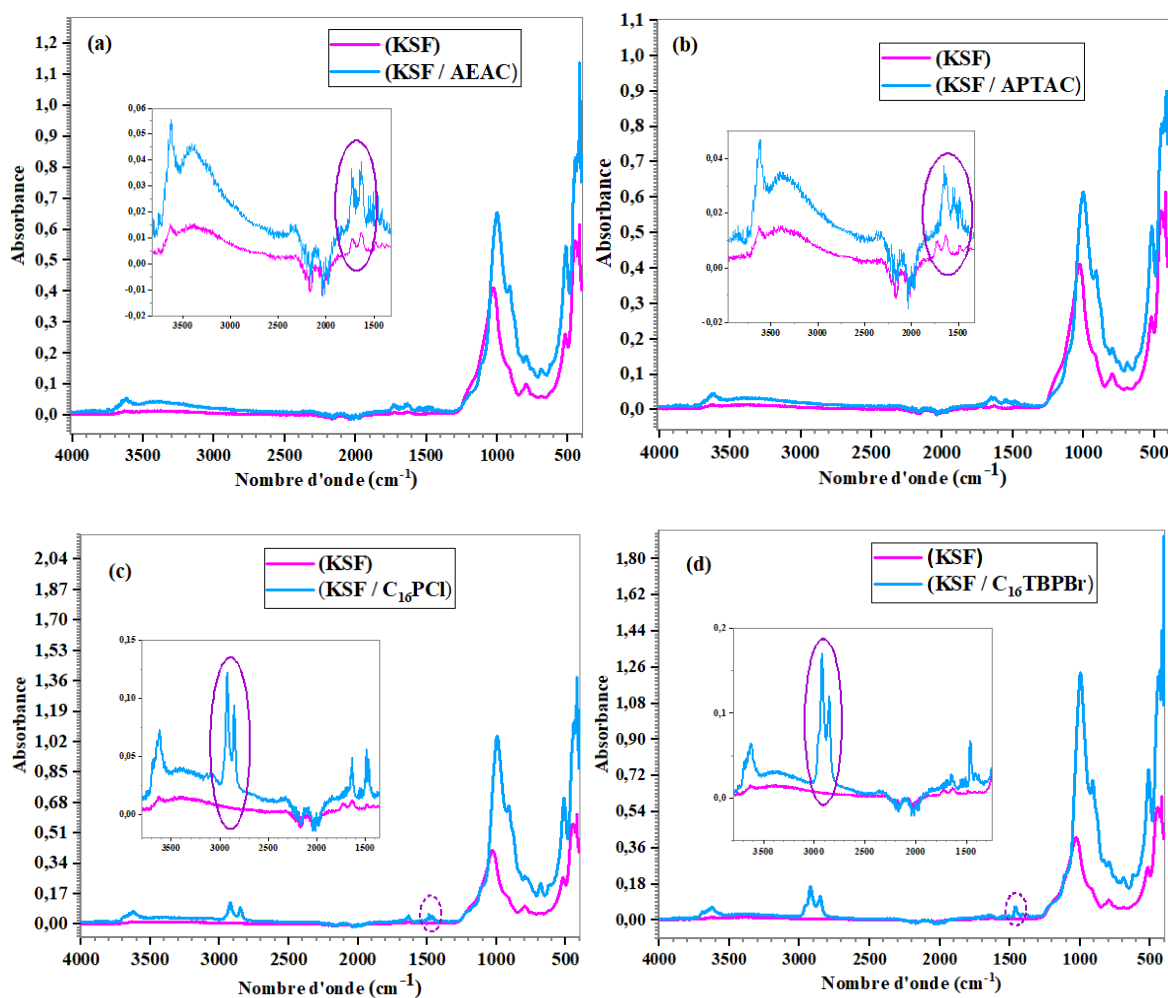


Figure 2. 7 : Spectres IRTF du K10 et du K10 modifié par (a) AEAC, (b) APTAC, (c) C_{16}PCI , (d) $\text{C}_{16}\text{TBPBr}$ et (e) $\text{C}_{16}\text{TMABr}$.

Par ailleurs, la figure 2. 8, montre l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques contenues dans les échantillons de KSF organomodifiée, confirmant de ce fait l'existence de molécules de surfactants dans l'argile KSF.

Concernant les échantillons de sels AEAC et APTAC, il apparaît des bandes à 1467 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes CH_3 . En revanche, pour les échantillons $\text{KSF}/\text{C}_{16}\text{PCL}$, $\text{KSF}/\text{C}_{16}\text{TBPBr}$ et $\text{KSF}/\text{C}_{16}\text{TMABr}$, il semble que d'autres bandes intenses apparaissent à 2853 cm^{-1} et 2925 cm^{-1} , attribuées aux vibrations symétriques et asymétriques de l'étirement C-H ($-\text{CH}_2$).



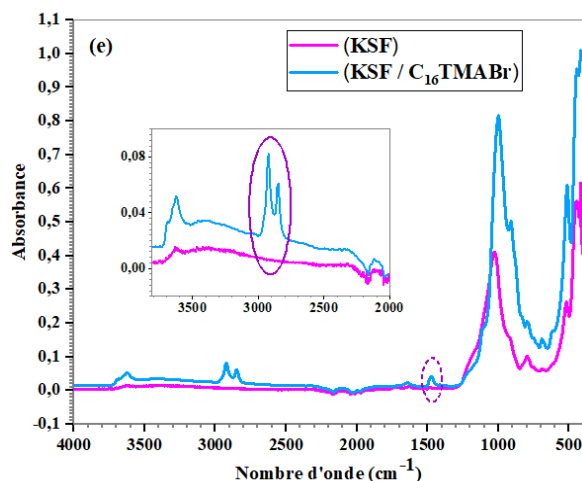


Figure 2. 8 : Spectres IRTF du KSF et du KSF modifié par (a) AEAC, (b) APTAC, (c) C₁₆PCl, (d) C₁₆TBPBr et (e) C₁₆TMABr.

En revanche pour la caractérisation de la bentonite traitée, les spectres infrarouges de (a) BNT/C₁₆PCl, (b) BNT/C₁₆TBPBr et (c) BNT/C₁₆TMABr sont présentés sur la figure 2. 9, en excluant l'utilisation des surfactants AEAC et APTAC, en raison de leurs courtes chaînes d'alkyle, ce qui limite leur incorporation dans les argiles. Tous les échantillons montrent les bandes d'absorption caractéristiques de Al(Mg)-OH à 3617cm⁻¹ et 789 cm⁻¹, et la bande intense entre 900-1200 correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Les bandes d'absorption à 3383 et 1634 cm⁻¹ du BNT brute, correspondant à la vibration d'étirement OH et à la vibration de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuilles, deviennent plus faibles pour les échantillons de BNT modifiées. Cela indique que la teneur en H₂O est réduite, ce qui entraîne un changement des caractéristiques hydrophiles à hydrophobes.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions
3617cm ⁻¹ et 789 cm ⁻¹	Al(Mg)-OH
900-1200 cm ⁻¹	Si-O
3383 cm ⁻¹	Etirement OH
1634 cm ⁻¹	Déformation des molécules H ₂ O
2849 cm ⁻¹ et 2920 cm ⁻¹	Etirement symétriques et asymétriques du méthylène (-CH ₂)
1468 cm ⁻¹	Déformation des groupes CH ₃

Tableau 2. 3 : Les bandes d'absorption caractéristiques de la bentonite.

Ainsi, pour l'ensemble des échantillons de BNT organomodifiés, les graphiques présentent des bandes d'absorption caractéristiques correspondant aux vibrations d'étirement symétriques et asymétriques du méthylène ($-CH_2$) autour de 2849 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} , la vibration de déformation des groupes CH_3 est observée à 1468 cm^{-1} [45]. Cela suggère que les agents surfactants sont présents dans l'espace intercouche du BNT.

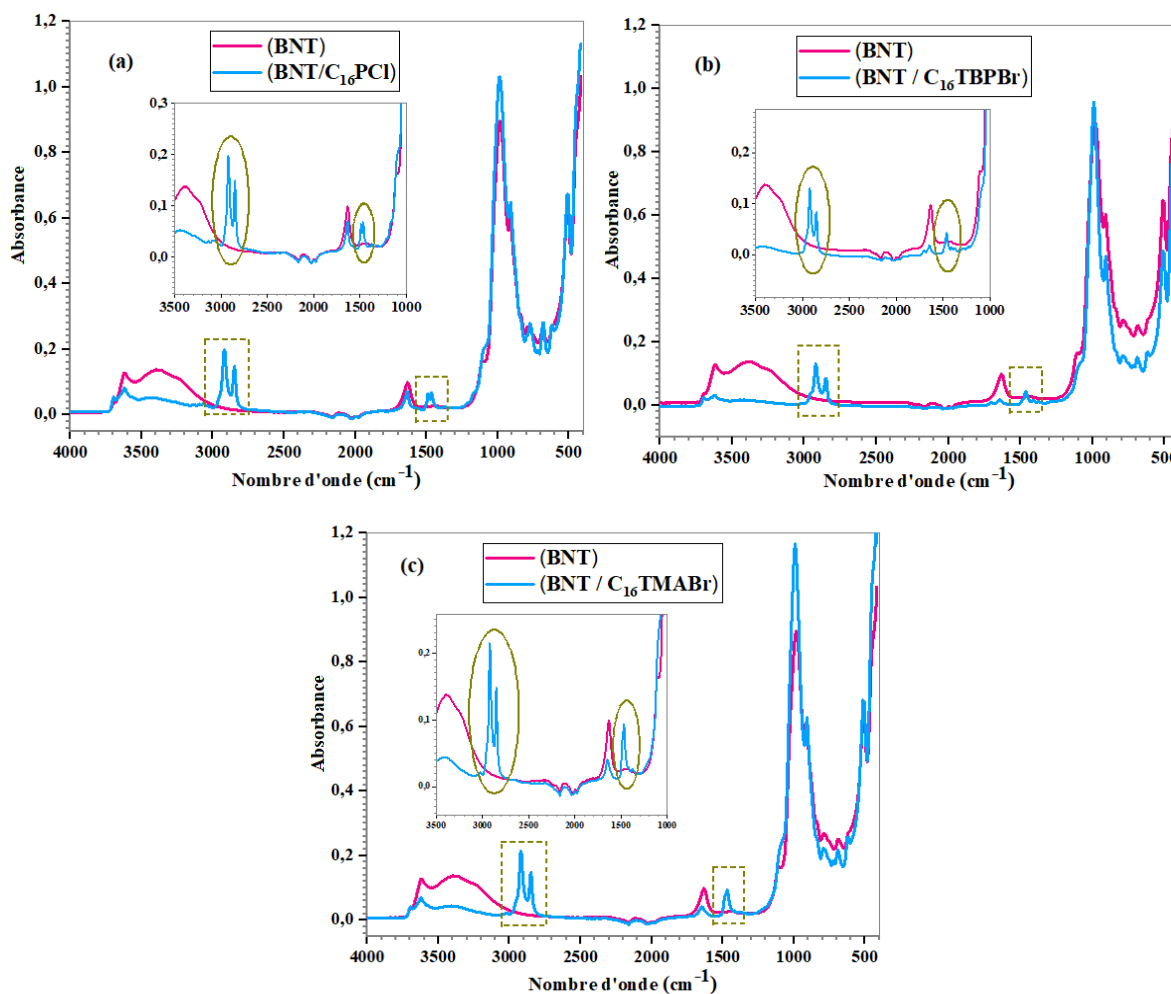


Figure 2. 9 : Spectres IRTF du BNT et du BNT modifié par (a) $C_{16}PCI$, (b) $C_{16}TBPBr$ et (c) $C_{16}TMABr$.

On a également constaté que les groupements portés par la chaîne carbonée de l'ion ammonium quaternaire influençaient la qualité de l'échange d'ions. Il est plus facile de procéder à un échange cationique lorsque le cation ammonium possède un groupement capable d'interagir avec les oxygènes de surface des couches par le biais de liaisons hydrogènes [46].

III.1.2. Le greffage d'organosilane

Quant au greffage d'organosilane sur la montmorillonite et en particulier sur la bentonite, celui-ci est moins répandu. Il consiste à créer des liaisons covalentes entre l'organosilane et l'argile. Après hydrolyse, les silanes deviennent silanols qui peuvent à leur tour avec le groupe hydroxyle de l'argile en formant des siloxanes [47].

Les argiles traitées avec le $C_{16}TMACl$ ont également été sélectionnées pour être greffées avec l'organosilane de façon à donner lieu à une double organo-modification des argiles, en vue d'obtenir une meilleure dispersion dans la matrice organique [48]. On a opté pour le sel d'alkylammonium $C_{16}TMACl$, dont la longue chaîne alkyle permet une augmentation de la contribution de l'entropie de l'énergie d'adsorption. Celle-ci entraîne plus d'interactions de Van der Waals entre les couches, favorisant ainsi un bon écartement des couches de l'argile [49].

Les 2 spectres IR des argiles (K10 et K10/ $C_{16}TMABr$) greffées par le 3-MPS montrent la disparition de la bande à 2840 cm^{-1} (CH_3 - élongation symétrique) caractéristique de la fonction Si-O-Me, prouvant que la réaction d'hydrolyse a eu lieu, au profit de l'apparition de deux nouvelles bandes d'adsorption à 1634 et 1714 cm^{-1} qui caractérisent, respectivement, la liaison C=C du groupement méthacrylate et la liaison C=O du groupement carbonyle présents dans le 3-MPS. Ce même comportement a également été observé pour les échantillons de KSF et de KSF/ $C_{16}TMABr/3$ -MPS.

Le spectre IR du BNT/3-MPS montre un déplacement des bandes caractéristiques de la vibration de flexion Si-O, indiquant un chevauchement des bandes caractéristiques de l'agent 3-MPS intercalé avec celles de l'argile minérale [50]. Les spectres de BNT et BNT/ $C_{16}TMABr$, greffés à l'aide de 3-MPS, présentent aussi des bandes d'absorption du groupe caractéristique du silane à 1295 et 1714 cm^{-1} , qui correspondent aux liaisons C-O et C=O du groupe ester. De ce fait, la modification de la surface de l'argile par le 3-MPS est donc confirmée.

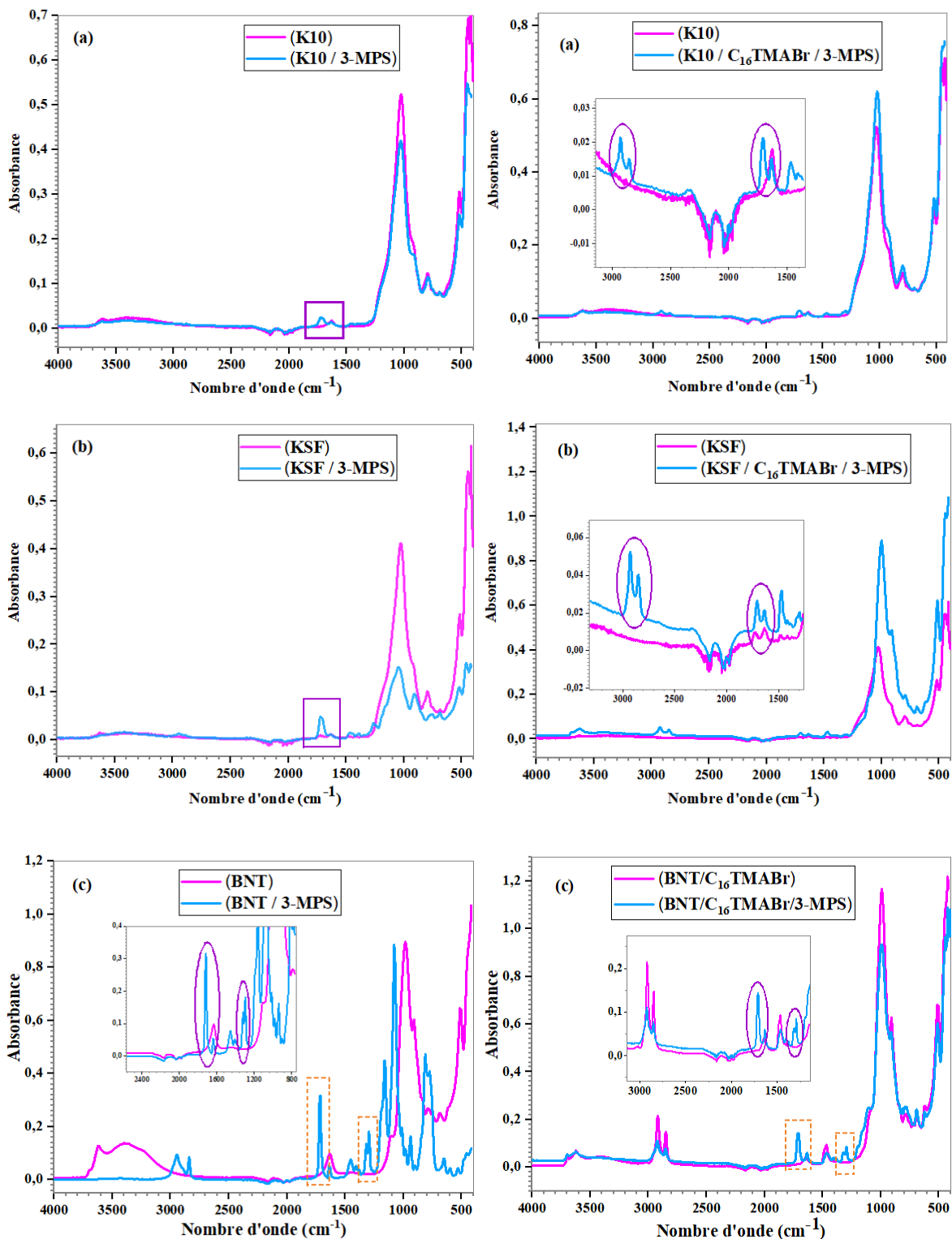


Figure 2. 10 : Spectres FTIR de (a) K10, (b) KSF et (c) BNT, natifs et organomodifiés, après silanisation avec du 3-MPS.

L'analyse par spectroscopie IRTF a confirmé la présence d'ions alkyl ammonium dans les argiles modifiées par échange cationique, ainsi que la présence de l'agent organosilane par le processus de greffage. Les analyses ultérieures ont été effectuées uniquement sur les échantillons de BNT, car le traitement a été plus réussi avec cette argile qu'avec les autres types.

III.2. La diffraction de rayons X (DRX)

La technique la plus couramment appliquée pour évaluer la structure de l'argile est la DRX. En contrôlant la position, et l'intensité des réflexions de Bragg mesurées pour les argiles modifiées chimiquement ou dispersées dans des polymères, et en les comparant au signal correspondant de l'argile native, cela permet de déterminer le degré d'intercalation pour l'argile organique, ou identifier la délamination ou même l'exfoliation dans les matrices organiques[51]. L'augmentation de l'espace entre les couches est confirmée par le déplacement des réflexions de base vers les angles de diffraction 2θ inférieurs.

En effet, l'interaction entre l'argile et l'organosilane par l'intermédiaire des silanols facilite le traitement de surface d'argile [52]. Par ailleurs, nous avons vu au début de ce chapitre que, la liaison chimique entre le silane et l'argile peut se produire soit à la surface externe de l'argile sans modifier l'espacement basal (d_{001}), soit au niveau de l'espace intercalaire et/ou des bords du minéral argileux, entraînant alors un accroissement de l'espacement basal.

Ci-dessous, la figure 2. 11, illustre les diffractogrammes des BNTs et des échantillons d'organo-BNTs modifier avec des sels uniquement ou en présence du 3-MPS. Après l'insertion de tensioactifs, on note une augmentation de l'espacement basal (d_{001}) du BNT. La BNT brute révèle notamment une réflexion principale à $2\theta = 6,52^\circ$ correspondant à un espacement inter-couche de $d_{001}=13,52 \text{ \AA}$. L'intercalation des feuillets d'argile avec les dérivés alkylammonium est affectée par la charge de la couche et sa distribution [53]. Un autre facteur contribuant à l'espacement entre les couches est l'arrangement des chaînes d'ions ammonium dans l'argile, qui dépend de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent de surface cationique [54]. Après la modification par insertion de $C_{16}PCI$ et $C_{16}TBPBr$, le diffractogramme indique un déplacement du pic basal vers des angles plus faibles ($6,47^\circ$ et $6,44^\circ$), correspondant à des espacements basaux de $13,63 \text{ \AA}$ et $13,71 \text{ \AA}$, respectivement. Cela suggère qu'un système intercalé est formé lorsque les deux agents modificateurs sont incorporés. Pour le BNT/ $C_{16}TMABr$, l'espacement basal est de $15,59 \text{ \AA}$, ce qui suggère l'existence d'une insertion réussie de l'agent tensioactif $C_{16}TMABr$ entre les feuilles du

BNT, prouvant la création d'un système exfolié. La distance basale pour les échantillons BNT/3-MPS et BNT/C₁₆TMABr/3-MPS est de 14,5 et 15,73 Å, respectivement. Dans le cas du premier système BNT/3-MPS, malgré que le 3-MPS ne possède pas de cation dans sa structure pour les échanges cationiques, il a augmenté l'espace des couches d'interface. Ceci peut être attribué à la réaction de condensation du 3-MPS sur lui-même et/ou avec les groupements OH de la couche interface dans l'espace interfoliaire, ce qui favorise l'augmentation de l'écartement des couches du BNT (Figure 2. 12). En revanche dans le deuxième système BNT/C₁₆TMABr/3-MPS, un abaissement de la distance interfoliaire par rapport au BNT/C₁₆TMABr a été observé. Cela indique apparemment, qu'une quantité des ions alkylammoniums incorporer dans l'espace interfoliaire a été perdu au cours de l'étape de silanisation par la solution eau/éthanol. Cette quantité perdue est plus importante par rapport à celle du 3-MPS présenter dans les galeries du système BNT/C₁₆TMABr/3-MPS, à cet effet la distance interfoliaire a été diminué.

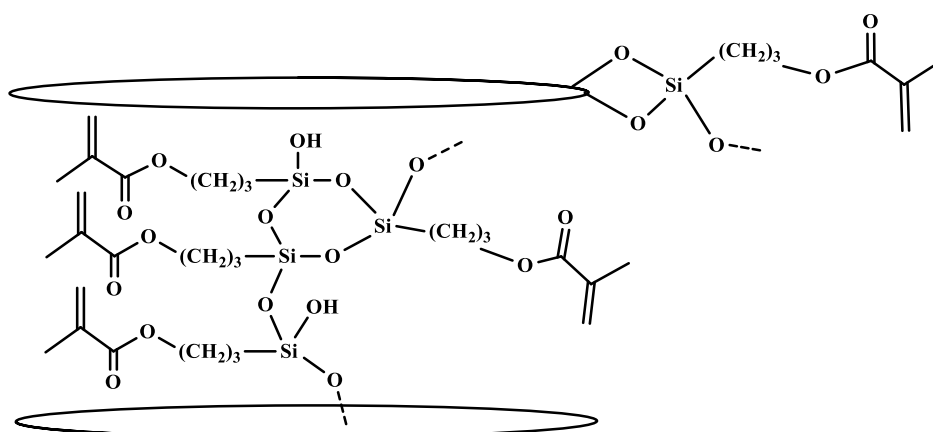


Figure 2. 11 : Possibilité de greffage du 3-MPS sur les feuillets de la bentonite.

En effet, la modification organophile se traduit par une position différente du pic basal, indiquant la périodicité de l'arrangement du plan basal, mais affecte également l'intensité et la largeur du pic, qui sont directement liées au degré de régularité. Dans le cas des organo-BNT, un pic focalisé est observé, indiquant la formation d'une structure régulière [55]. Le déplacement de l'angle de réflexion basal des minéraux argileux vers des angles plus faibles indique la formation d'une structure intercalée. Par ailleurs, l'élargissement et la réduction de l'intensité du pic suggèrent la présence d'une structure désordonnée intercalée ou exfoliée [56].

D'après les résultats du DRX et les données de la littérature [57], il est suggéré que l'agent de couplage silane soit greffé à travers l'interface et la surface externe des feuillets d'argile. En outre, pour chaque agent de surface, la XRD montre un espacement différent entre les feuillets. Cette différence dépend de l'organisation des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire et de la quantité de matière organique échangée. Cette dernière joue également un rôle important dans l'espace interfoliaire [46].

Les résultats obtenus par DRX pour la BNT traitée sont présentés dans le tableau 2. 4 :

Argiles	2θ (°)	d_{001} (Å°)
BNT	6.52	13.52
BNT /C ₁₆ PCl	6.47	13.63
BNT /C ₁₆ TBPBr	6.44	13.71
BNT/C ₁₆ TMABr	5.66	15.59
BNT/3-MPS	6.08	14.50
BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS	5.61	15.73

Tableau 2. 4 : Pics de Diffraction et distances interfoliaires de la BNT et l'organo-BNTs.

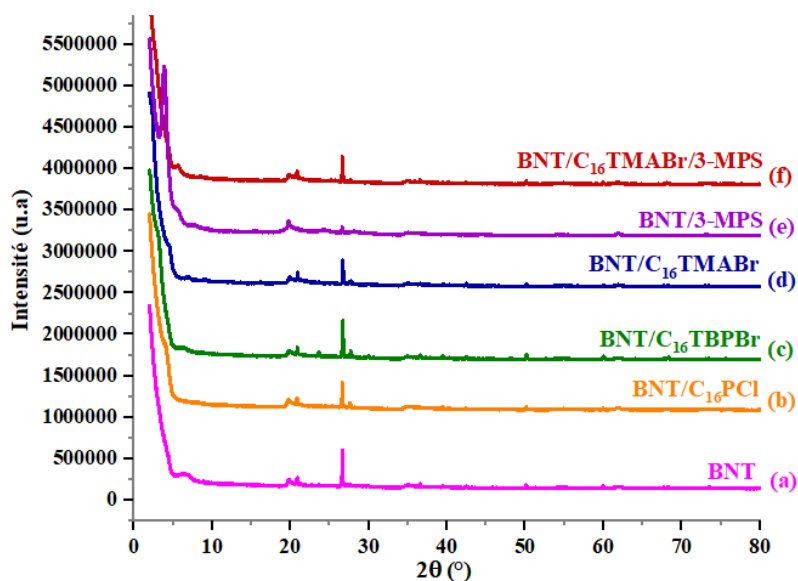


Figure 2. 12 : Diffractogrammes des (a) BNT, (b) BNT/C₁₆PCl, (c) BNT/C₁₆TBPBr, (d) BNT/C₁₆TMABr, (e) BNT/3-MPS et (f) BNT/C₁₆TMABr/3-MPS.

D'après la littérature l'augmentation de la distance interfoliaire dépend de l'organisation des chaînes hydrocarbonées du tensioactif dans les galeries de l'argile [58]. Selon le tableau 2. 3, il semble aussi que, les têtes des tensioactifs peuvent influencer la distance interfoliaire par l'encombrement stérique. En effet, plus le volume de ces têtes est important, plus l'intercalation du sel entre les feuillets d'argile est difficile, ce qui correspond en fait à une diminution du d_{001} .

III.3. L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)

La caractérisation par l'analyse thermogravimétrie permet de suivre l'évolution de la perte de masse d'un échantillon au cours d'un traitement thermique.

Les profils de dégradation TGA et DTG de l'argile brute (BNT) et des argiles organiques ont été illustrés à l'aide de la figure 2. 13. Le thermogramme TG montre qu'il y a deux étapes dans la perte de masse de l'argile brute (BNT). La première étape se produit entre la température ambiante et 200°C et est attribuée à la désorption des molécules d'eau libres entre les couches. Ensuite, la deuxième étape de décomposition se produit entre 400 et 600°C et est attribuée à la déshydratation d'eau dans l'argile [57]. Une courbe DTG montre la perte de masse du BNT de la température ambiante à 200°C, centrée à 84°C, révèle la déshydratation des molécules d'eau adsorbées autour des sites Na^+ dans la couche intermédiaire de l'argile BNT. Les courbes TG du BNT et du BNT modifiée à l'aide de surfactants montrent que la perte de masse de tous les BNT modifiés dans la plage de température de 200 à 550°C est plus importante que celle du BNT, ce qui indique que l'organomodification peut altérer les propriétés de surface du BNT en raison de la substitution des ions sodium hydratés par des surfactants. La perte de masse enregistrée pour les argiles organiques est d'environ 28,44 % (BNT/ C_{16}PCI), 32 % (BNT/ $\text{C}_{16}\text{TBPBr}$), 38,46 % (BNT/ $\text{C}_{16}\text{TMABr}$), 21,09 % (BNT/3-MPS) et 26,83 % (BNT/ $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ /3-MPS) alors que celle du BNT brut est de 5,78 %, la différence de la perte de masse du BNT modifié et du BNT brute (ou des deux matière) attribuée à l'évaporation/décomposition des surfactants présent dans l'espace interfoliaire. D'après les valeurs TGA et de perte de masse, l'intercalation du sel $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ dans la couche intermédiaire du BNT semble être beaucoup plus facile que pour les sels C_{16}PCI et $\text{C}_{16}\text{TBPBr}$, car le sel $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ contient une quantité de matière organique plus élevé par rapport aux autres. Par ailleurs, d'autres étapes de perte de masse ont été notées entre 200 et 600°C pour les argiles organiques. Pour le BNT/ $\text{C}_{16}\text{TMABr}$, deux pics dans la courbe DTG ont été observés à 269 et 428°C, liés à la perte de masse de l'agent de surface adsorbé et à la décomposition de l'agent de surface intercalé dans les couches d'argile. Il faut noter que la perte de masse dans le système

BNT/3-MPS correspond à la dégradation de l'agent de couplage 3-MPS qui est greffé à la surface et/ou à l'intérieur de l'argile.

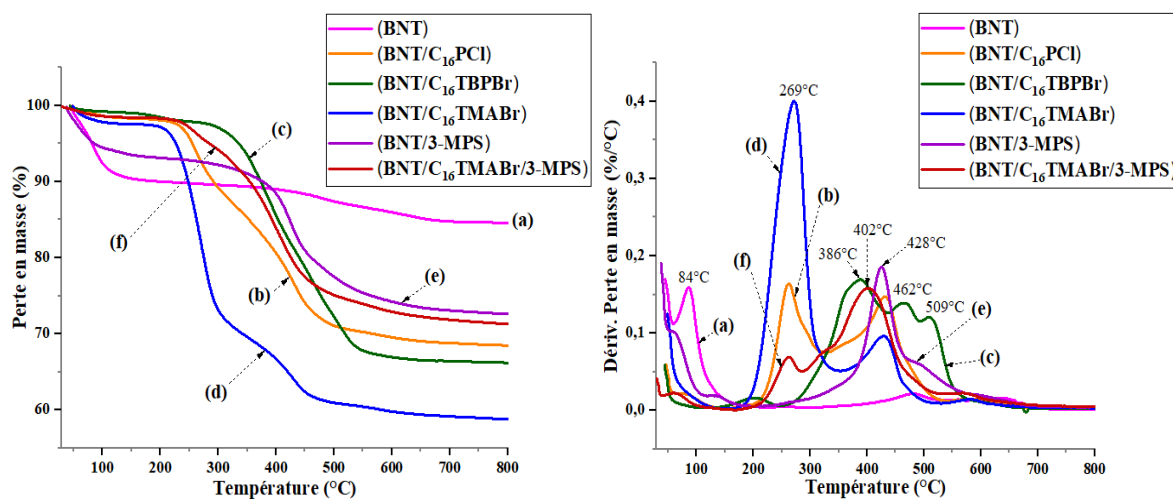


Figure 2. 13 : Courbes ATG/DTG des (a) BNT, (b) BNT/C₁₆PCI, (c) BNT/C₁₆TBPBr, (d) BNT/C₁₆TMABr, (e) BNT/ /3-MPS et (f) BNT/C₁₆TMABr/3-MPS.

	Perte en masse (%)
BNT	5.78%
BNT/C₁₆PCI	28.44%
BNT/C₁₆TBPBr	32%
BNT/C₁₆TMABr	38.46%
BNT/ 3-MPS	21.06%
BNT/C₁₆TMABr/3-MPS	26.83%

Tableau 2. 5 : Valeurs de la perte organique de BNT traitées.

Par conséquent, l'analyse thermogravimétrique a confirmé l'efficacité de l'échange cationique effectué sur la BNT et a permis de quantifier la quantité de matière organique après le traitement organophile et la silanisation.

Conclusion

Cette étude confirme l'efficacité du traitement visant à rendre les argiles organophiles et met en évidence la séparation des feuillets d'argile par échange cationique. Ces traitements ne font qu'élargir l'espace interfoliaire en remplaçant les cations compensateurs par des ions alkylammonium, conférant à l'argile un caractère organophile. De plus, la présence de matière organique a pu être mise en évidence qualitativement et quantitativement.

D'après les analyses IRTF, DRX, et TG/DTG effectuées, on peut affirmer que les traitements réalisés sur l'argile BNT sont plus efficaces lorsque l'on utilise le sel d'alkyl ammonium $C_{16}TMABr$ que les ions $C_{16}PCL$ et $C_{16}TBPBr$. Ceci est dû à la nature de la tête cationique de l'agent de surface $C_{16}TMABr$, qui facilite son incorporation dans la couche intermédiaire de l'argile. En revanche, les modificateurs pyridinium et sulfonium créent des encombrements stériques en raison de leur structure, ce qui entrave leur incorporation. Par conséquent, le greffage de silane a été effectué sur le BNT/ $C_{16}TMABr$, ce qui a donné lieu à une double organo-modification du BNT, en utilisant à la fois un sel d'alkylammonium et un agent silane contenant un groupement fonctionnel méthacrylate. Cette fonction méthacrylate peut réagir avec les fonctions méthacrylate de la matrice organique pendant la polymérisation, renforçant ainsi l'interface entre l'argile et la matrice de résine. Par conséquent, les études se sont poursuivies sur les échantillons BNT/ $C_{16}TMABr$ /3-MPS et sur l'argile montmorillonite Nanomer (MMT) commerciale.

Après avoir procédé au traitement et à la caractérisation des argiles organophiles, l'incorporation de ces argiles dans des matrices organiques photopolymérisables et l'étude des processus de photopolymérisation de ces matériaux peuvent désormais être envisagées.

B Traitement de l'hydroxyapatite

I. Hydroxyapatite substituée

Cette deuxième section, est destinée à l'étude de l'hydroxyapatite (HA). Par conséquent, les composites à base d'AH devraient être plus résistants et avoir une meilleure ténacité s'ils doivent être utilisés comme charge de renforcement dans le composite dentaire. Ils doivent avoir aussi une radio-opacité et un pouvoir antibactérien. Dans ce but, des oxydes métalliques ont été ajoutés à l'AH afin d'améliorer ses caractéristiques physico-chimique et biologique. Il s'agit du La_2O_3 qui est un agent radiopacifiant [59] et du CeO_2 qui permet d'améliorer les propriétés antibactériennes du composite [60]. Ces oxydes ont été dopés à différentes quantités dans l'AH. L'efficacité de ce dopage a été examinée par diverses techniques d'analyse : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction de rayons X (DRX), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II. Protocole expérimental

II.1. Produits utilisés

L'apatite naturelle (de composition approximative de l'apatite synthétique) a été obtenue à partir d'os de bovins frais (BHA). Le segment de tige d'os fémoraux de bovins a été obtenu (les composants épiphysaires ont été exclus en raison de la présence excessive de résidus organiques). Les poudres de CeO_2 et de La_2O_3 ont été fournies par (Aldrich, Allemagne).

II.2. Mode opératoire

II.2.1. Préparation du BHA

Les échantillons d'os de fémur ont d'abord été nettoyés pour éliminer les tissus et les substances visibles à la surface des os, puis les parties de la tête des os ont été coupées et la moelle dans les tiges de tous les os a été enlevée par ébullition dans l'eau dans un autocuiseur pendant 4 heures pour éviter la formation de suie au cours du processus de calcination. Après le processus d'ébullition, les tiges retenues ont été déprotéinisées avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH , 1%) pendant 48 heures, lavées avec de l'eau distillée et ensuite calcinées à 850°C pendant 4 heures pour s'assurer que les substances organiques sont complètement éliminées afin d'éliminer toute contamination microbienne. Les échantillons blancs obtenus ont d'abord été broyés dans un mortier pour produire des poudres d'hydroxyapatite. Ensuite, ils ont été broyés dans un récipient recouvert de zircone par des billes de zircone jusqu'à l'obtention d'une poudre fine ($50\ \mu\text{m}$) [61].

II.2.2. Préparation des BHA-CeO₂

La poudre de BHA obtenue a ensuite été mélangée avec 5, 10 et 20 % en poids de CeO₂ séparément. Chaque mélange a ensuite été broyé pendant 4 heures supplémentaires. Conformément à la norme britannique 7253 [62], les mélanges de poudres préparés ont été pressés entre deux matrices en acier trempé sous une pression de 350 MPa. Les compacts composites cylindriques ont été frittés pendant 4 heures à 1300°C [63].

II.2.3. Préparation des BHA- La₂O₃

La préparation de la charge BHA- La₂O₃ est réalisée selon le même protocole en utilisant 5, 10 et 20 % en poids de La₂O₃ et les échantillons compactés ont été frittés à 1100°C pendant 4h [64].

Les charges d'hydroxyapatites substituées obtenus sont ensuite broyées et tamisée avec un tamis du diamètre de 50 µm.

III. Caractérisation physico-chimique des BHA dopés

III.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

Les figures 2. 13 et 2. 14 présentent deux spectres IRTF, celui de l'hydroxyapatite dopée au cérium, ainsi que celui de l'hydroxyapatite dopée au lanthane.

Les spectres IR des échantillons de La₂O₃ et CeO₂ sont dominés par les bandes PO₄ caractéristiques de l'HA : un étirement asymétrique $\nu_3(PO_4^{3-})$ à 1017 cm⁻¹ avec un épaulement à 1091 cm⁻¹, un étirement symétrique $\nu_1(PO_4^{3-})$ à 960 cm⁻¹, une flexion asymétrique $\nu_4(PO_4^{3-})$ à 562 et 598 cm⁻¹. La bande relativement faible et large à 467 cm⁻¹, a été attribuée au mode de flexion symétrique $\nu_2(PO_4^{3-})$. Un pic commun à 630 cm⁻¹ a été attribué à la libration OH. Ce résultat est en accord avec la littérature [21].

Suite à la vibration des groupes phosphates et des ions hydroxydes, l'hydroxyapatite absorbe les radiations infrarouges. La position des bandes caractéristiques des modes de vibration des groupes de l'hydroxyapatite, leur intensité ainsi que leur attribution sont indiquées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2. 6) [65].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité	Attributions
3562	Moyenne	OH ⁻
1081	Forte	$\nu_3(PO_4^{3-})$

1030	Très forte	$\nu_3(PO_4^{3-})$
954	Forte	$\nu_1(PO_4^{3-})$
631	Moyenne	OH ⁻
601	Forte	$\nu_4(PO_4^{3-})$
570		
647	Moyenne	$\nu_2(PO_4^{3-})$

Tableau 2. 6 : Positions et intensités des bandes IR de BHA.

La figure 2. 14, révèle que lorsque la teneur en cérium est augmentée, l'intensité des bandes OH et P-O est légèrement diminuée. Il est supposé que la formation de cette bande pourrait être due à la protonation partielle des ions PO_4^{3-} de surface pour équilibrer le déficit en cations dans la structure cristalline de l'BHA [66]. Cela pourrait être dû à un changement de charge électrique de la structure du réseau de l'BHA en raison de la substitution Ce^{3+}/Ce^{4+} . Lorsque les ions Ce^{3+}/Ce^{4+} remplacent Ca^{2+} , les -OH sont transformés en O^{2-} pour équilibrer les charges électriques, cela entraîne des modifications de la force de liaison entre les ions, ce qui conduit à l'affaiblissement des vibrations O-P-O et P-O et donc à l'affaiblissement de la bande PO_4^{3-} [67]. De plus la disparition de ces liaisons à la bande 875 cm^{-1} attribuées au HPO_4^{2-} dans les spectres dopés par 5, 10 et 20% de CeO_2 , prouvant que la réaction de substitution a eu lieu.

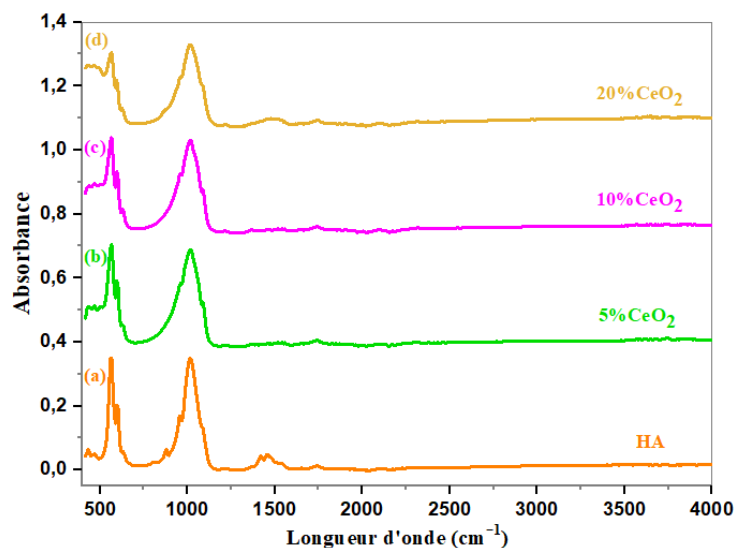


Figure 2. 14 : Spectre IR caractéristique de CeO_2 -BHA.

En revanche, les spectres de la figure 2. 15, montre l'apparition d'un nouveau pic attribué à La–O a été signalé à 505 cm^{-1} pour les échantillons de La-BHA avec de dopage de 5 à 20 %. L'intensité de ce pic augmente avec la teneur en La [67, 68].

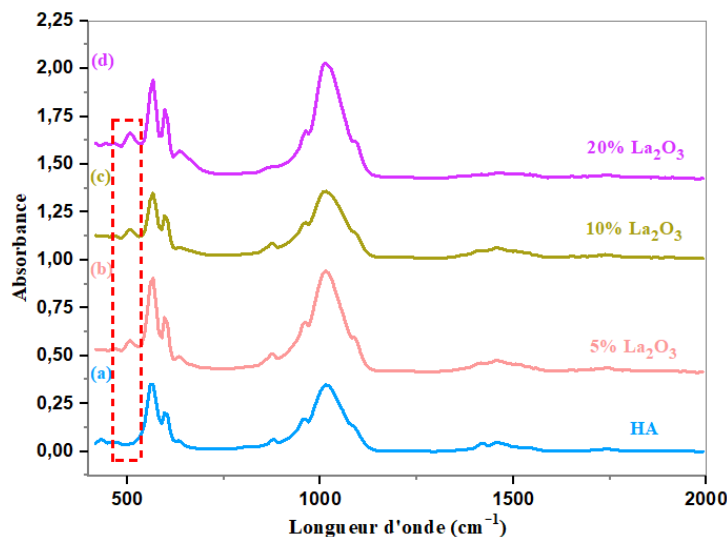


Figure 2. 15 : Spectre IR caractéristique de La₂O₃-BHA.

III.2. La diffraction de rayons X (DRX)

Les diagrammes de DRX sont illustrés aux figures 2. 16 et 2.17. Ces deux figures de diffraction sont similaires. En se référant aux fiches ASTM de l'hydroxyapatite, on constate que tous les pics répertoriés dans les fiches sont présents. Il s'agit donc de pure hydroxyapatite [69].

Différentes concentrations de renfort CeO₂ (5, 10 et 20 % en poids) sont représentées à la Figure 2. 16. Le tracé DRX des échantillons à 5 % de CeO₂ présente des pics de diffraction importants appartenant aux phases stables de l'hydroxyapatite et de la whitlockite. Pour les échantillons composés de BHA-10 % en poids de CeO₂ ainsi que BHA-20 % en poids de CeO₂, les diagrammes présentent des pics de diffraction importants appartenant aux phases stables de l'hydroxyapatite et de la whitlockite. Par ailleurs, des pics de diffraction de l'oxyde de cérium et des phases intermétalliques de phosphate de calcium et de cérium sont également observés. Bien qu'aucune nouvelle phase n'ait été observée dans les échantillons CeO₂-BHA à 5 % en poids, l'examen des diagrammes DRX a révélé les réactions qui se sont produites pendant le frittage et qui ont entraîné la formation de composés intermétalliques qui correspondaient parfaitement aux transformations de phase, la quantité de phase whitlockite ayant diminué et augmenté dans la phase phosphate de

calcium et de cérium pour les teneurs en CeO_2 de 5 % en poids, 10 % en poids et 20 % en poids [70].

En ce qui concerne les teneurs en CeO_2 de 10 et 20 % en poids, il est à noter que les pics de CeO_2 sont beaucoup plus dominants par rapport à ceux obtenus avec une teneur en CeO_2 de 5 % en poids.

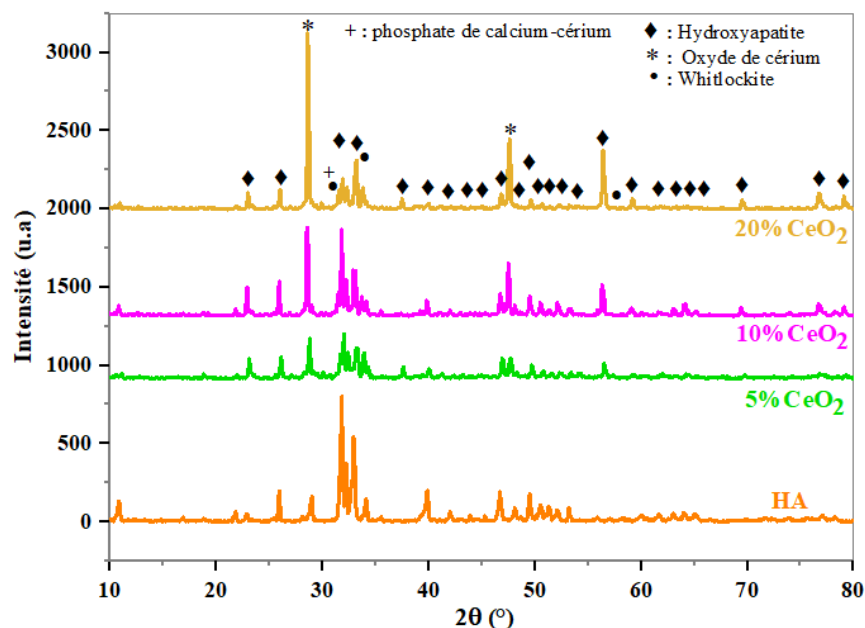


Figure 2. 16 : Les diagrammes DRX de CeO_2 -BHA.

Les diagrammes DRX du BHA et des échantillons de BHA- La_2O_3 sont présentés dans la figure 2. 17. Tous les diagrammes présentent les pics caractéristiques de l'HA. Pour toutes les échantillons de 5, 10 et 20%, un petit pic apparaissant autour de $29,91^\circ$ est attribué au plan de diffraction (101) et à l'incorporation de La_2O_3 dans l'échantillon d'HA [64].

Pour tous les composites de BHA- La_2O_3 , des phases de HA, hydroxyde de lanthane ($\text{La}(\text{OH})_3$) et La_2O_3 ont été détectées. L'intensité des pics DRX indique une augmentation de la cristallinité des composites qui pourrait être attribuée à l'incorporation de La_2O_3 dans l'HA [71].

Les résultats de la DRX indiquent que le La a été introduit avec succès dans le réseau de l'apatite. L'introduction de La a amélioré le degré de cristallisation et le traitement thermique a fourni une énergie externe plus élevée pour introduire La dans la structure cristalline du BHA.

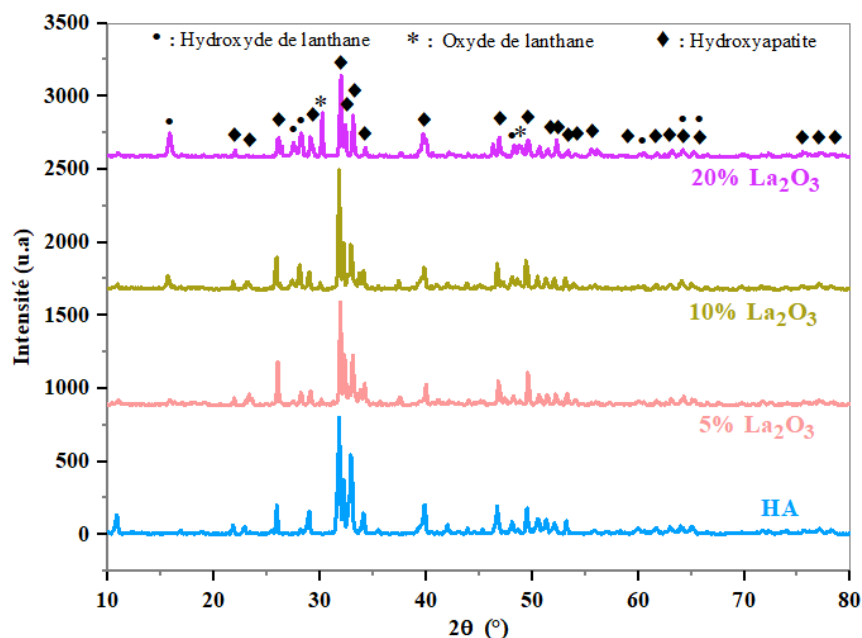


Figure 2. 17 : Les diagrammes DRX de La_2O_3 -BHA.

III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage illustrent la morphologie générale de la surface des échantillons de 10% Ce_2O -BHA, et de 10% La_2O_3 -BHA.

D'après les observations réalisées à partir d'un microscope électronique à balayage équipé d'un instrument EDX (analyse quantitative) sur le BHA dopée, on observe la présence d'une structure d'agrégats de grains sphériques de taille hétérogène à la fois pour le CeO_2 et pour le La_2O_3 , dont certains interstices entre les grains forment des pores (Figure 2. 18).

De même, une variation dans la distribution de la taille des grappes peut être observée dans les images MEB. Cela suggère que l'augmentation de la concentration de CeO_2 augmentera également sa distribution dans l'échantillon de manière relative. Toutefois, cela ne signifie pas que la distribution soit totalement uniforme. La variation de la taille et de la distribution des grappes (en fonction de la teneur en CeO_2) était similaire pour les zones aléatoires sélectionnées au microscope électronique à balayage.

Les particules du BHA traitées à haute température ont tendance à s'agglomérer, créant des polycristaux [72]. Une augmentation de la taille des particules et de l'aggrégation a été observée

avec le dopage au cérium, ce qui pourrait être dû aux changements de charge de surface lors de la substitution.

Par ailleurs, les spectres EDX des figures 2. 19 et 2. 20, ont révélés la présence des éléments : O, P, Ca, Ce et La. Les résultats de EDX aussi montrent que le CeO_2 -BHA a un pourcentage de Ce environ 14,4%, et pour le La_2O_3 -BHA le pourcentage de La est à 5,3%.

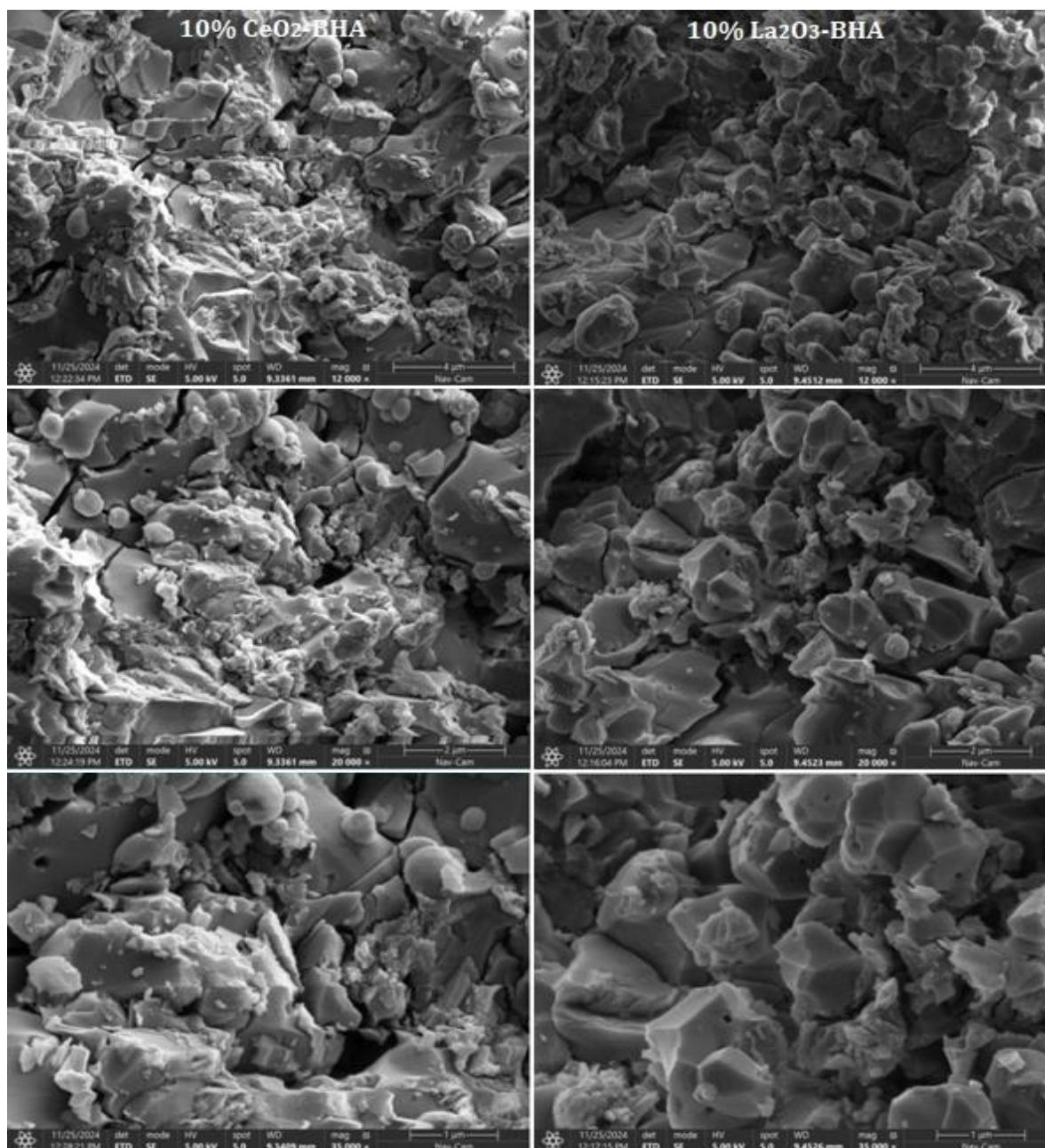
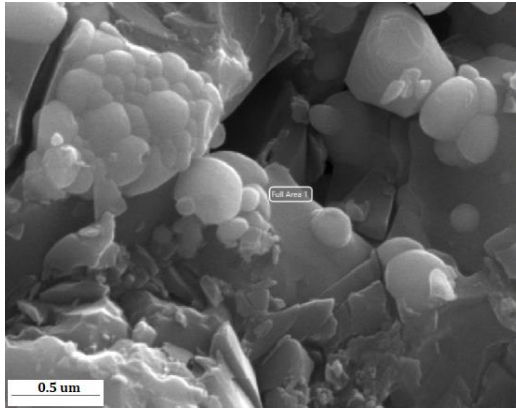


Figure 2. 18 : Images MEB des éléments présents dans le CeO_2 -BHA et La_2O_3 -BHA.



Élément	% en poids
O	49.0
P	10.8
Ca	25.8
Ce	14.4

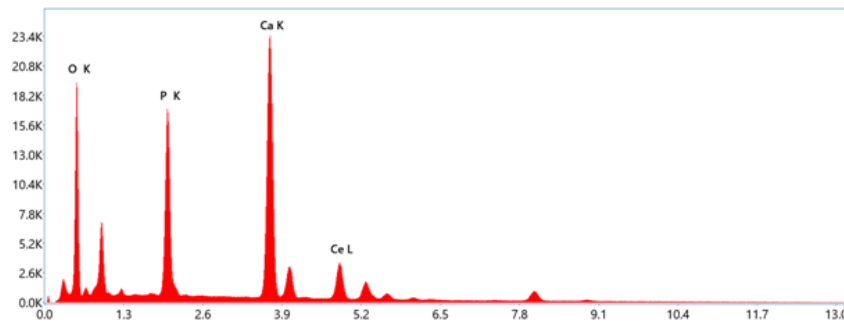
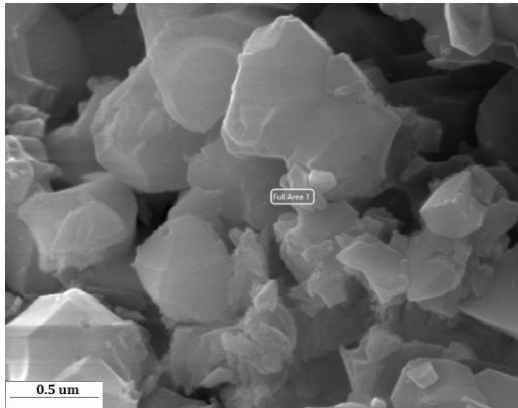


Figure 2. 19 : Spectre EDX des éléments présents dans le CeO₂-BHA.



Élément	% en poids
O	53.8
P	10.9
Ca	30.1
La	5.3

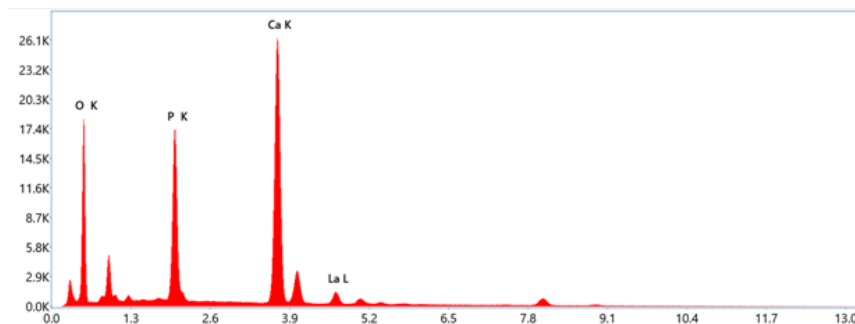


Figure 2. 20 : Spectre EDX des éléments présents dans le La₂O₃-BHA.

Conclusion

Depuis leur apparition dans le secteur des matériaux biomédicaux, les biocéramiques ont fait l'objet de recherches visant à améliorer leurs performances. La conception de nouvelles compositions et structures de biocéramiques composites est essentielle pour améliorer les caractéristiques du matériau. Dans cette étude, les propriétés structurales du BHA dans différentes compositions avec 5, 10 et 20 % en poids de La_2O_3 et de CeO_2 ont été analysées.

Toutes les analyses physico-chimiques nous donnent une première idée de la composition et de la structure des hydroxyapatites traitées. Les résultats ont révélé que les ions cérium et lanthane ont été dopés avec succès dans l'hydroxyapatite BHA. D'autres phases supplémentaires de phosphate de calcium et d'ions Ce, ont été détectées par DRX pendant l'analyse des phases. Mais la quantité de ces phases n'est pas suffisante pour provoquer un changement structurel général. Le MEB a montré que la morphologie du BHA est passée à une structure d'agrégats de grains sphériques de taille hétérogène.

Les deux techniques (DRX/MEB) confirment la structure de l'apatite dans les deux cas, et l'introduction d'éléments dopants ne la modifie pas. Cependant, étant donné que le niveau de dopage est faible, une déformation locale peut se produire à la position de l'élément dopant, mais cela ne conduit pas à un changement global de la structure de l'apatite.

Références

1. Kotal, M. and A.K. Bhowmick, *Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges*. Progress in Polymer Science, 2015. **51**: p. 127-187.
2. Van Son, V., *Elaboration, characterization and simulation of biobased polymer/clay nanocomposites: new materials for the eco-design*. 2016.
3. Vo, V.S., *Élaboration, caractérisation et simulation de nanocomposites argile-polymère : des nouveaux matériaux pour l'éco-conception*. 2016.
4. De Paiva, L.B., A.R. Morales, and F.R.V. Díaz, *Organoclays: properties, preparation and applications*. Applied clay science, 2008. **42**(1-2): p. 8-24.
5. Lee, S.M. and D. Tiwari, *Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview*. Applied Clay Science, 2012. **59**: p. 84-102.
6. Zenasni, M.A., *Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue)*. Autre. Université de Lorraine, 2015.
7. Theng, B., *Polymer-clay nanocomposites*. Developments in clay science, 2012. **4**: p. 201-241.
8. Paul, D.R. and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. Polymer, 2008. **49**(15): p. 3187-3204.
9. Pavlidou, S. and C.D. Papaspyrides, *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(12): p. 1119-1198.
10. Tiwari, R.R., K.C. Khilar, and U. Natarajan, *Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites*. Applied Clay Science, 2008. **38**(3-4): p. 203-208.
11. Wagner, J., et al., *Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds*. Environmental science & technology, 1994. **28**(2): p. 231-237.
12. Chen, B., et al., *Configurations of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(16): p. 6093-6100.
13. Ezquerro, C.S., et al., *Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cations*. Applied Clay Science, 2015. **111**: p. 1-9.
14. Calderon, J.U., B. Lennox, and M.R. Kamal, *Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays*. Applied Clay Science, 2008. **40**(1-4): p. 90-98.
15. Avalos, F., et al., *Phosphonium salt intercalated montmorillonites*. Applied Clay Science, 2009. **43**(1): p. 27-32.
16. Wang, C.-C., et al., *Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite*. Journal of colloid and interface science, 2004. **280**(1): p. 27-35.
17. Bertuoli, P.T., et al., *Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane*. Applied Clay Science, 2014. **87**: p. 46-51.
18. Sauro, S., et al., *Therapeutic effects of novel resin bonding systems containing bioactive glasses on mineral-depleted areas within the bonded-dentine interface*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2012. **23**: p. 1521-1532.
19. Mahmoodian, M., B. Pourabbas, and A.B. Arya, *Preparation and characterization of Bis-GMA/TEGDMA/clay nanocomposites at low filler content regimes*. Journal of composite materials, 2010. **44**(11): p. 1379-1395.
20. Nikolaidis, A.K., et al., *Synthesis and characterization of dental nanocomposite resins filled with different clay nanoparticles*. Polymers, 2019. **11**(4): p. 730.
21. Khoshshima, S., et al., *Structural, mechanical and biological properties of hydroxyapatite-zirconia-lanthanum oxide composites*. Ceramics International, 2016. **42**(14): p. 15773-15779.
22. Vallet-Regi, M. and J.M. González-Calbet, *Calcium phosphates as substitution of bone tissues*. Progress in solid state chemistry, 2004. **32**(1-2): p. 1-31.

23. Elliott, J.C., *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. 2013: Elsevier.
24. Dorozhkin, S.V., *Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine*. Materials, 2009. **2**(2): p. 399-498.
25. Omelon, S.J. and M.D. Gryn timer, *Relationships between polyphosphate chemistry, biochemistry and apatite biomineralization*. Chemical reviews, 2008. **108**(11): p. 4694-4715.
26. Liu, Q., et al., *Insight into biological apatite: physiochemical properties and preparation approaches*. BioMed research international, 2013. **2013**(1): p. 929748.
27. Vallet-Regí, M., D.A. Navarrete, and D. Arcos, *Biomimetic nanoceramics in clinical use: from materials to applications*. Vol. 5. 2008: Royal Society of Chemistry.
28. LeGeros, R.Z., *Calcium phosphate-based osteoinductive materials*. Chemical reviews, 2008. **108**(11): p. 4742-4753.
29. Zakharov, N., et al., *Calcium hydroxyapatite for medical applications*. Inorganic Materials, 2004. **40**: p. 641-648.
30. Fihri, A., et al., *Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis*. Coordination Chemistry Reviews, 2017. **347**: p. 48-76.
31. De Leeuw, N., *Local ordering of hydroxy groups in hydroxyapatite*. Chemical Communications, 2001(17): p. 1646-1647.
32. Elliott, J., *General chemistry of the calcium orthophosphates*. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, 1994: p. 1-9.
33. Gunduz, O., et al., *Improvement of microstructure of bovine hydroxyapatite (BHA) with machineable fluorapatite glass (MFG)*. Key Engineering Materials, 2008. **361**: p. 495-498.
34. Salman, S., et al., *Sintering effect on mechanical properties of composites of natural hydroxyapatites and titanium*. Ceramics International, 2009. **35**(7): p. 2965-2971.
35. Gunduz, O., et al., *Bovine hydroxyapatite (BHA) strontium oxide composites*. Key Engineering Materials, 2009. **396**: p. 407-410.
36. Oktar, F.N., et al., *Mechanical properties of bovine hydroxyapatite (BHA) composites doped with SiO₂, MgO, Al₂O₃, and ZrO₂*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2007. **18**: p. 2137-2143.
37. Kolmas, J., E. Groszyk, and D. Kwiatkowska-Różycka, *Substituted hydroxyapatites with antibacterial properties*. BioMed research international, 2014. **2014**(1): p. 178123.
38. Ratnayake, J.T., M. Mucalo, and G.J. Dias, *Substituted hydroxyapatites for bone regeneration: A review of current trends*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2017. **105**(5): p. 1285-1299.
39. Webster, T.J., et al., *Hydroxylapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. II. Mechanisms of osteoblast adhesion*. Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 2002. **59**(2): p. 312-317.
40. Carvalho, E., et al., *Radiopacity and mechanical properties of dental adhesives with strontium hydroxyapatite nanofillers*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2020. **101**: p. 103447.
41. Kawamura, H., et al., *Stimulatory effect of zinc-releasing calcium phosphate implant on bone formation in rabbit femora*. Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 2000. **50**(2): p. 184-190.
42. Giannakas, A., et al., *Preparation, characterization and water barrier properties of PS/organo-montmorillonite nanocomposites*. European Polymer Journal, 2008. **44**(12): p. 3915-3921.
43. Shen, W., et al., *Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems*. Journal of colloid and interface science, 2007. **313**(1): p. 268-273.
44. Moraru, V.N., *Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media*. Applied Clay Science, 2001. **19**(1-6): p. 11-26.

45. Chen, D., et al., *Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange*. Chemical Engineering Journal, 2011. **171**(3): p. 1150-1158.
46. Rachini, A., *Nanocomposites Argiles-Photopolymères: Préparation, Caractérisation, et Application*. Thesis, the University of Haute-Alsace, 2007.
47. Le Pluart, L., *Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. 2002, Lyon, INSA.
48. Okamoto, M., *Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites: a review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2004. **10**(7): p. 1156-1181.
49. Wang, Z. and T.J. Pinnavaia, *Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(12): p. 3769-3771.
50. Ganguly, S., et al., *Organic-inorganic hybrids prepared from alkyl phosphonium salts intercalated montmorillonites*. Ceramics-Silikáty, 2012. **56**(4): p. 306-313.
51. Di, J. and D.Y. Sogah, *Exfoliated block copolymer/silicate nanocomposites by one-pot, one-step in-situ living polymerization from silicate-anchored multifunctional initiator*. Macromolecules, 2006. **39**(15): p. 5052-5057.
52. Shanmugharaj, A.M., K.Y. Rhee, and S.H. Ryu, *Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **298**(2): p. 854-859.
53. Lee, S.Y., et al., *Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants*. Applied Clay Science, 2005. **30**(3-4): p. 174-180.
54. Heller-Kallai, L., et al., *Handbook of clay science*. Developments in Clay Science, 2006.
55. Burmistr, M.V., et al., *Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes)*. Polymer, 2005. **46**(26): p. 12226-12232.
56. Monjarás-Ávila, A.J., et al., *Sodium montmorillonite concentration effect on Bis-GMA/TEGDMA resin to prepare clay polymer nanocomposites for dental applications*. Applied Clay Science, 2020. **196**: p. 105755.
57. Doufnoune, R., et al., *Silanization of natural Na⁺-maghnite algerian clay pre-intercalated with a cationic alkylphosphonium salt*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2019. **33**(6): p. 616-634.
58. Patel, H.A., et al., *Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability*. Applied Clay Science, 2007. **35**(3-4): p. 194-200.
59. Amirouche-Korichi, A., M. Mouzali, and D.C. Watts, *Effects of monomer ratios and highly radiopaque fillers on degree of conversion and shrinkage-strain of dental resin composites*. Dental Materials, 2009. **25**(11): p. 1411-1418.
60. Auffan, M., *Nanoparticules d'oxydes métalliques: relations entre la réactivité de surface et des réponses biologiques*. 2007, Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III.
61. Pazarlioglu, S.S., et al., *Effect of sintering on the microstructural and mechanical properties of meleagris gallopova hydroxyapatite*. Bio-Medical Materials and Engineering, 2014. **24**(4): p. 1751-1769.
62. Dunne, N. and R.W. Ormsby, *MWCNT used in orthopaedic bone cements*. by M. Naraghi, InTech Open Access Publisher, 2011: p. 337.
63. Gunduz, O., et al., *Preparation and evaluation of cerium oxide-bovine hydroxyapatite composites for biomedical engineering applications*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2014. **35**: p. 70-76.
64. Bozkurt, Y., et al., *Hydroxyapatite lanthanum oxide composites*. Acta Physica Polonica A, 2015. **127**.
65. Liu, Y., D. Hou, and G. Wang, *A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods*. Materials chemistry and physics, 2004. **86**(1): p. 69-73.

66. Yasukawa, A., et al., *Preparation and structure of calcium hydroxyapatite substituted with light rare earth ions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **393**: p. 53-59.
67. Serret, A., M.V. Cabanas, and M. Vallet-Regi, *Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum (III)-created anionic vacancies*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(12): p. 3836-3841.
68. Guo, D., et al., *Characterization, physicochemical properties and biocompatibility of La-incorporated apatites*. Acta biomaterialia, 2009. **5**(9): p. 3512-3523.
69. Bahlali, I., *Extraction de l'hydroxyapatite a partir de l'os bovine*.
70. Gunduz, O., et al., *Preparation and evaluation of cerium oxide-bovine hydroxyapatite composites for biomedical engineering applications*. journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2014. **35**: p. 70-76.
71. Kato, H., K. Asakura, and A. Kudo, *Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(10): p. 3082-3089.
72. Bernache-Assollant, D., et al., *Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ I. Calcination and particle growth*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(2): p. 229-241.

Chapitre 3

Etude cinétique de photopolymérisation de résines composites dentaires

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude cinétique de photopolymérisation d'une composition classique d'une formulation dentaire, à savoir le Bis-GMA et le TEGDMA comme matrice organique, amorcée par le système camphoroquinone (CQ) / méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (DMAEMA), renforcé par deux charges qui ont été élaboré dans le chapitre 2 et une charge commercialiser.

Après un résumé bibliographique réalisées sur ce système réactionnel. En premier lieu, des composites dentaires seront élaborés afin d'étudier l'effet de différents paramètres sur la cinétique de polymérisation, à savoir l'effet de la teneur en charge, l'épaisseur du film composite, l'effet de la température, ainsi que l'effet de la taille des particules de charge. Par la suite, un modèle cinétique sera utilisé, afin de nous permettes de calculer les paramètres cinétiques de réticulation, en particulier : l'ordre de réaction, la constante de vitesse et l'énergie d'activation, pour chaque système étudié.

I. Photopolymérisation du système Bis-GMA/TEGDMA chargé

Actuellement, le procédé de polymérisation par réticulation de monomères ou d'oligomères dotés de plusieurs fonctions réactives est l'une des méthodes les plus efficaces pour obtenir des réseaux de polymères tridimensionnels [1]. La matrice organique d'un composite dentaire durcit par polymérisation radicalaire de monomères de méthacrylate, soit par voie chimique, ou par voie photochimique [2], les réseaux obtenus peuvent être régulier, irrégulier, faiblement réticulé ou hautement réticulé (Figure 3. 1).

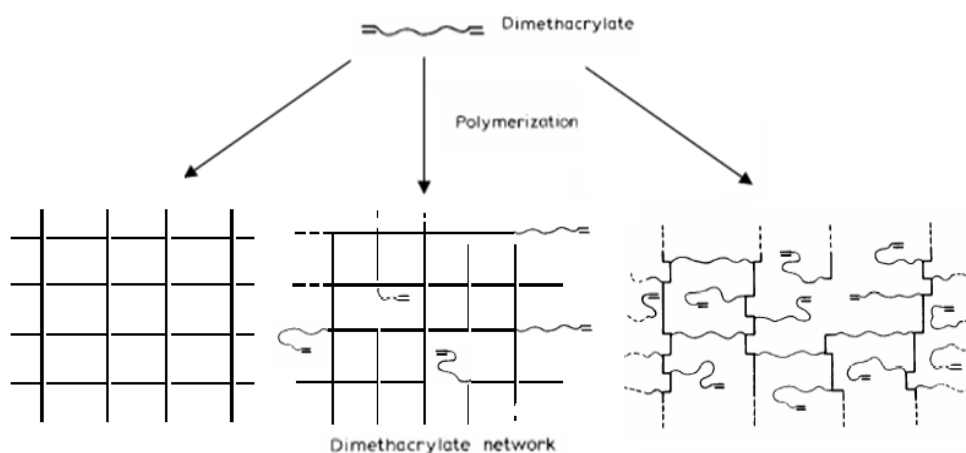


Figure 3. 1 : Schémas de formation de quelques types de réseau tridimensionnel par photopolymérisation.

Comme cela a été mentionné précédemment, la résine de base de nombreux composites dentaires se compose de Bis-GMA, une résine qui présente une faible contraction volumique au cours de la polymérisation [3, 4]. Une telle contraction réduit les contraintes internes, limite le risque de caries secondaires et augmente la durée de vie de la restauration [5, 6]. En revanche, sa viscosité élevée inhibe la mobilité du milieu réactionnel, limitant ainsi le degré de conversion (DC) des fonctions méthacryliques [7, 8]. Cela entraîne une détérioration des propriétés physiques et biologiques du matériau obtenu [9, 10]. C'est pourquoi le TEGDMA est généralement ajouté comme diluant réactif. Il s'ensuit une amélioration significative de la conversion (DC) [11, 12], qui à son tour améliore les propriétés physiques et biologiques du matériau final, mais entraîne également un retrait de polymérisation du matériau plus importante (Figure 3. 2) [13, 14]. La composition optimale de la matrice organique résulte donc d'un compromis entre les propriétés physico-biologiques et la contraction volumétrique. Il est établi que le meilleur compromis est obtenu pour une composition massique Bis-GMA/TEGDMA de 75/25. Cependant, cette composition s'accompagne d'un degré de conversion qui n'est jamais total et qui varie généralement de 55 à 75 % [11, 15, 16].

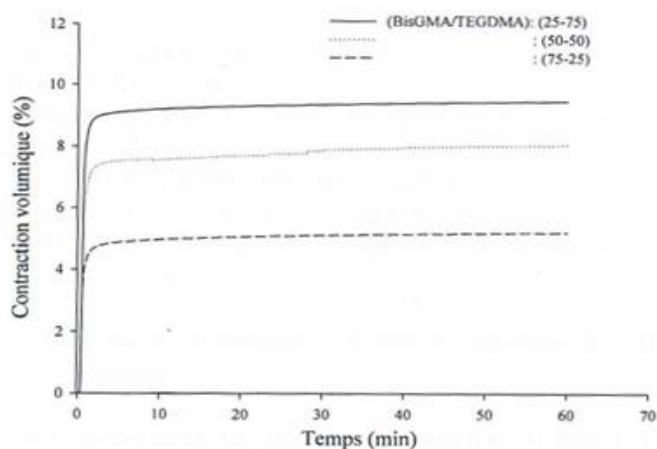


Figure 3. 2 : Evolution de la contraction volumique en fonction de la composition du Bis-GMA/TEGDMA.

L'influence du diluant réactif TEGDMA sur la cinétique de photopolymérisation a été étudiée dans une étude récente [17]. Des formulations contenant du Bis-GMA et du TEGDMA dans des proportions variables et 1% en poids du système photo-initiateur CQ/DMAEMA (1/1) ont été

analysées par photo-DSC (Figure 3. 3). Il a été constaté que la conversion augmentait avec l'augmentation de la composition en TEGDMA (Figure3. 3-(a)). Ceci peut s'expliquer par la diminution de la viscosité du mélange photopolymérisable, ce qui augmente la mobilité des fonctions réactives dans le milieu. Cependant, la conversion finale reste inférieure à 100% en raison de la vitrification du milieu réactionnel au cours de la réaction.

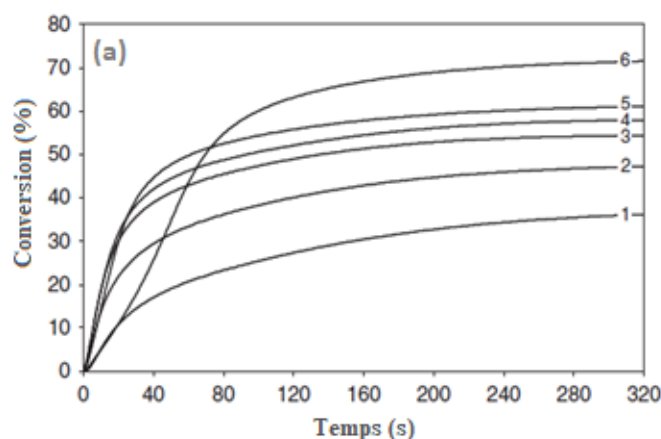


Figure 3. 3 : (a). Evolution de la conversion de la double liaison en fonction de la composition du TEGDMA à 30°C sous une irradiation de 40 mW/cm². 1 : 0 wt% ; 2 : 12.5 wt% ; 3 : 25 wt% ; 4 : 37.5 wt% ; 5 : 50 wt% ; 6 : 100 wt%.

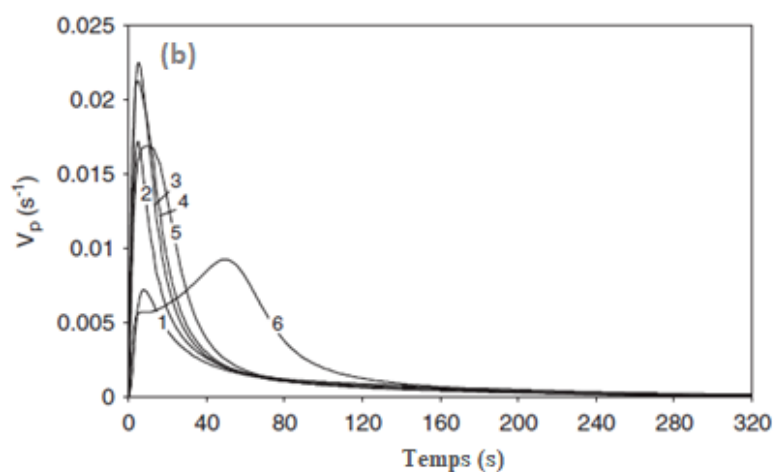


Figure 3. 3 : (b). Evolution de la vitesse de polymérisation en fonction de la composition du TEGDMA à 30°C sous irradiation de 40 mW/cm². 1 : 0 wt% ; 2 : 12.5 wt% ; 3 : 25 wt% ; 4 : 37.5 wt% ; 5 : 50 wt% ; 6 : 100 wt%.

En revanche, contrairement à la conversion, la vitesse de polymérisation n'évolue pas de façon monotone avec la composition, mais atteint un maximum pour 25% de TEGDMA (Figure 3. 3- (b)). Ceci a été attribué à une différence de réactivité entre le Bis-GMA et le TEGDMA. La vitesse de réaction du mélange des deux monomères est donc le résultat d'un compromis entre réactivité et viscosité.

Des études complémentaires [18-20], ont examiné par ailleurs l'impact du photo-initiateur. Il en ressort qu'il existe une concentration optimale du système de photo-initiateurs. La cinétique de réaction du Bis-GMA/TEGDMA (75/25% en poids) en présence de différentes concentrations du système CQ/DMAEMA équimolaire, allant de 0,5 à 1,25% en poids, a été étudiée à 30°C sous une irradiation de 40 mW/cm² (Figure 3. 4) [21]. Il a été constaté que la conversion augmente avec la concentration de CQ/DMAEMA jusqu'à 1%. La diminution de la conversion est généralement attribuée à la réaction de terminaison des radicaux en croissance avec les radicaux primaires (issus de la décomposition du photo-initiateur) présents en très grand nombre, ou par recombinaison des radicaux primaires, ce qui correspond en fait à une diminution du rendement quantique d'initiation Φ_a .

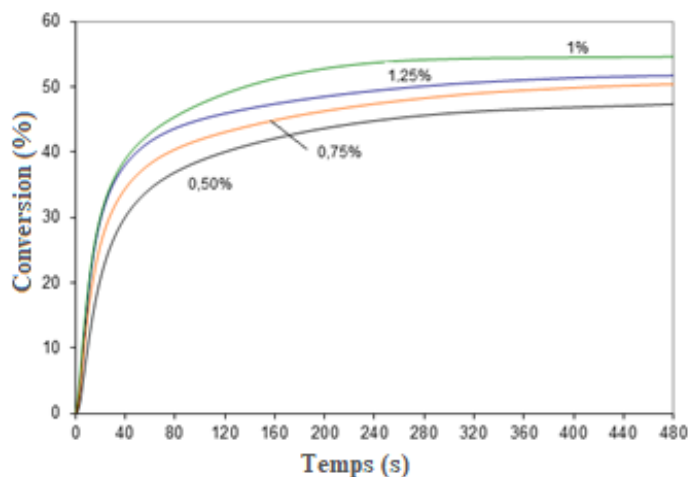


Figure 3. 4 : Évolution de la conversion de la double liaison en fonction du temps pour différentes concentrations du système photo-initiateur.

D'autres parts, l'ajout de TEGDMA dans le système Bis-GMA/TEGDMA conduit à un réseau polymère plus hétérogène [22], ceci est dû en fait à la formation des cycles lors de la polymérisation du TEGDMA (Figure 3. 5).

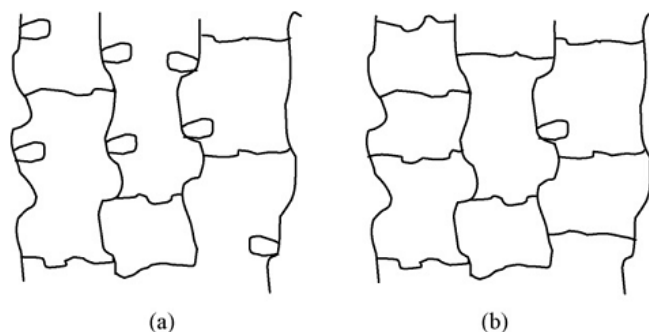


Figure 3. 5 : Représentation schématique de réseau polymère de TEGDMA avec le degré élevé (a) ou bas (b) de cyclisation apparaît dans l'arrangement.

Cette hétérogénéité a été étudiée par Achilias et al. [23]. Ils ont montré que la dégradation thermique du réseau à base de Bis-GMA se fait en une seule étape, par contre la dégradation du réseau à base de TEGDMA se fait en deux étapes. Cela confirme la présence des cycles formés lors de la polymérisation du TEGDMA (Figure 3. 6).

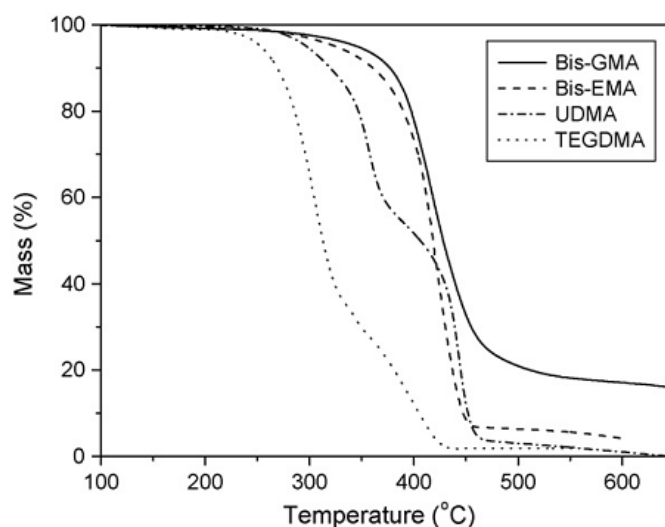


Figure 3. 6 : Décomposition thermique de réseau à base de différentes résines méthacrylates.

La bibliographie laisse apparaître que l'ajout de charges a pour effet, de modifier les cinétiques de photopolymérisation des matériaux à base de Bis-GMA/TEGDMA et que l'homogénéité du réseau formé, dépend de la tenue, de la nature et de la taille de charges [17].

II. Protocole expérimental

II.1. Préparation des composites dentaires

II.1.1. Produits utilisés

Comme cela a été mentionné précédemment, l'ensemble des travaux de cette thèse sera effectué sur une formulation dentaire qui comporte le Bis-GMA/TEGDMA comme résine et le CQ/DMAEMA comme système photoamorçant, avec différents types de charges (argiles et hydroxyapatite) employées au cours de cette thèse.

Pour la préparation de la matrice organique photopolymérisable, les monomères commerciaux utilisés sont :

- ✗ Le 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxyprop-1-oxy)phényl]propane (Bis-GMA, 98%)
- ✗ Le diméthacrylate de triéthylène glycol (TEGDMA, 95%)
- ✗ Un système de photo-amorçage formé du :
 - La camphoroquinone, comme photo-sensibilisateur (CQ, > 98%)
 - Leméthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle, comme co-amorceur donneur d'hydrogène(DMAEMA, 99%).

Les structures chimiques des réactifs utilisés sont indiquées ci-dessous (Figure 3. 7):

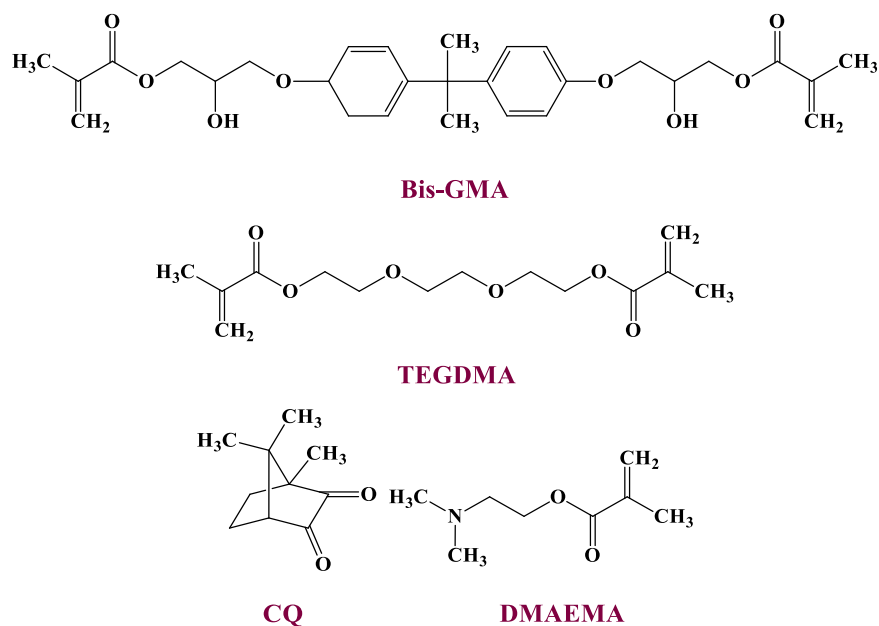


Figure 3. 7 : Structures chimiques du Bis-GMA, TEGDMA, CQ, et DMAEMA.

Pour que la réaction d'amorçage ait lieu, une condition essentielle doit être remplie : le photo-initiateur doit pouvoir être absorbé dans la zone d'émission de la lampe. Le spectre d'absorption de la camphoroquinone est représenté avec la zone d'émission de la lampe LED utilisée (provenant

d'un cabinet dentaire) (Figure 3. 8). Il s'avère que ce critère est rempli, puisque la molécule présente un pic d'absorption dont le maximum se situe à 465 nm, couvert par la zone d'émission de la lampe [24].

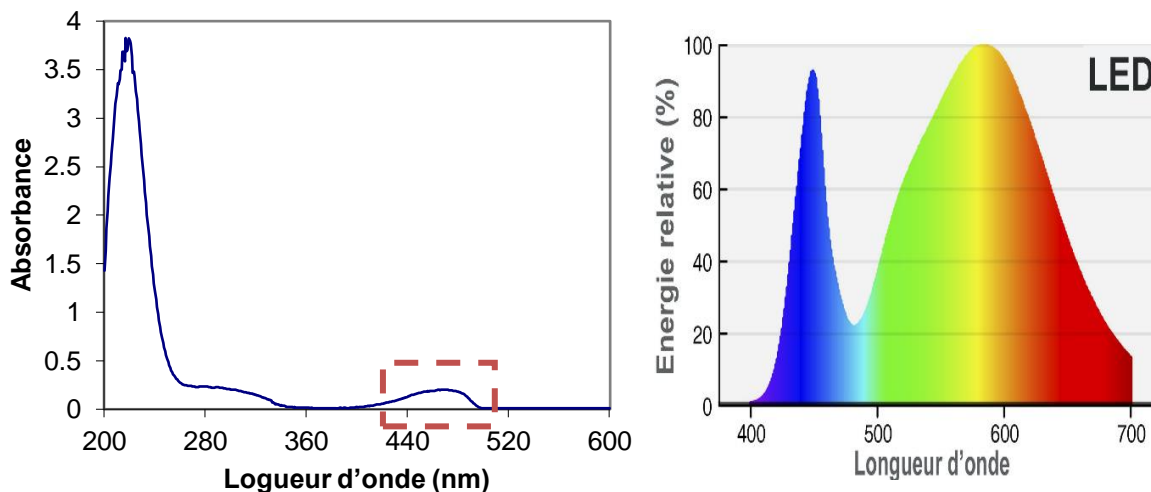


Figure 3. 8 : Spectres d'absorption de la camphoroquinone dans l'éthanol ($9.6.10^{-3}\text{mol.l}^{-1}$) avec celui d'émission de la source lumineuse (LED).

Les spectres UV visibles des monomères et du co-initiateur ont été enregistrés en fonction du temps (Annexe). Ceux-ci montrent que ces molécules n'absorbent pas dans la zone d'émission de la lampe, c'est-à-dire que la quantité de lumière produite par la source lumineuse est uniquement dirigée vers la camphoroquinone.

Par ailleurs, durant cette étude, nous avons également sélectionné trois charges comme phase inorganique pour la préparation des composites dentaires. Ces charges sont déjà démontrées dans le deuxième chapitre :

- L'argile montmorillonite Nanomère commerciale, nommer MMT;
- La bentonite traitée (BNT/C₁₆TMABr/3-MPS);
- L'hydroxyapatite bovine (biologique), nommer BHA.

II.1.2. Mode opératoire

La préparation d'un composite photopolymérisable chargée se déroule comme suit :

La matrice de méthacrylate a été préparée en mélangeant 75 % en poids de Bis-GMA et 25 % en poids de TEGDMA, ensuite un système photoinitiateur composé de 1 % en poids de CQ et de 1 %

en poids de DMAEMA, tout ceci étant mélangé pendant 30 minutes à 50°C et dans l'obscurité. Les charges ont ensuite été ajoutées à la matrice photodurcissable. La concentration de la charge variait de 0 à 50 % en poids pour les argiles et de 0 à 70 % en poids pour l'hydroxyapatite. Chaque composite expérimental a été bien mélangé pour obtenir un mélange homogène. Les formulations obtenues sont conservées au froid et à l'abri de la lumière avant leur utilisation afin d'éviter toute réaction de réticulation.

II.2. Suivi de la cinétique de photopolymérisation à l'aide de l'IR

II.2.1. Echantillonnages

Pour suivre la cinétique de photopolymérisation du matériau composite, la spectroscopie IR a été employée à l'aide d'un spectromètre IRTR Agilent Technologies Cary 630. Le système était équipé d'une cellule ATR (réflectance totale atténuée) et d'une lampe LED (lampe de polymérisation iLed, Woodpecker) pour faciliter le processus de polymérisation. La polymérisation des composites a été effectuée par l'irradiation d'une lampe LED, avec une intensité lumineuse de $\sim 2500 \text{ mW.cm}^{-2}$. Tous les paramètres cinétiques de la photopolymérisation ont été mesurés à température ambiante pendant 40 secondes. L'échantillon à analyser a été placé sur le cristal de diamant de la cellule ATR, puis recouvert d'une lame de verre pour assurer l'uniformité de la surface d'analyse. Ils ont ensuite été exposés à une source lumineuse provenant de la lampe d'initiation de la polymérisation et à un faisceau d'analyse IR, ce qui a permis de suivre la décroissance de l'absorbance de la fonction méthacrylate et de calculer le taux de conversion. L'analyse IR en mode ATR est réalisée sur la face inférieure de l'échantillon (face 2) en contact avec le cristal de diamant. La mesure ne reflète pas toute l'épaisseur de l'échantillon appliqué, mais seulement celle de la face inférieure (face 2), en raison de l'absorption du rayonnement (Figure 3. 9).

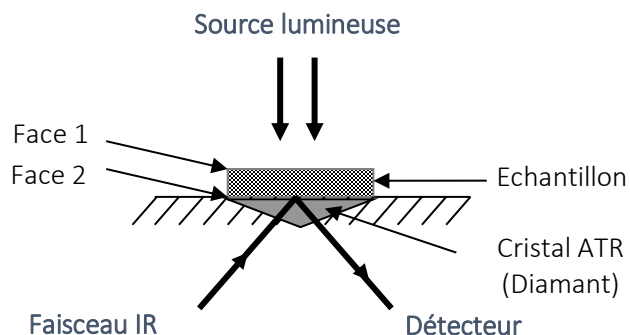


Figure 3. 9 : Représentation schématique du système d'irradiation utilisant l'analyse FTIR-ATR.

II.2.2. Analyse du graphique de photoréticulation

Le spectre infrarouge correspondant à la résine Bis-GMA/TEGDMA est illustré à la figure 3. 10. Les bandes caractéristiques de la fonction méthacrylate peuvent être identifiées à partir de ce spectre :

- 813 cm^{-1} : bande de déformation d'élongation de la liaison C-H de la fonction méthacrylate
- 1636 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la double liaison méthacrylique
- 1715 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation du carbonyle de la fonction méthacrylate.

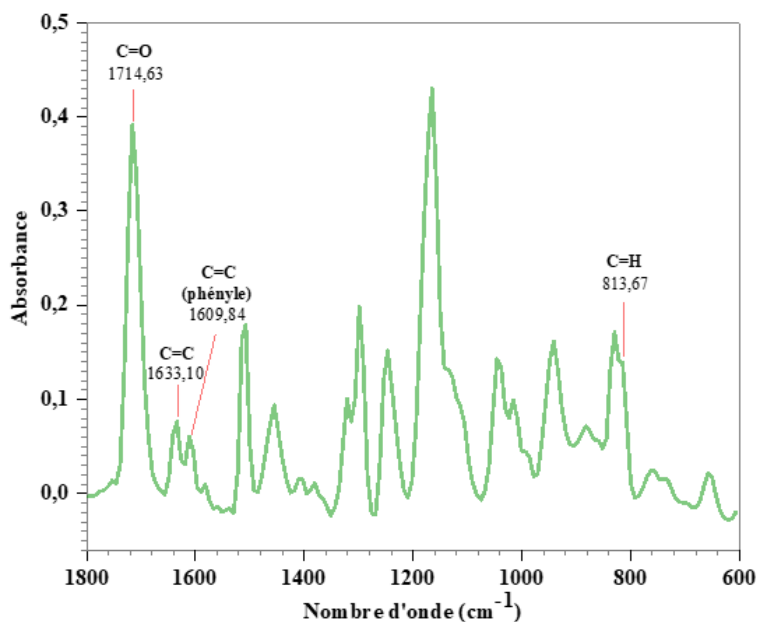


Figure 3. 10 : Spectre IR du système Bis-GMA/TEGDMA.

L'analyse du spectre IR d'une résine peut être plus ou moins modifiée par la présence de charges. Ainsi, les figures 3. 11 et 3. 12 montrent que le pic caractéristique de la fonction méthacrylate à 813 cm^{-1} est partiellement ou même totalement masqué d'après les spectres des charges.

Ainsi, la bande à 1636 cm^{-1} a été choisie pour quantifier la cinétique de photopolymérisation, étant donné qu'elle est moins affectée par les bandes d'absorption des charges.

On a également identifié une bande à 1607 cm^{-1} correspondant aux vibrations de la double liaison C=C du groupe phényle. Cette bande sera utilisée comme référence interne lors du calcul des spectres IR et permettra d'éviter les modifications de la profondeur de pénétration du

rayonnement IR, phénomène dû à une modification de l'indice de réfraction du milieu au cours de la réaction [24].

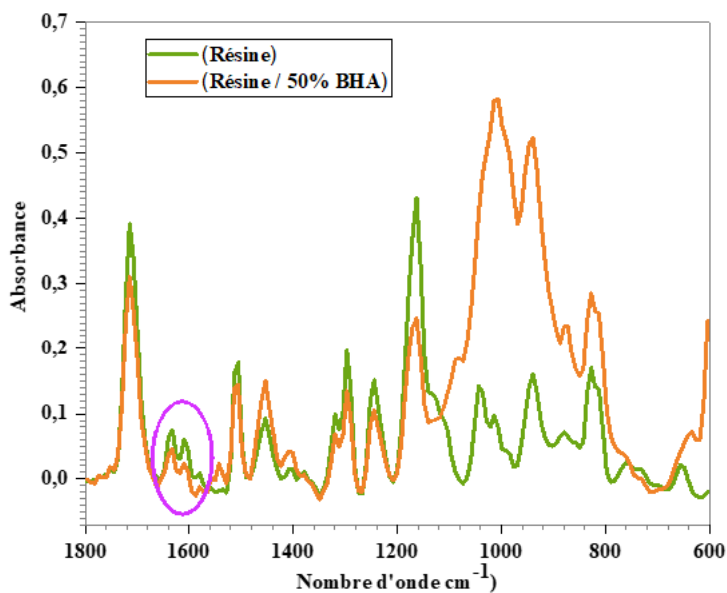


Figure 3. 11 : Spectres IR de la résine Bis-GMA/TEGDMA seule et chargée à 50 % en masse en BHA.

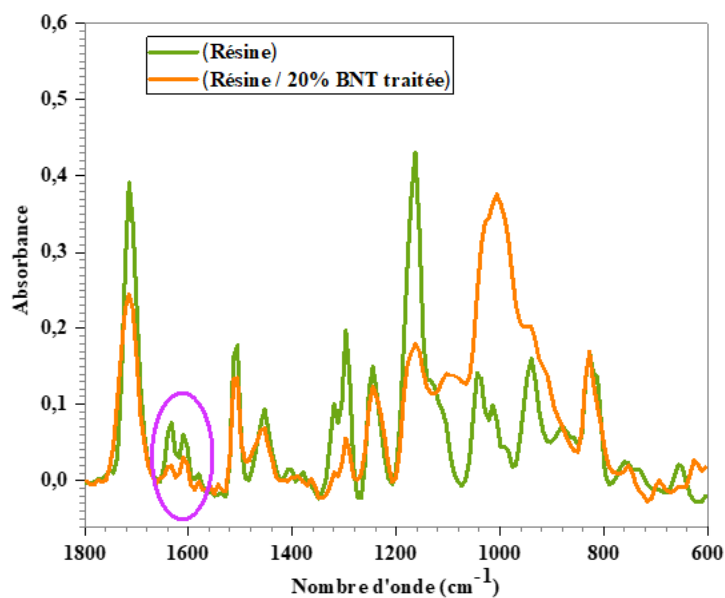


Figure 3. 12 : Spectres IR de la résine Bis-GMA/TEGDMA seule et chargée à 20 % en masse en BNT traitée.

II.2.3. Détermination de la conversion et la vitesse de polymérisation

La conversion des doubles liaisons méthacryliques est calculée en mesurant l'absorbance à chaque étape de la réaction, en utilisant la formule suivante :

$$DC_{(t)}(\%) = \frac{\frac{A_0^{1636}}{A_0^{1607}} - \frac{A_t^{1636}}{A_t^{1607}}}{\frac{A_0^{1636}}{A_0^{1607}}} \times 100 \quad (3)$$

Où : $DC_{(t)}$ la conversion des doubles liaisons au temps t

A_0 l'absorbance initiale des groupes fonctionnels au temps $t=0$, avant la photopolymérisation

A_t l'absorbance des groupes fonctionnels au temps t .

Les bandes à 1636 cm^{-1} et 1607 cm^{-1} correspondent aux doubles liaisons des groupes méthacrylate et phényle, respectivement.

Par contre, la vitesse de polymérisation au temps t est définie comme la dérivée de la conversion au temps t . Elle est donnée par la relation (4)

$$V(t) = \frac{d(DC_{(t)})}{dt} \quad (4)$$

Le calcul des pourcentages de conversion a été basé sur la hauteur des bandes d'absorption correspondant aux pics caractéristiques pertinents (Figure 3. 13) [25].

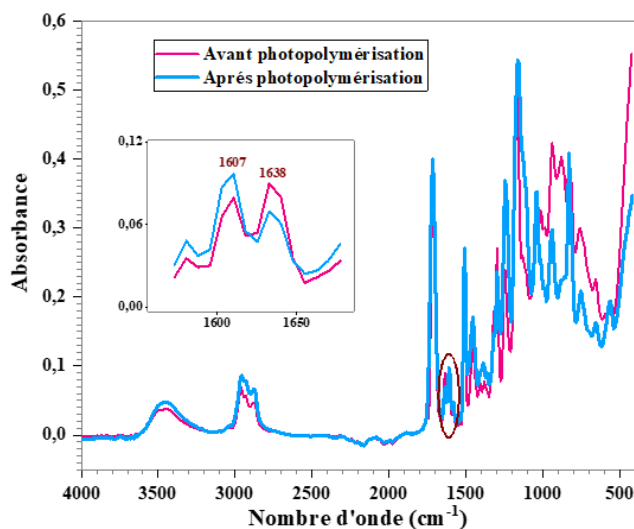


Figure 3. 13 : Variation des bandes caractéristique de la résine Bis-GMA/TEGDMA chargée à 50 % en masse en BHA avant et après photopolymérisation.

III. L'effet de différents paramètres sur la cinétique de photopolymérisation

Afin d'optimiser les propriétés des composites dentaires, l'influence de certains paramètres (taux de charge, épaisseur et température de polymérisation, etc.) sur la conversion de polymérisation a été étudié préalablement. En outre, afin d'évaluer l'effet de la pénétration du rayonnement sur l'épaisseur des composites dentaires, des échantillons d'une épaisseur comprise entre 0,3 et 3 mm ont été étudiés. Pour déterminer les paramètres cinétiques de la réaction, les échantillons ont été soumis à une série de températures. Par ailleurs, l'influence de la taille des particules sur la conversion des composites à base de BHA a également été étudiée. Les données obtenues sont illustrées dans les figures 3. 14 à 3. 18.

III.1. Effet de la teneur en charges

Afin d'étudier l'effet de la teneur en charges. Des composites dentaires expérimentaux contenant diverses charges (BNT/C₁₆TMABr/3-MPS, du MMT et de BHA) en proportions massiques allant de 0 à 70% ont subi une photopolymérisation in situ. Les produits polymérisés ont été analysé par FTIR-ATR. Les courbes cinétiques des composites sont illustrées dans la figure 3. 14.

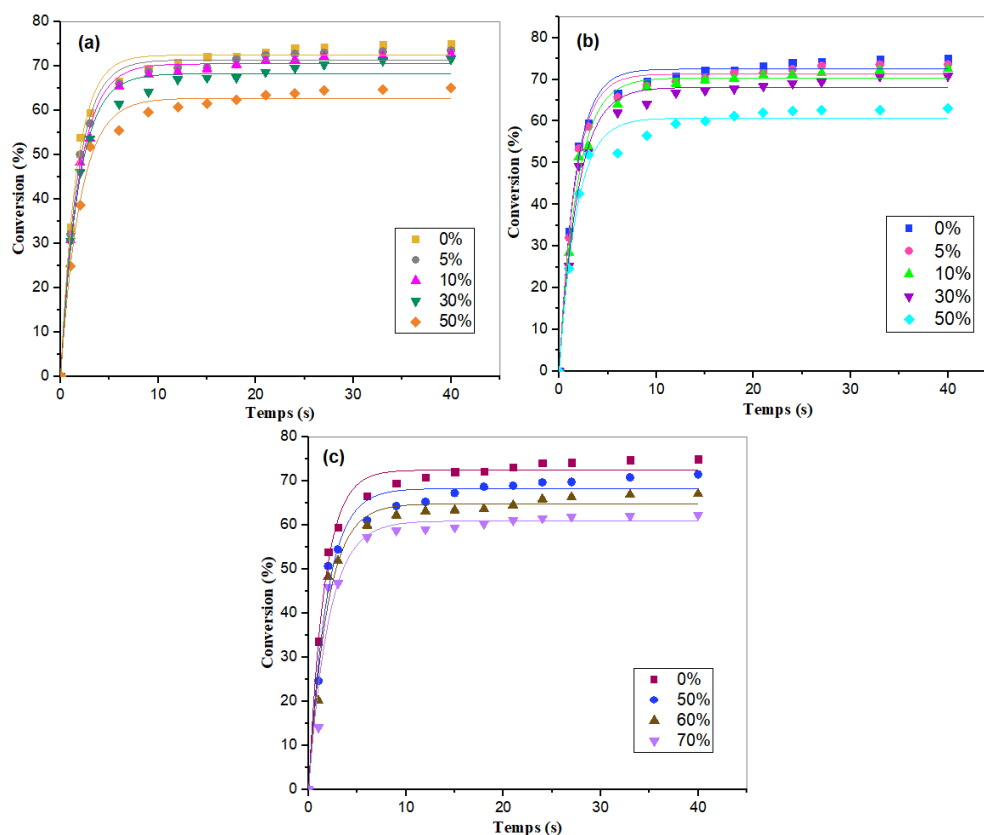


Figure 3. 14 : Cinétique de conversion de la résine Bis-GMA/TEGDMA chargée à différentes teneurs en (a) BNT/C₁₆TMABr/3-MPS, (b) MMT et (c) BHA.

Pour les trois systèmes, on a constaté que la conversion diminuait avec l'augmentation de la teneur en charges. Bien que la viscosité de la formulation augmente avec la teneur en charges, il a été démontré que la viscosité du milieu intergranulaire n'est pas affectée par l'ajout de charges [13, 26]. Par conséquent, la diminution du rendement final de polymérisation observée dans les courbes de conversion ne peut être liée qu'à une diminution significative de l'intensité lumineuse au sein du matériau photopolymérisé, liée à une augmentation du nombre de centres de diffusion.

En effet, l'arrêt de la réaction de photopolymérisation de ces formulations à des taux de conversion de (60-70%) suggère que le milieu réactionnel contient encore des fonctions méthacrylate qui n'ont pas réagi. Ceci peut s'expliquer par la gélification du milieu, qui réduit la mobilité des radicaux et des sites polymérisables, de sorte que la probabilité de rencontrer des espèces radicalaires et des doubles liaisons méthacrylates devient alors très limitée. Cette étape est caractérisée par une diminution progressive de la vitesse de polymérisation de ces formulations.

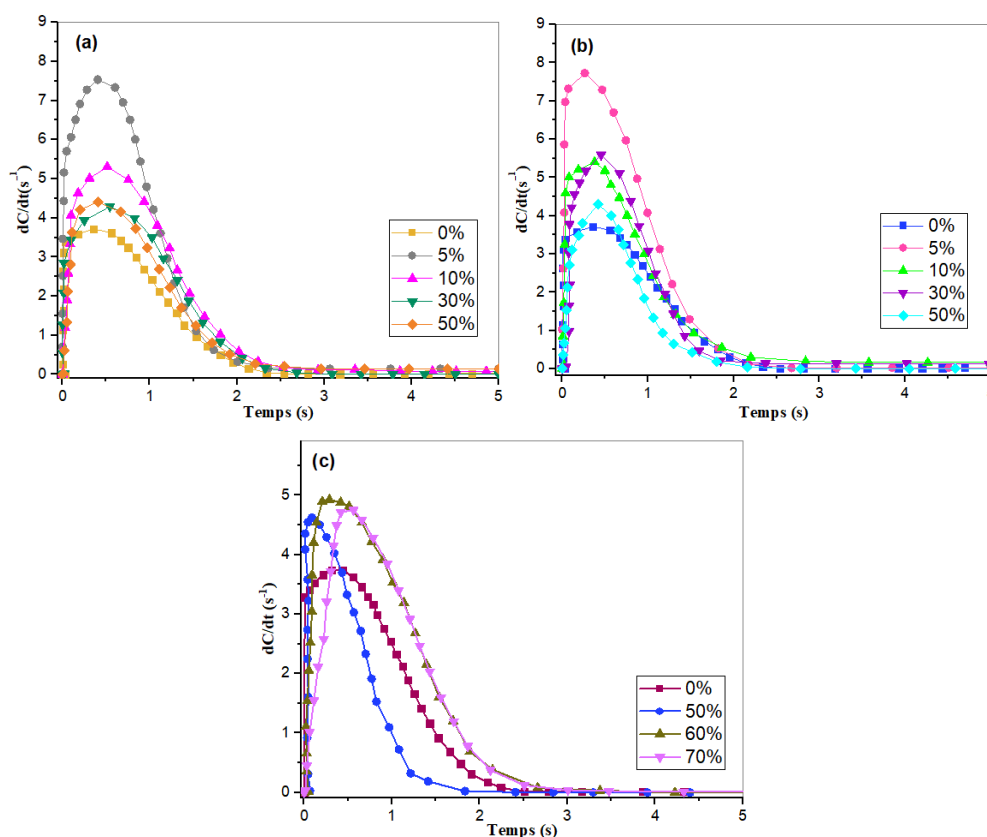


Figure 3. 15 : Cinétique de vitesse de polymérisation de la résine Bis-GMA/TEGDMA chargée à différentes teneurs en (a) BNT/C₁₆TMABr/3-MPS, (b) MMT et (c) BHA.

Suite à la gélification du milieu, celle-ci conduit à la vitrification, qui provoque un blocage total des espèces réactives piégées dans le réseau polymérique. Cela se traduit par un arrêt progressif de la réaction (Figure 3. 15). Il est également évident que, contrairement à la conversion, la vitesse de polymérisation n'évolue pas de façon monotone avec la teneur en charge. Par exemple, pour les systèmes étudiés, on obtient une courbe de vitesse de polymérisation inférieure pour la résine non chargée par rapport à la résine chargée (Figure 3. 15).

III.2. Effet de l'épaisseur du film composite

Rappelons que les analyses par FTIR-ATR se font sur la face inférieure de l'échantillons, c'est-à-dire la face qui n'est pas directement exposée à la lumière.

En outre, afin d'évaluer l'effet de la pénétration du rayonnement sur l'épaisseur des composites dentaires, des échantillons d'une épaisseur comprise entre 0,3 et 3 mm des trois systèmes chargés : à 20% en masse pour les argiles et à 50% pour le BHA ont été étudiés. Pour chaque épaisseur, une lumière visible est appliquée pour initier la photopolymérisation du matériau. Étant donné que la lumière est partiellement diffusée et absorbée lorsqu'elle traverse le matériau, le rendement de la polymérisation diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon, comme le montre la figure 3. 16. La raison de cet abaissement de conversion est que l'intensité du rayonnement diminue à mesure qu'il traverse l'épaisseur de l'échantillon. Ce phénomène est dû, d'une part, à l'absorption du rayonnement par les charges et, d'autre part, à la diffusion du rayonnement causée par la présence des charges.

En effet, les charges affectent considérablement la cinétique de photopolymérisation des matériaux plus épais en absorbant et en diffusant la lumière, ce qui en modifie l'intensité. Cependant, il a été démontré que lorsque les indices de réfraction de la charge et de la matrice sont étroitement appariés, ce phénomène de diffusion est considérablement réduit [27].

En outre, l'intensité du rayonnement dans les milieux non diffusants diminue avec l'épaisseur de l'échantillon, conformément à la loi de Beer-Lambert. Cette diminution de l'intensité se traduit par une diminution de la conversion entre la face irradiée et la profondeur de l'échantillon [28].

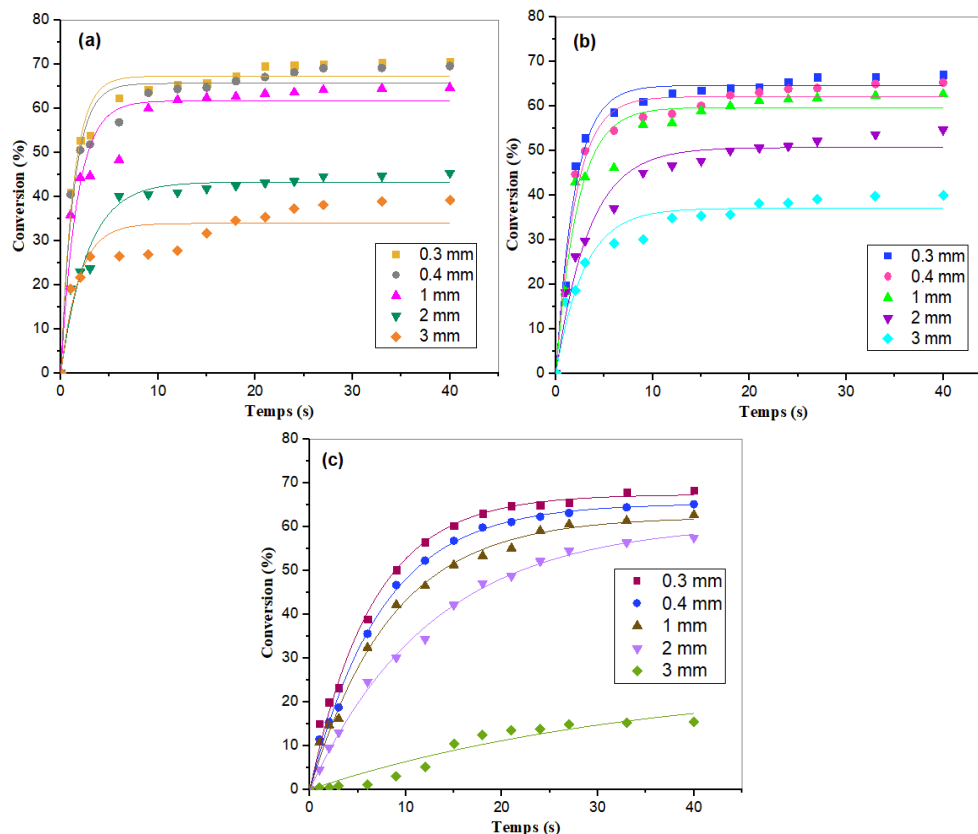


Figure 3. 16 : Evolution de conversion de la formulation de Bis-GMA/TEGDMA chargées en (a) 20% BNT/C₁₆TMABr/3-MPS, (b) 20% MMT et (c) 50% BHA en fonction de l'épaisseur irradiée.

III.3. Effet de la température

Par ailleurs, la cinétique de la réaction de photopolymérisation est influencée de manière significative par l'augmentation de la température. Notre étude s'est limitée à une plage de température comprise entre 20 et 60°C, car la conversion maximale des diméthacrylates se produit autour de 70°C. Le dépassement de cette température peut entraîner des phénomènes parasites, affectant potentiellement la précision et la fiabilité des résultats [29]. La conversion des doubles liaisons après une irradiation continue est illustrée dans la figure 3. 17. Le taux de conversion des trois systèmes testés est inférieur à 100 %. Cette conversion incomplète est liée à la vitrification très rapide du système qui réduit significativement la vitesse de polymérisation. La particularité à souligner est l'augmentation significative de la conversion au fur et à mesure que la température augmente. Une augmentation régulière de la conversion finale a été observée au fur et à mesure que la température augmentait [30]. Cette progression de la conversion peut s'expliquer par la

diminution de la viscosité du mélange photopolymérisable à mesure que la température augmente, ce qui se traduit par une augmentation de la mobilité des fonctions réactives dans le milieu.

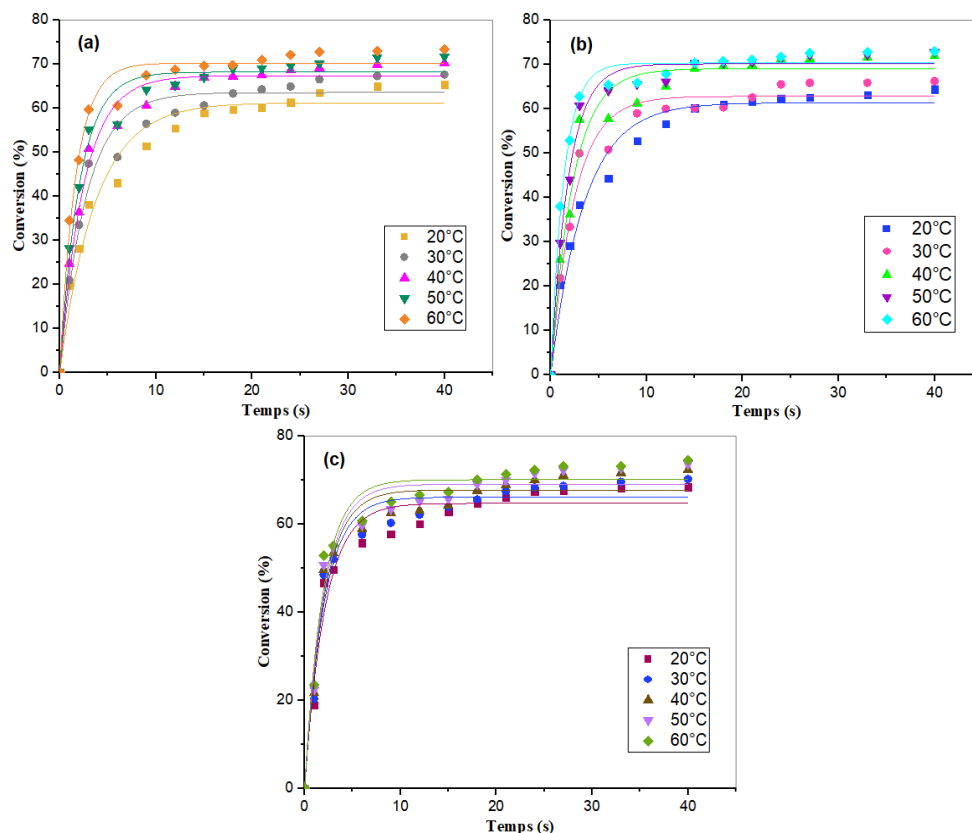


Figure 3. 17 : Evolution de la conversion en fonction de la température pour (a) BNT/C₁₆TMABr/3-MPS, (b) MMT et (c) BHA.

III.4. Effet de la granulométrie de charge

L'effet de la taille des particules de la charge sur la cinétique de photopolymérisation de la formulation Bis-GMA/TEGDMA chargée avec 50% de BHA en masse a été étudié en comparant les résultats obtenus pour trois poudres d'hydroxyapatite avec différentes tailles de particules (20, 50 et 100 μm) (Figure 3. 18). Selon les résultats, on constate que la conversion diminue en fonction de la taille des particules. En effet, pour un même pourcentage de masse, le nombre de centres de diffusion augmente lorsque la taille des particules diminue. À mesure que la taille des particules diminue, le réseau devient plus dense et les vides interstitiels se réduisent, ce qui améliore la dispersion des particules et augmente ainsi la conversion. À 100 μm , cependant, la progression est plus lente en raison d'une distribution moins uniforme dans la matrice polymère.

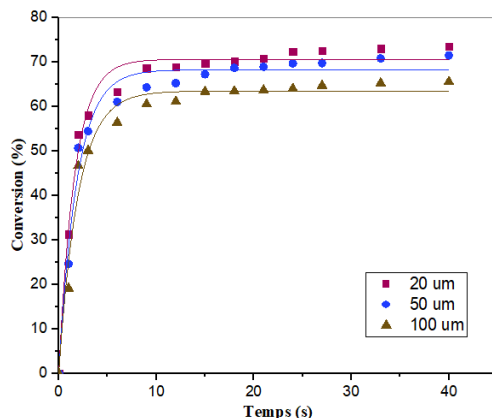


Figure 3. 18 : Evolution de la conversion de la formulation de Bis-GMA/TEGDMA en fonction du temps pour différentes granulométries du BHA.

IV. Modèle cinétique

Une étude cinétique consiste à déterminer une équation cinétique appropriée pour le système analysé et à mesurer les ordres de réaction, les énergies d'activation et les paramètres de réaction. Dans ce contexte, un modèle phénoménologique décrit dans la littérature est utilisé pour accéder expérimentalement aux différents paramètres constituant les équations cinétiques (constante de vitesse k , ordres de réaction m et n , énergie d'activation E_a).

Généralement deux types de cinétiques sont impliquées, lors de la réaction photochimique des monomères méthacryliques multifonctionnels : la cinétique de la réaction d'ordre n et la cinétique de la réaction autocatalytique. Ce travail se concentre sur l'approche de Kamal et Sourour [31], pour prendre en compte la cinétique de réactions autocatalytiques.

Dans le cas de réticulations qui suivent une réaction d'ordre n , la vitesse de réaction est donnée par:

$$\frac{dC_t}{dt} = k(1 - C_t)^n \quad (4)$$

Où k est la constante de vitesse
 n l'ordre de la réaction.

L'expression de la réaction autocatalytique correspond à :

$$\frac{dC_t}{dt} = kC_t^m(1 - C_t)^n \quad (5)$$

Où m est également un ordre de réaction.

L'une des principales caractéristiques des réactions de polymérisation impliquant des monomères multifonctionnels est l'existence d'une phase d'auto-accélération et d'une phase d'auto-décélération (par exemple le cas de notre formulation, figure 3. 15). Il en résulte une dépendance entre la vitesse de réaction et la conversion, avec une transition maximale dont la position dépend de la nature du monomère et des conditions de réaction.

Après l'irradiation, le processus de polymérisation se développe rapidement. Cette étape est caractérisée par une augmentation très rapide et linéaire de la vitesse de polymérisation, correspondant à de faibles valeurs de conversion. Une fois que le réseau de polymères est formé, la mobilité des espèces réactives augmente, reflétant une vitesse de polymérisation maximale. Il s'ensuit une diminution du taux de polymérisation, la viscosité continuant d'augmenter, et le système atteint le point de gel. Bien que la forme des courbes expérimentales de la vitesse de polymérisation des monomères méthacryliques de la figure 3. 15, soit auto-accélérée et non autocatalytique, la polymérisation de ces monomères peut être considérée comme un processus autocatalytique.

En général, l'effet autocatalytique est dû à la formation d'espèces intermédiaires qui accélèrent fortement la réaction. Dans le cas de la polymérisation des monomères multivinyliques, cet effet est dû à une diminution de la vitesse de terminaison en raison d'une diffusion réduite des extrémités des chaînes réactives en croissance. Ainsi, la concentration plus élevée des radicaux qui en résulte conduit à des taux de polymérisation plus élevés.

Le modèle autocatalytique a déjà été utilisé dans la littérature pour décrire la polymérisation de monomères méthacryliques multifonctionnels [32, 33].

Selon Kamal et Sourour, l'intégrale des courbes expérimentales de la vitesse en fonction de temps (relation (4)) conduit à la formule (6) :

$$C_t = \frac{At^B}{1 + At^B} \quad (6)$$

Où t est le temps de réaction,

A et B sont des coefficients liés aux m , n et k de l'équation (5).

L'équation (6) peut être convertie en une forme équivalente :

$$\frac{C_t}{1 - C_t} = At^B \quad (7)$$

La dérivée de l'équation (6) peut être donnée par l'expression suivante :

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{ABt^{B-1}}{(1 + At^B)^2} \quad (8)$$

En outre, la combinaison des équations (5) et (6) conduit à une forme différente de vitesse de réaction :

$$\frac{dC_t}{dt} = k \frac{A^m t^{Bm}}{(1 + At^B)^{m+n}} \quad (9)$$

Les équations (8) et (9) peuvent être aisément comparées. Par analogie, on peut déduire que :

$$m = 1 - \frac{1}{B} \quad (10)$$

$$n = 1 + \frac{1}{B} \quad (11)$$

$$AB = kA^m \quad (12)$$

Une fois la conversion déterminée en fonction du temps, à l'aide de mesures IR effectuées en continu tout au long de la réaction, l'équation (7) peut être représentée sous une forme logarithmique :

$$\ln \frac{C_t}{1 - C_t} = \ln A + B \ln t \quad (13)$$

La figure 3. 19, illustre la représentation graphique de l'équation (13) pour la photopolymérisation des trois formulations chargées en BNT/C₁₆TMABr/3-MPS, MMT et BHA à 20% en poids pour les argiles et 50% en poids pour le BHA à T = 20°C, on constate pour les trois composites, que la réaction suit parfaitement le modèle autocatalytique, tant que le système réactionnel n'a pas atteint son point de gel [34]. L'analyse de la courbe linéaire permet de déterminer les valeurs des coefficients *m* et *n*. Ainsi, la valeur de la constante de vitesse *k* en fonction de la conversion peut

être déterminée à partir de l'équation (13). Les valeurs des paramètres cinétiques à différentes températures sont données dans le tableau 3. 1.

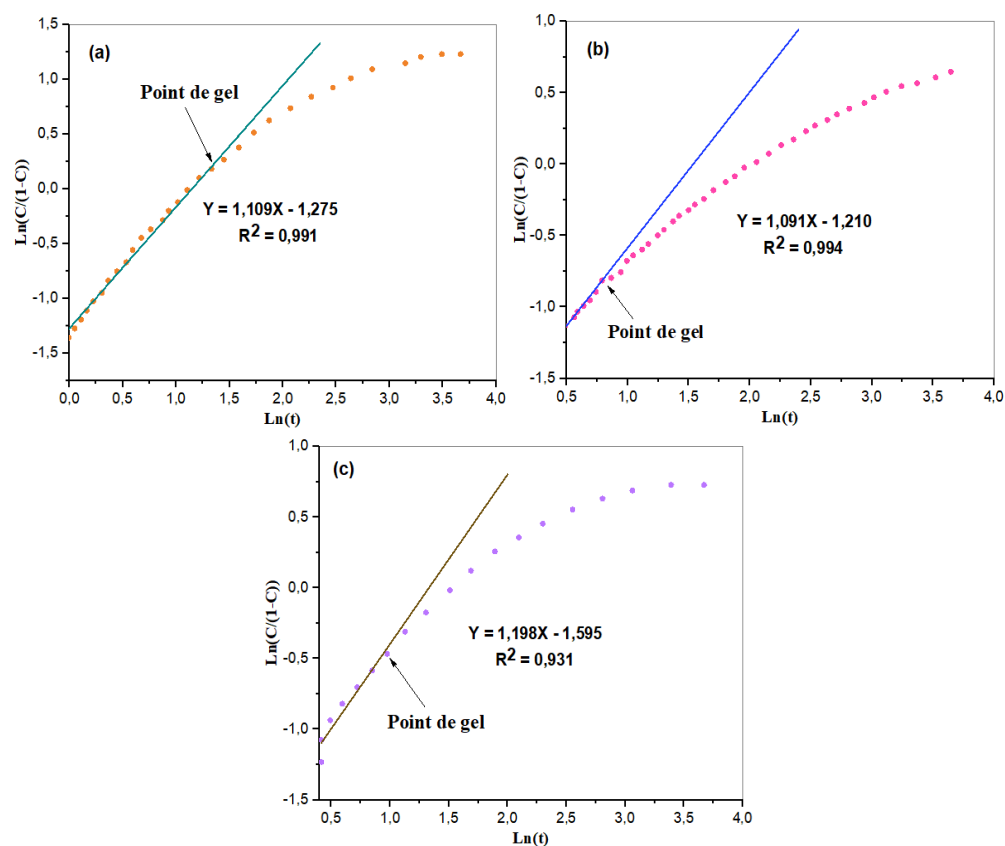


Figure 3. 19 : Courbes représentant $\ln(C/(1-C))$ en fonction de $\ln(t)$ pour la formulation Bis-GMA/TEGDMA (a) BNT/C₁₆TMABr/3-MPS, (b) MMT et (c) BHA à 20°C.

T (°C)	BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS			MMT			BHA		
	$k \cdot 10^3 (s^{-1})$	m	n	$k \cdot 10^3 (s^{-1})$	m	n	$k \cdot 10^3 (s^{-1})$	m	n
20°C	351.64	0.09	1.90	362.35	0.08	1.91	316.69	0.16	1.83
30°C	397.16	0.11	1.88	422.40	0.17	1.82	351.31	0.17	1.82
40°C	443.63	0.33	1.66	508.25	0.09	1.90	394.11	0.26	1.73
50°C	527.21	0.04	1.95	579.19	0.29	1.70	437.62	0.28	1.71
60°C	635.77	0.10	1.89	742.05	0.02	1.97	473.62	0.31	1.68
Ea	12.90 kJ. mol ⁻¹			14.15 kJ. mol ⁻¹			8.32 kJ. mol ⁻¹		

Tableau 3. 1 : Valeurs des paramètres de la réaction cinétique.

Les valeurs de n et m pour les trois systèmes sont presque constantes et ne varient pas avec la température de la réaction. Seule la constante de vitesse k varie avec l'augmentation de la température.

L'énergie d'activation intervient en effet dans l'équation d'Arrhenius, qui relie la constante de vitesse à la température:

$$k = Ar e^{-(Ea/RT)}$$

Il est donc possible, à partir du calcul de la constante de vitesse à différentes températures et par un moyen graphique, de calculer l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel Ar . Pour cela, nous avons mis l'équation d'Arrhenius sous sa forme logarithmique

$$Lnk = LnAr - Ea/RT$$

Ea a été déterminée à partir du graphique Lnk en fonction de $1/T$, qui donne une droite avec une pente négative $-Ea/R$ et une ordonnée à l'origine à $LnAr$. Conformément à la figure 3. 20. Sur la base de la pente de ces diagrammes, les valeurs de l'énergie d'activation Ea de la réaction de photopolymérisation ont été déterminées, équivalant à 12,90 pour le composite à base de BNT/C₁₆TMABr/3-MPS, 14,15 kJ. mol⁻¹ pour le composite à base de MMT et à 8,32kJ. mol⁻¹ pour le composite à base de BHA. Nous constatons que le troisième système nécessite moins d'énergie par apport aux autres systèmes, pour déclencher la réaction de polymérisation. Nous concluons que la présence de charges dans la formulation modifie l' Ea en augmentant la barrière énergétique. Dans tous les cas, les énergies sont plus élevées par rapport à l'énergie de la résine non chargée qui a été trouvée égale à 4,04 kJ. mol⁻¹. Cette constatation est en accord avec les valeurs d'énergie d'activation pour des températures inférieures à 85°C rapportées pour les acrylates [30], avec 13,5 kJ. mol⁻¹ et pour les méthacrylates qui varient de 10 à 15,5 kJ. mol⁻¹ [35, 36].

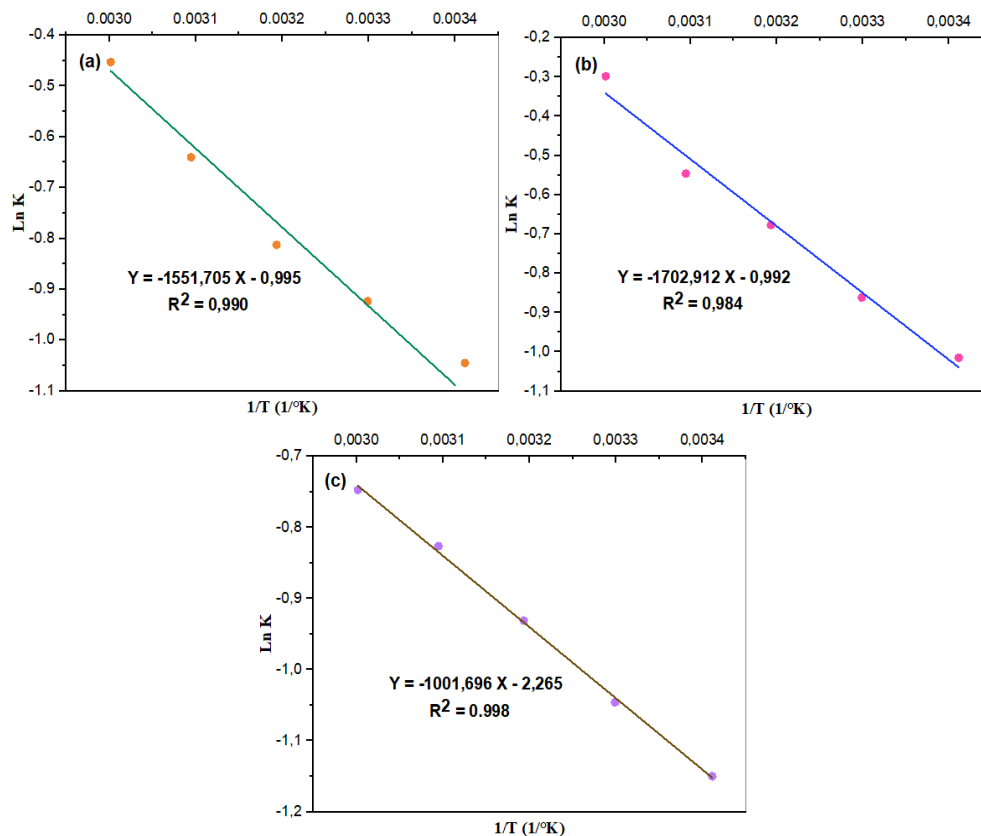


Figure 3. 20 : Evolution de la constante de vitesse k en fonction de la température de la formulation chargée en (a) BNT/C₁₆TMABr/3-MPS, (b) MMT et (c) BHA.

Conclusion

La réaction de polymérisation photo-initiée du système Bis-GMA/TEGDMA chargé a été réalisée par spectroscopie IRTR-ATR.

L'impact de différents paramètres sur l'évolution de la réaction de photopolymérisation a été étudié, notamment l'effet de la teneur en charge, l'effet de l'épaisseur du film composite, l'effet de la température ainsi que l'effet de la taille des particules de charge. La conversion finale optimale reste inférieure à 100 % en raison de la transition vers l'état vitreux, qui entraîne le blocage des espèces réactives et l'arrêt de la polymérisation.

Les paramètres cinétiques de la réaction ont été déterminés en étudiant la cinétique à différentes températures. L'application du modèle autocatalytique a permis de calculer les ordres de réaction indépendamment de la température de réaction. On a constaté que l'inclusion des charges modifiait la cinétique de photopolymérisation de la résine Bis-GMA/TEGDMA par le biais du phénomène de diffusion de la lumière.

Références

1. Bayou, S., *Synthèse de monomeres acrylates application dans les resines dentaires*. 2002, Alger, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne
2. Moszner, N. and T. Hirt, *New polymer-chemical developments in clinical dental polymer materials: Enamel–dentin adhesives and restorative composites*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012. **50**(21): p. 4369-4402.
3. Feilzer, A. and B. Dauvillier, *Effect of TEGDMA/BisGMA ratio on stress development and viscoelastic properties of experimental two-paste composites*. Journal of dental research, 2003. **82**(10): p. 824-828.
4. Atai, M., D.C. Watts, and Z. Atai, *Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems*. Biomaterials, 2005. **26**(24): p. 5015-5020.
5. Braga, R.R. and J. Ferracane, *Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics*. Journal of Dental Research, 2002. **81**(2): p. 114-118.
6. Truffier-Boutry, D., et al., *A physico-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins*. Dental Materials, 2006. **22**(5): p. 405-412.
7. Lovell, L.G., et al., *Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations*. Macromolecules, 1999. **32**(12): p. 3913-3921.
8. Mendes, L.C., A.D. Tedesco, and M.S. Miranda, *Determination of degree of conversion as function of depth of a photo-initiated dental restoration composite*. Polymer Testing, 2005. **24**(4): p. 418-422.
9. Sideridou, I., V. Tserki, and G. Papanastasiou, *Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins*. Biomaterials, 2002. **23**(8): p. 1819-1829.
10. Atai, M., et al., *Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer*. Dental Materials, 2004. **20**(7): p. 663-668.
11. Dewaele, M., et al., *Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited*. Dental Materials, 2006. **22**(4): p. 359-365.
12. Gonçalves, F., et al., *Contraction stress determinants in dimethacrylate composites*. Journal of Dental Research, 2008. **87**(4): p. 367-371.
13. Atai, M. and D.C. Watts, *A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers*. Dental Materials, 2006. **22**(8): p. 785-791.
14. Korichi, A., *Etude des propriétés physico-chimiques, radiopacite, contraction volumique et degré de convection de composites dentaires à base de résines organiques et de charges minérales radiopacifiantes*. 2008, Alger.
15. Stansbury, J. and S.H. Dickens, *Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy*. Dental Materials, 2001. **17**(1): p. 71-79.
16. Baroudi, K., et al., *Shrinkage behaviour of flowable resin-composites related to conversion and filler-fraction*. journal of dentistry, 2007. **35**(8): p. 651-655.
17. Bayou, S., et al., *Simulation of conversion profiles inside a thick dental material photopolymerized in the presence of nanofillers*. Polymer journal, 2013. **45**(8): p. 863-870.
18. Andrzejewska, E., *Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers*. Progress in polymer science, 2001. **26**(4): p. 605-665.
19. Scherzer, T. and U. Decker, *Kinetic investigations on the UV-induced photopolymerization of a diacrylate by time-resolved FTIR spectroscopy: the influence of photoinitiator*

- concentration, light intensity and temperature. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999. **55**(5-6): p. 615-619.
20. Schroeder, W.F., W.D. Cook, and C.I. Vallo, *Photopolymerization of N, N-dimethylaminobenzyl alcohol as amine co-initiator for light-cured dental resins*. *dental materials*, 2008. **24**(5): p. 686-693.
 21. Bayou, S., et al., *Photoinitiated polymerization of a dental formulation: 1. Influence of photoinitiating system, temperature and luminous intensity*. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 2017. **9**(2): p. 685-695.
 22. Mortier, E., *Etude des endommagements interfaciaux de restaurations dentaires polymérisées*. 2009, Université Henri Poincaré-Nancy 1.
 23. Achilias, D.S., M.M. Karabela, and I.D. Sideridou, *Thermal degradation of light-cured dimethacrylate resins: Part I. Isoconversional kinetic analysis*. *Thermochimica Acta*, 2008. **472**(1-2): p. 74-83.
 24. Bayou, S., *Etude physico-chimique de formulations dentaires chargées*. 2013, Faculté de Chimie.
 25. Oréface, R., et al., *In situ evaluation of the polymerization kinetics and corresponding evolution of the mechanical properties of dental composites*. *Polymer testing*, 2003. **22**(1): p. 77-81.
 26. Badev, A., et al., *Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011. **222**(1): p. 117-122.
 27. Howard, B., et al., *Relationships between conversion, temperature and optical properties during composite photopolymerization*. *Acta biomaterialia*, 2010. **6**(6): p. 2053-2059.
 28. Abouliatim, Y., et al., *Optical characterization of stereolithography alumina suspensions using the Kubelka–Munk model*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009. **29**(5): p. 919-924.
 29. Abadie, M., et al., *Réactivité de résines composites dentaires*. *J. Biomater. Dent*, 1996. **11**: p. 129.
 30. Scherzer, T. and U. Decker, *The effect of temperature on the kinetics of diacrylate photopolymerizations studied by real-time FTIR spectroscopy*. *Polymer*, 2000. **41**(21): p. 7681-7690.
 31. Kamal, M. and S. Sourour, *Kinetics and thermal characterization of thermoset cure*. *Polymer Engineering & Science*, 1973. **13**(1): p. 59-64.
 32. Lecamp, L., et al., *Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 2. Kinetic studies*. *Polymer*, 1999. **40**(6): p. 1403-1409.
 33. Morancho, J., et al., *Isothermal kinetics of photopolymerization and thermal polymerization of bis-GMA/TEGDMA resins*. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2008. **92**: p. 513-522.
 34. Abadie, M. and M. Rouby, *II-Description d'un protocole d'étude pour résines photopolymérisables*. *J Biomateriaux Dentaires*, 1996. **11**: p. 141-148.
 35. Broer, D., G. Mol, and G. Challa, *Temperature effects on the kinetics of photoinitiated polymerization of dimethacrylates*. *Polymer*, 1991. **32**(4): p. 690-695.
 36. Lecamp, L., et al., *Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity*. *Polymer*, 1997. **38**(25): p. 6089-6096.

Chapitre 4

Etude des propriétés mécaniques des composites dentaires

Introduction

La fracture des matériaux dentaires en résine méthacrylate dans l'environnement buccal constitue un phénomène quotidien dans la pratique dentaire. Leurs caractéristiques mécaniques font donc l'objet de nombreuses études. Plusieurs propositions ont été faites pour résoudre ce problème. Le renforcement par de l'argile et de l'hydroxyapatite est utilisé dans cette étude pour améliorer les propriétés mécaniques. Après un bref rappel sur la résistance mécanique des composites dentaires à base de Bis-GMA/TEGMA, une étude de propriétés mécaniques des composites élaborés a été effectuée. Les techniques de caractérisation de ces propriétés utilisées dans notre travail sont la résistance à la flexion (FS), le module de flexion (FM) et la micro-dureté Vickers (VH).

I. Résistance mécanique

Lors de l'étude des nanocomposites polymères, il est essentiel de déterminer le degré de dispersion et d'exfoliation des nanoparticules dans la matrice polymérique. En effet, comme indiqué précédemment, les nanocomposites appartiennent à la classe des matériaux dont les propriétés sont contrôlées par la morphologie et la mise en œuvre de techniques expérimentales complémentaires permettant de recueillir des informations sur les propriétés structurelles, et mécaniques s'avère essentielle pour établir les relations structure-propriété [1].

Un matériau de restauration dentaire, tout comme les dents naturelles, a besoin de posséder une intégrité mécanique suffisante lui permettant de fonctionner dans la cavité buccale pendant une longue période de temps, qui devrait s'étendre sur toute la durée de vie du patient. L'étude des propriétés mécaniques de ces matériaux est donc très pertinente d'un point de vue clinique. Ceci est justifié par le fait que l'une des principales causes de défaillance des restaurations dentaires en composite est la défaillance prématurée due à la fracture [2].

L'étude des propriétés mécaniques des composites dentaires à base de Bis-GMA/TEGDMA sous l'effet de la mastication constitue un sujet d'une grande importance. Les dommages subis par les restaurations dentaires sont influencés par l'attaque corrosive de l'eau à une certaine température (37°C) et par les forces cycliques de la mastication [3]. En outre, l'exposition à l'eau provoque divers effets d'affaiblissement dans les résines composites. La dégradation de l'interface charge-matrice et le gonflement ou l'effet viscoélastique sur la matrice entraînent une accélération de la progression progressive des fissures [4].

Dans le domaine des composites, la contrainte à la rupture est la contrainte maximale qu'un matériau peut supporter avant de se rompre. Celle-ci varie en fonction de la manière dont le composite est sollicité (compression, flexion ou traction, notamment). En effet, la mastication a tendance à comprimer les dents, mais en réalité, il semble qu'elle n'ait que peu de rapport avec l'échec clinique. Les composites sont en fait plus fragiles lorsqu'ils sont soumis à des contraintes de traction, tout comme l'émail et la dentine. En raison notamment de la géométrie des dents, une restauration peut être soumise localement à des contraintes plus complexes, incluant des contraintes de traction et de flexion. Cela démontre que la durée de vie est fortement corrélée à une contrainte de flexion maximale élevée dans le composite. La contrainte de traction à la rupture est également importante, mais semble moins corrélée à l'échec clinique. La dureté et la rigidité du composite semble évidemment importantes pour le maintien de la forme de la restauration, mais dans la pratique [5].

Selon la norme ISO 4049 relative aux matériaux de restauration à base de polymères en dentisterie, seul l'essai de flexion 3 points est détaillé pour déterminer les propriétés mécaniques du matériau [6]. Il s'agit de l'essai le plus utilisé dans les études dentaires, en particulier parce que les propriétés de flexion sont une bonne indication de la performance d'un composite.

En ce qui concerne l'essai de flexion 3 points (Figure 4.1(a)), une éprouvette parallélépipédique repose sur deux supports cylindriques. Le centre de cet échantillon est pressé par un troisième cylindre sur le côté opposé. Ceci crée une force de compression au-dessus de la fibre neutre et une force de traction en dessous. La procédure s'arrête lorsqu'une fissure apparaît sur la face soumise à l'effort de traction et se propage dans l'épaisseur. Notamment, la barre de flexion doit avoir un rapport longueur/hauteur suffisamment élevé (souvent supérieur à 10) de manière à ne pas générer de contraintes de cisaillement dans l'échantillon [7].

La résistance à la flexion peut également être testée par une charge en flexion à quatre points (Figure 4.1(b)), au cours de laquelle l'applicateur de la charge n'est pas une source ponctuelle unique, mais consiste en deux points séparés par une distance bien définie. D'une manière générale, les données suggèrent que les forces peuvent être plus élevées lorsque les essais de flexion sont effectués en 3 points plutôt qu'en 4 points [8]. Sinon, les deux essais sont menés de la même manière et peuvent être réalisés sur des éprouvettes de mêmes dimensions.

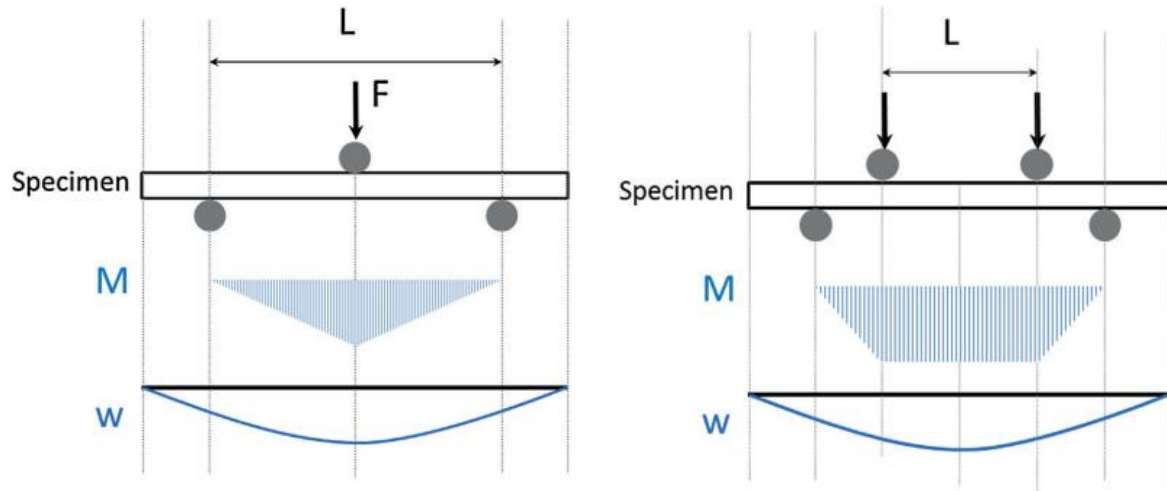


Figure 4. 1 : Schéma de l'essai de flexion (a) en trois points, et (b) en quatre points avec les graphiques du moment de flexion M et de la déviation w [9].

Le module d'élasticité (ou de flexion) est défini comme la résistance d'un objet ou d'une substance à la déformation élastique (c'est-à-dire non permanente) lorsqu'une force lui est appliquée.

En termes de module d'élasticité, il s'agit d'une conséquence macroscopique de la force des liaisons atomiques. Des liaisons plus fortes nécessiteront plus d'énergie afin de modifier leur longueur d'équilibre, ce qui se traduit par un module d'élasticité plus élevé. En outre, la qualité de la liaison entre la matrice et les renforts, entre autres, a également un impact sur le module d'élasticité d'un composite. La contrainte à la rupture dépend des propriétés microscopiques, mais aussi de la qualité de la surface de l'échantillon. La présence d'un micro-défaut sur la face soumise à une contrainte de traction génère une concentration locale de contrainte. Celle-ci est particulièrement forte à la pointe de la fissure. Ces défauts correspondent à des zones de faiblesse à partir desquelles une fissure macroscopique peut plus facilement se propager [10].

En revanche, contrairement à l'essai de flexion, l'essai d'indentation concerne la dureté d'un échantillon, qui est une propriété de surface. Un essai qui consiste à enfoncez une pointe dure, souvent en diamant, dans un matériau, puis à mesurer la force appliquée ou la taille de l'empreinte laissée pour en déterminer la dureté. Ce test est couramment utilisé, mais il existe de nombreuses variantes, tant macroscopiques que microscopiques [11].

La plupart des chercheurs ont toujours privilégié les essais de dureté Vickers et Knoop, que ce soit pour tester la dureté des prothèses dentaires ou des dents en résine composite. Les duretés Rockwell, Brinell et par micro indentation ont également été utilisées [12].

Lors d'un essai de dureté Knoop, une force d'essai prédéterminée est appliquée avec un pénétrateur pyramidal en diamant (avec des angles de $172,5^\circ$ et 130° entre les bords opposés à l'apex) pendant un temps d'arrêt spécifié (Figure 4. 2) [13]. La durée de l'application initiale de la force ne doit pas dépasser 10 s, et la force d'essai est maintenue pendant 10 s-15 s. Par rapport à un pénétrateur Vickers, le pénétrateur utilisé pour un essai Knoop a une forme plus allongée. Alors que dans l'essai de dureté Vickers, la longueur de l'indentation sur les axes verticaux et horizontaux est mesurée et moyennée. L'essai Knoop est couramment utilisé lorsque les empreintes sont très rapprochées les unes des autres ou très proches du bord de l'échantillon. Pour les composites à base de résine, une forte corrélation a été identifiée entre la dureté Knoop et la dureté Vickers [14].

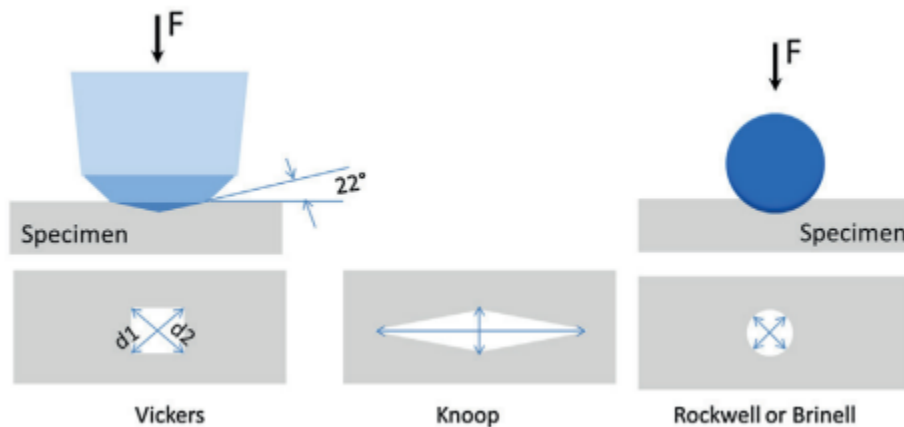


Figure 4. 2 : Formes des empreintes dans les mesures de dureté : Dureté Vickers, Knoop, Rockwell [15, 16] et Brinell [17].

II. Protocole expérimental

II.1. Préparation des composites photopolymérisables

Les produits utilisés et la méthode de préparation des résines composites expérimentales dans ce chapitre sont les mêmes que ceux présentés dans le chapitre précédent, sauf la composition de la phase inorganique dans le cas de la charge BHA qui a été substituée par BHA dopé en La_2O_3 et par BHA dopé en CeO_3 (Chapitre 2). Rappelons que ces deux oxydes minéraux possèdent un pouvoir radiopacifiant et antibactérien.

II.2. Mode opératoire de mesure des propriétés mécaniques

II.2.1. Essais de flexion

Nous avons opté pour l'utilisation de l'essai de flexion 3 points au cours de cette thèse en raison de sa facilité de mise en œuvre et de son analyse complète, ainsi que des nombreuses comparaisons possibles avec la littérature.

Les essais de résistance à la flexion et de module de flexion ont été réalisés conformément aux spécifications de la norme ISO 4049 [6]. La préparation de six échantillons rectangulaires de chaque matériau pour les essais FS et FM a été réalisée à l'aide d'un moule en téflon ($25\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$), recouvert d'une feuille de Mylar et d'une lame de verre. Les échantillons ont ensuite été photopolymérisés avec une lampe LED à environ 2500 mW/cm^2 pendant une durée de 3 sections de 40 secondes chacun. Ils ont ensuite été démoulés et polis avec du papier abrasif, puis immergés dans de l'eau distillée pendant 24 heures à 37°C . Les échantillons ont été examinés à l'aide d'un essai de flexion 3 points sur une machine d'essai mécanique (ZwickRoell type Z050, Allemagne) (Figure 4. 3), à une vitesse de $0,75\text{ mm/min}$ jusqu'à la rupture.

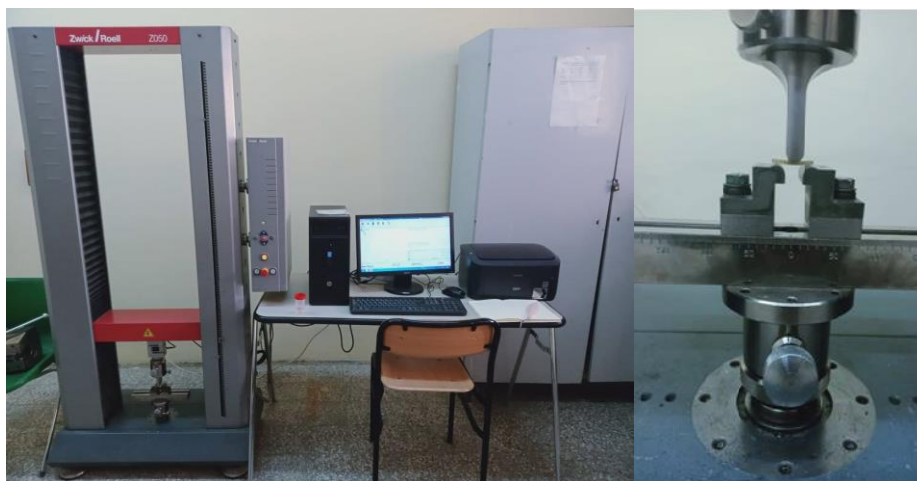


Figure 4. 3 : La machine d'essai mécanique de flexion.

Les valeurs de **FS** (MPa) et **FM** (GPa) ont été calculées sur la base des formules suivantes :

$$\mathbf{FS = 3FL/2bh^2.....(1)}$$

$$\mathbf{FM = FL^3/4bh^3d.....(2)}$$

Où **F** est la charge appliquée au centre (N); **L** est la distance entre les supports (20 mm);
b est la largeur de l'échantillon (2 mm); **h** est l'épaisseur de l'échantillon (2 mm);
d est la déformation à mi-portée.

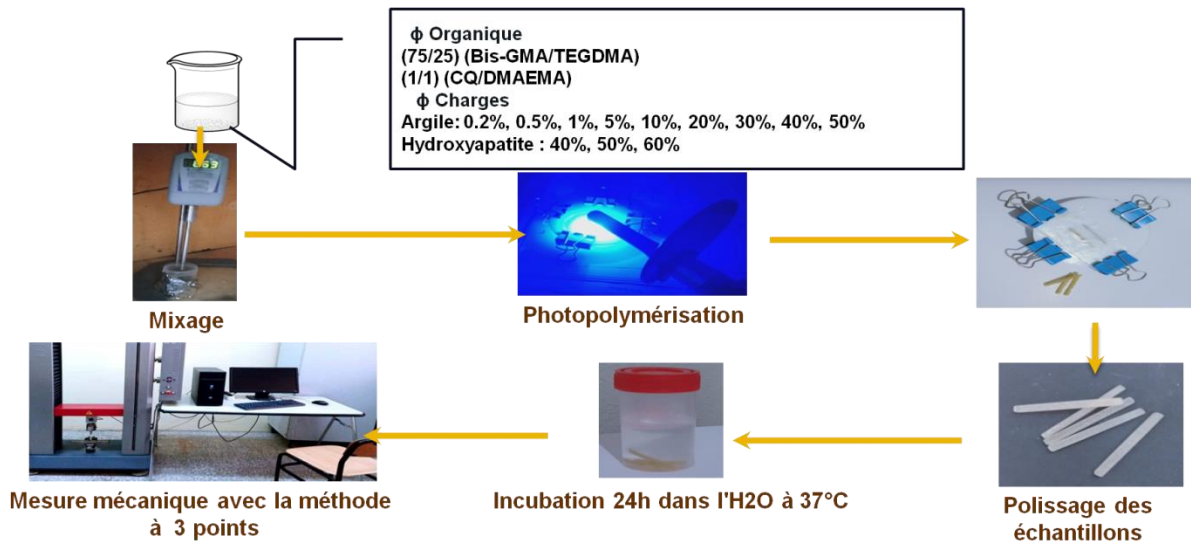


Figure 4. 4 : Spécifications des composites élaborés.

II.2.2. Essais de dureté

La dureté d'un matériau est la résistance à la déformation de sa surface sous effet d'une charge. En odontologie, la micro-dureté de Vickers (Vickers hardness, VH) est très utilisée. Les échantillons des composites ont été préparés sous forme de pastilles (poids de 80 à 90 mg). Des disques composites de 6 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur de chaque composite (n=6) préparés et irradiés comme décrit précédemment. Ensuite ont été polis puis incubés dans de l'eau distillée pendant 24 h à 37°C avant l'analyse. Le test de dureté Vickers (VH) a été réalisé à l'aide d'un microduromètre (Qness type Q30, Autriche) équipé d'un indenteur Vickers pyramidal en diamant à base carrée et dont l'angle entre les faces est de 136°. Une charge de 100 g a été

appliquée pendant 10 s sur la surface des échantillons (Figure 4. 5). La dureté est calculée comme la charge maximale appliquée divisée par la surface de contact projetée.

$$VH= P/S = 1,854 P/d^2$$

Où **P** est la charge appliquée.

d est la longueur moyenne des deux diagonales (Figure 4. 2).

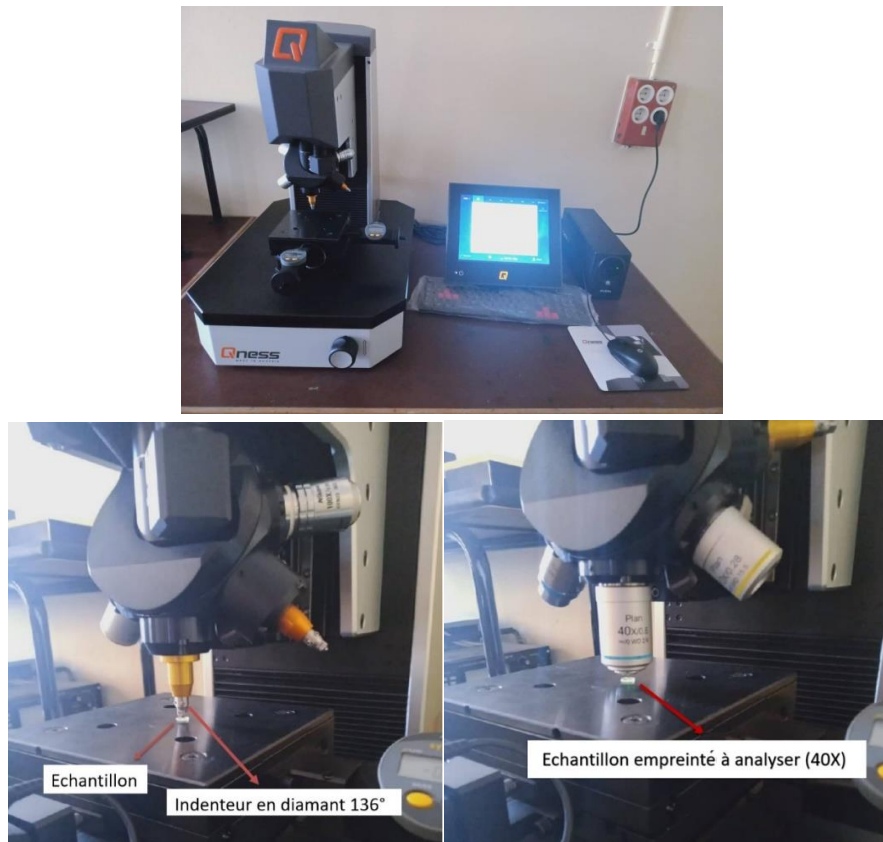


Figure 4. 5 : La machine d'essai de dureté Vickers (VH).

III. Propriétés mécaniques des résultats d'essais

Les propriétés mécaniques des composites expérimentaux étudiés ont été évaluées par des mesures de résistance à la flexion (FS), de module de flexion (FM) et de micro-dureté Vickers (VH). Deux formulations ont été étudiées :

- 1- Le système Bis-GMA/TEGDMA en proportions massiques variables, sans la présence de la charge, afin d'optimiser les rapports Bis-GMA/TEGDMA de la résine.
- 2- Le système Bis-GMA/TEGDMA chargé, afin d'évaluer l'effet de la charge sur les propriétés mécaniques de ces composites.

III.1. Système Bis-GMA/TEGDMA

- **Résistance à la flexion**

En effet, le choix s'est porté sur l'analyse de la résistance à la flexion en raison de sa forte cohérence avec la résistance à la rupture due à la performance des composites dentaires cliniques dans la cavité buccale [21]. En accord avec la norme ISO 4049, la valeur de la résistance à la flexion des résines composites devrait être supérieure à 80 MPa, pour résister aux effets des forces de mastication *in vivo*.

Les résultats de la résistance à la flexion (FS) de la résine Bis-GMA/TEGDMA en proportion massique (25/75), (50/50) et (75/25), sans charge sont présentés dans la figure 4. 6. Selon cette étude, les résultats ont montré que l'augmentation de la quantité de Bis-GMA dans la matrice de résine, qui est une molécule très rigide en raison de la présence de deux anneaux aromatiques dans sa structure, entraîne une amélioration de la résistance mécanique de la formulation finale du composite dentaire. Il a été démontré que la rigidité est une propriété nécessaire pour les résines composites incorporées dans les cavités dentaires. Elle empêche la déformation du matériau et limite la transmission de la flexion aux cuspidés restantes [22]. En revanche, bien que le TEGDMA rende le matériau plus flexible et moins cassant. Dans notre cas, pour des quantités de TEGDMA supérieures, le paramètre de FS diminue, ceci est attribué au phénomène de cyclisation intramoléculaire en début de polymérisation [23], que nous avons vu déjà dans le chapitre 3. Ce phénomène de cyclisation conduit à un réseau polymère plus hétérogène, ce qui se traduit par une diminution de la résistance à la flexion.

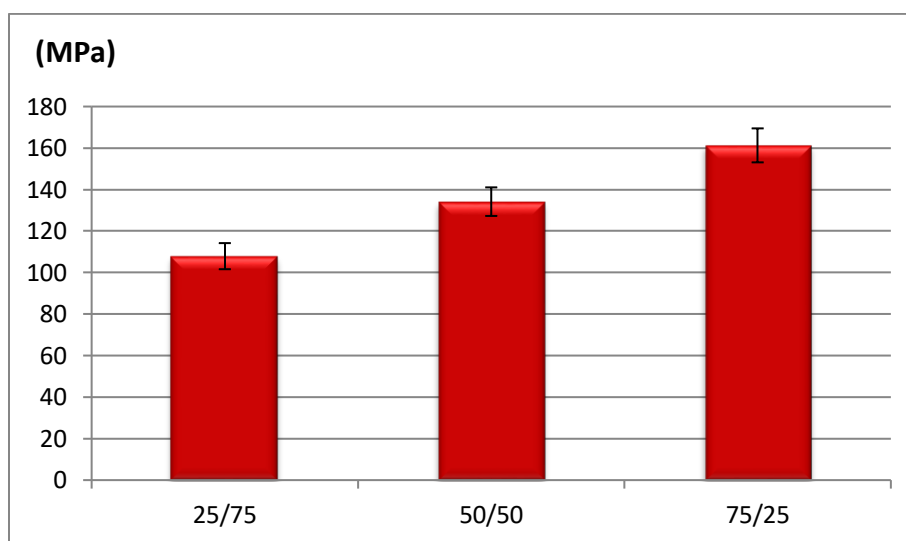


Figure 4. 6 : Résistance à la flexion des résines à base de Bis-GMA/TEGDMA.

- **Module de flexion**

En termes de module d'élasticité des tissus dentaires, l'émail et la dentine ont des valeurs de ($\approx 82,5$ GPa) et ($\approx 18,5$ GPa) respectivement. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles pour les résines composites que pour les tissus dentaires [22]. D'après la figure 2. 7, l'augmentation du Bis-GMA a montré une augmentation des valeurs FM par rapport au composite 25/75. La valeur FM pour l'échantillon 75/25 est toujours acceptée comme étant supérieure à 6,5 GPa. Le changement de FM est dû aux mêmes raisons que celles citées pour le FS.

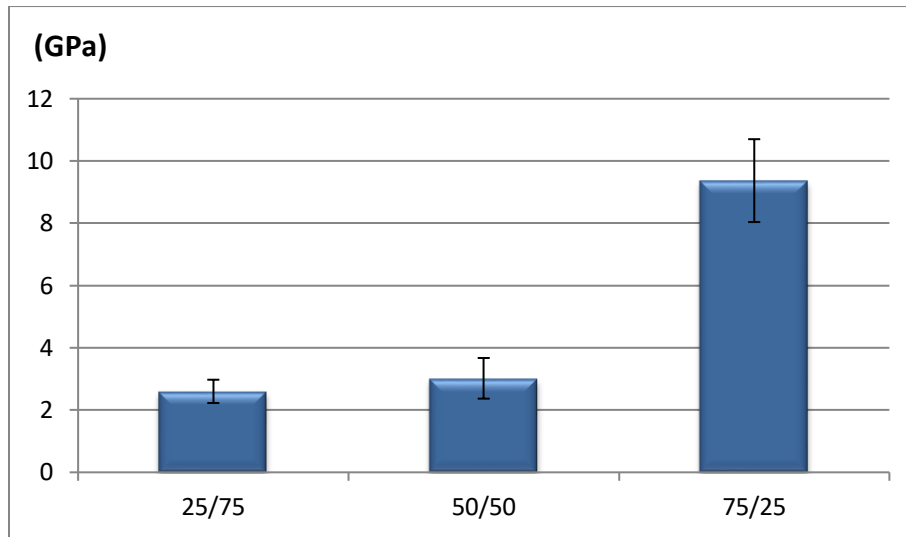


Figure 4. 7 : Module de flexion des résines à base de Bis-GMA/TEGDMA.

- **Dureté Vickers**

Concernant la dureté, la figure 3. 8, illustre une empreinte effectuée sur le composite de contrôle à 0 % en charge.

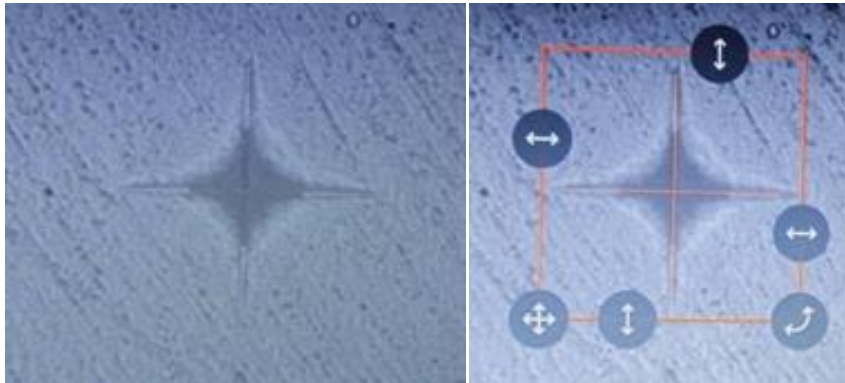


Figure 4. 8 : Exemple d'une indentation effectuée sur le composite de contrôle.

La dureté Vickers des résines expérimentales est présentée dans la (Figure 4. 9). Les valeurs de dureté ont montré une augmentation significative de la dureté avec l'augmentation de la teneur en Bis-GMA. Par conséquent, l'augmentation de la quantité de Bis-GMA affecte la rigidité de la matrice de résine. Ceci est à l'origine de l'altération de la dureté des échantillons de résine. Par contre il semble que l'augmentation de TEGDMA, favorise la formation des cycles lors de la polymérisation du TEGDMA, ce qui provoque la diminution de la densité du réseau polymère formé de système Bis-GMA/TEGDMA, ce qui correspond en fait à une diminution de la dureté.

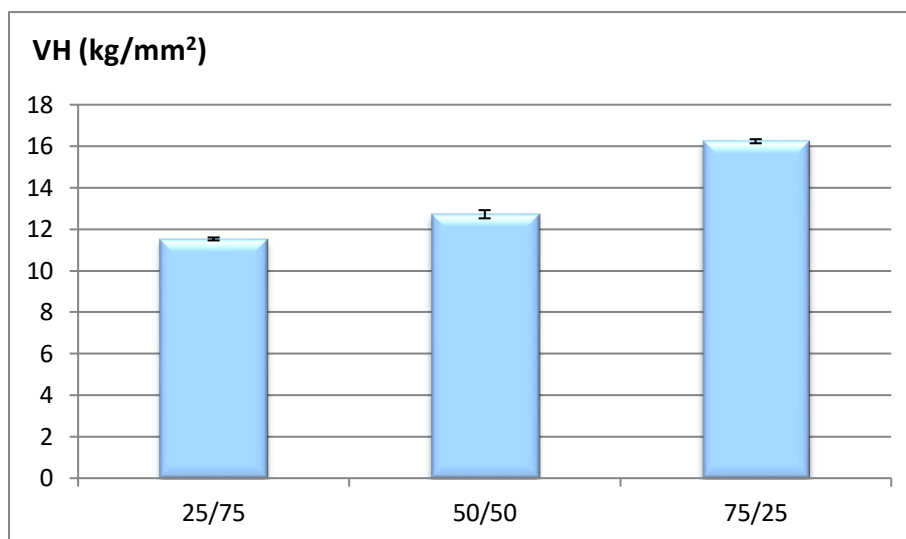


Figure 4. 9 : Dureté des résines à base de Bis-GMA/TEGDMA.

Les résultats de la mesure de la résistance à la flexion, du module de flexion et de la dureté Vickers de la résine Bis-GMA/TEGDMA à différents rapports sont présentés dans le tableau 4. 1.

Bis-GMA/TEGDMA (%)	Force (N)	Résistance de flexion (MPa)	Déplacement (mm)	Module de flexion (GPa)	Dureté Vickers (VH)
25/75	28,77	107,91	1,39	2,60	11,53
50/50	35,78	134,17	1,54	3,02	12,72
75/25	43,01	161,29	0,56	9,37	16,24

Tableau 4. 1 : Valeurs de la force, de la résistance à la flexion, du déplacement, du module de flexion et de la dureté Vickers des résines commerciaux.

Par la suite, la caractérisation mécanique s'est poursuivie avec des composites basés sur l'échantillon de Bis-GMA/TEGDMA à 75 % / 25 % en tant que système de résine, en raison de ses propriétés mécaniques améliorées.

III.2. Système Bis-GMA/TEGDMA/Argile

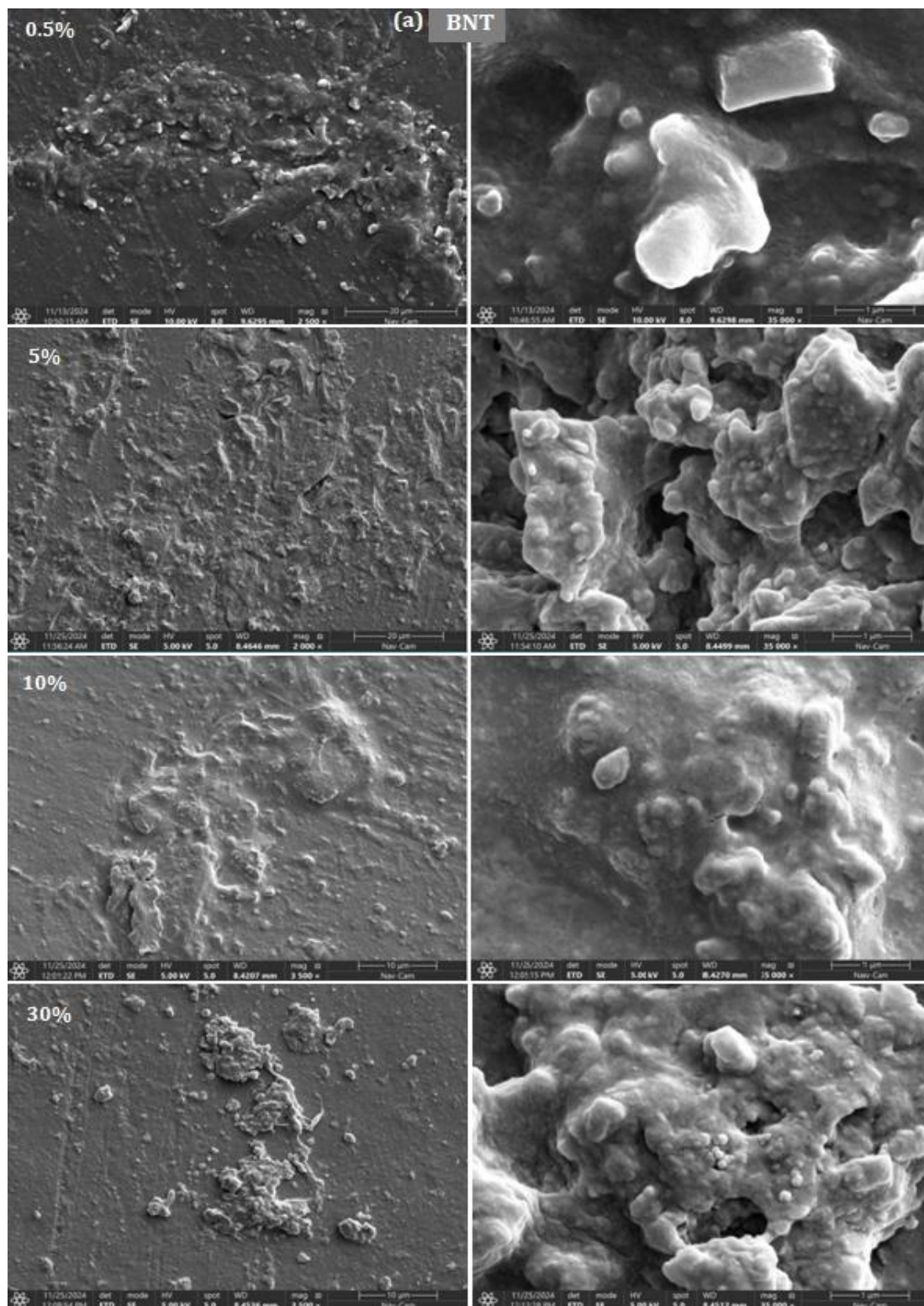
▪ Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Avant l'interprétation des résultats d'essais mécaniques (FS, FM et VH) de la résine Bis-GMA/TEGDMA chargée avec de l'argile BNT/C₁₆TMABr/3-MPS et de l'argile MMT. Il est nécessaire d'obtenir des renseignements sur l'état de dispersion de ces charges dans la matrice polymère ainsi que sur la morphologie des argiles après la photopolymérisation. Pour cela nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage et on a réalisé des clichés MEB après la polymérisation des composites chargés en BNT/C₁₆TMABr/3-MPS et en MMT (Figure 4. 10). D'après cette figure, les micrographies de (MEB) montrent la disposition des plaquettes d'argile dans les méthacrylates. Les particules d'argile sont presque uniformément dispersées dans la structure de la matrice, avec la présence de petits agglomérats [24]. Pour les deux argiles, il a été constaté qu'à faible teneur en argile (5%), les particules étaient partiellement exfoliées en couches nanométriques uniques de 75 nm et 85 nm pour la MMT et la BNT, respectivement, réparties de manière aléatoire dans la matrice de résine. Cependant, lorsque la teneur en charge a été augmentée jusqu'à 30 %, les particules d'argile ont été intercalées sous forme d'amas (c'est-à-dire que les monomères de la résine photopolymérisable se polymérisent autour des couches d'argile) de 1,5 µm pour la MMT et de 0,65 µm pour la BNT, formant des couches dispersées de manière aléatoire.

D'après les figures du MEB et dans le cas de taux de charges plus élevés, les plaquettes d'argile semblent agrégées en raison de la plus forte interaction des surfaces de charge et du faible espacement basal, qui est dû au manque du sel d'ammonium quaternaire entre les couches d'argile). Ce qui rend la délamination des plaquettes d'argile difficile et une incompatibilité avec la matrice organique. Par contre, dans le cas de taux de charges plus faibles, on observe également que l'intercalation du sel d'ammonium dans les plans basaux de l'argile augmente l'espacement d et l'espacement entre les couches, ce qui entraîne une exfoliation accrue, comme le montrent les figures à une charge de 5 % [25].

La séparation des plaquettes d'argile est plus importante dans le cas d'une teneur en MMT de 5 %, ce qui est clairement visible sur les figures. Cela peut être attribué à une interaction statique plus

faible entre les plaquettes, en raison de la petite taille des grains de MMT (≤ 20) et de leur grand espacement basal ($17,24 \text{ \AA}$) par rapport au BNT.



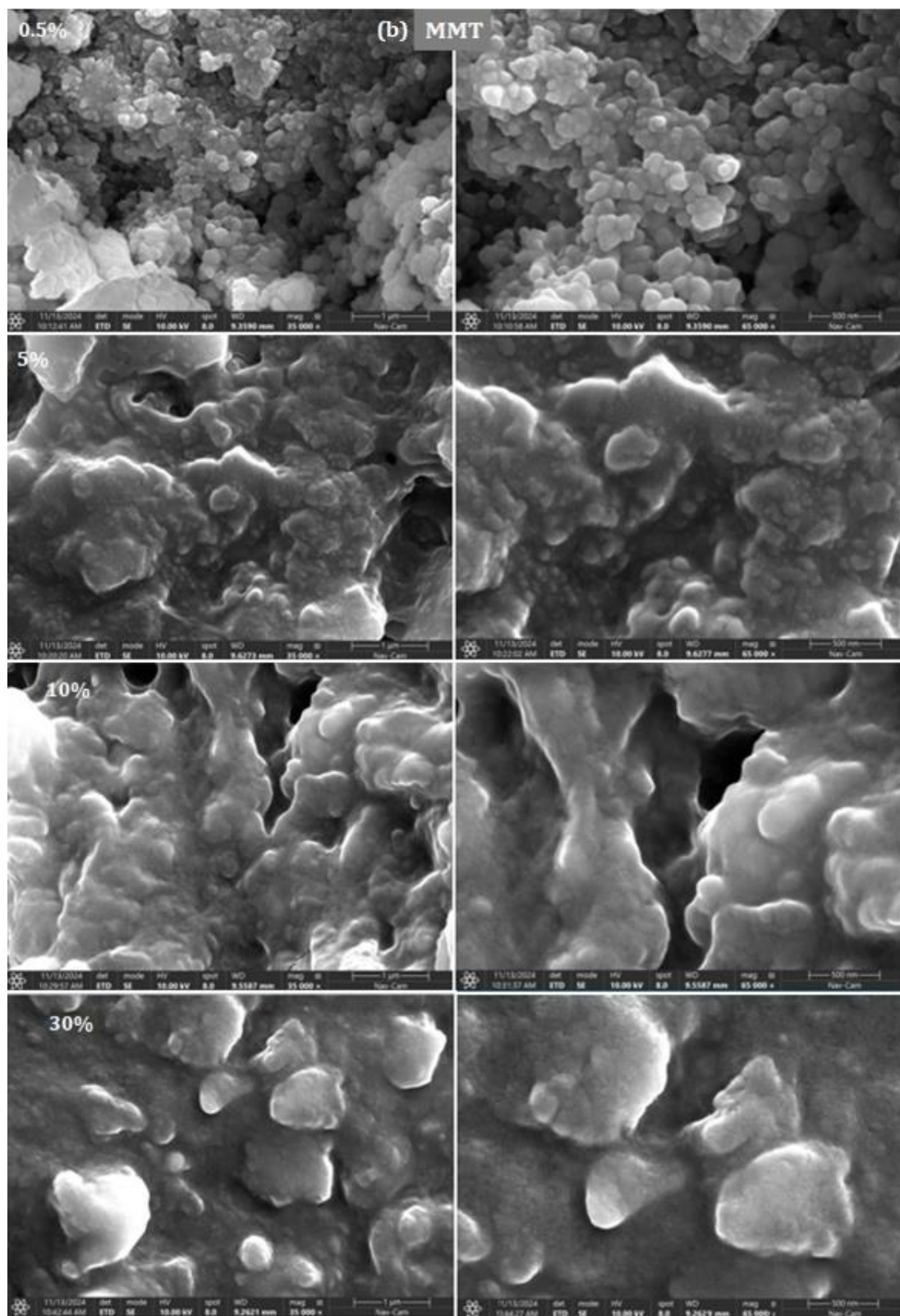


Figure 4. 10 : Images MEB des composites (75%Bis-GMA/25%TEGDMA) chargé à différentes teneurs en poids en (a) BNT/C₁₆TMABr/3-MPS et de (b) MMT.

- **Résistance à la flexion**

Les résultats de la résistance à la flexion (FS) des résines composites expérimentales chargées à différentes concentrations (de 0,2 à 50% en poids) en BNT/C₁₆TMABr/3-MPS et en MMT sont présentés dans les figures 4. 11 et 4. 12, respectivement. Les données standard établies selon la norme ISO 4049 sont également présentées à des fins de comparaison. Par ailleurs, les résultats obtenus avec la résine pure ont été considérés comme étant de contrôle.

Pour la résistance à la flexion des composites, on observe une variation maximale à faible concentration d'argile 0,2 % pour le MMT (170,81 MPa) et à 0,5 % pour le BNT modifier (131,5 MPa), au-delà de ces concentrations les valeurs diminuent au fur et à mesure que la concentration en argile augmente [26]. Ces deux groupes ont atteint la performance optimale, ce qui indique une meilleure dispersion des charges dans le système en raison de la faible teneur en argile. Il semble que la diminution des valeurs de FS avec l'augmentation de la concentration d'argile soit liée au fait que les interactions intermoléculaires ne sont pas suffisamment efficaces pour permettre aux argiles d'être bien dispersées dans la matrice polymère. Tous les composites contenant du BNT/C₁₆TMABr/3-MPS ont une résistance à la flexion supérieure à la valeur recommandée par la norme ISO 4049 (> 80 MPa) à une teneur en argile de 30 %, tandis que pour les composites contenant du MMT, la norme ISO 4049 a été vérifiée jusqu'à une teneur en argile de 10 %.

L'augmentation de la teneur en argile entraîne un effet minime sur la résistance à la flexion. Ceci est principalement dû à la formation d'agglomérats qui sont la cause principale de la diminution de la résistance du matériau. Ces agglomérats agissent comme des points de rupture locaux lorsque le matériau est soumis à une contrainte mécanique. Ces observations ont également été rapportées dans la littérature par Robert et Hussain [27, 28]. De plus la présence de ces agglomérats a été observé et confirmé par l'analyse MEB en montrant que l'argile se présente sous forme d'agrégats au sein de la matrice organique, lorsque la teneur en argile augmente.

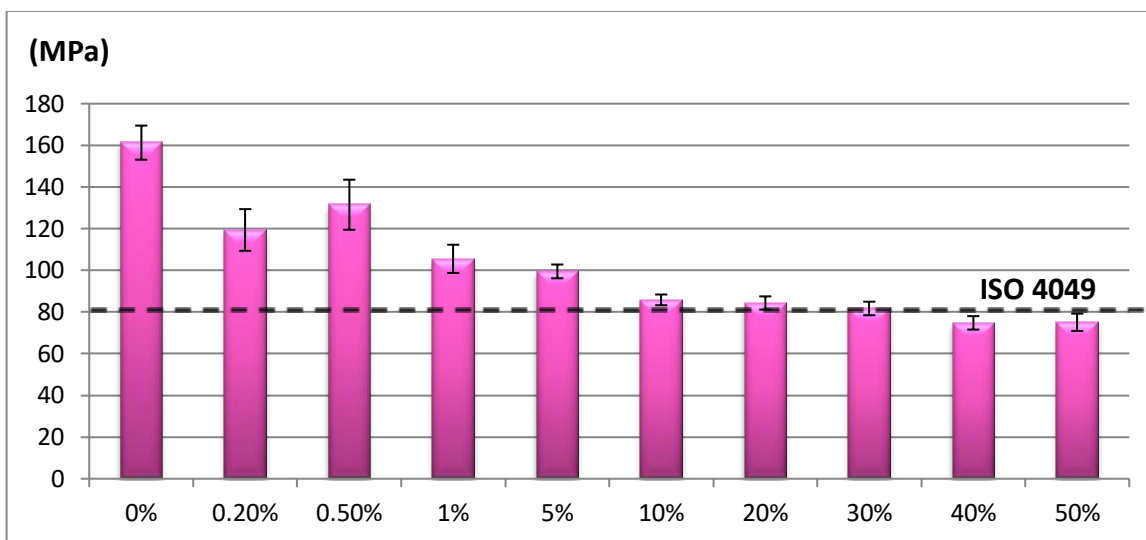


Figure 4. 11 : Résistance à la flexion des composites à base de BNT/C₁₆TMABr/3-MPS.

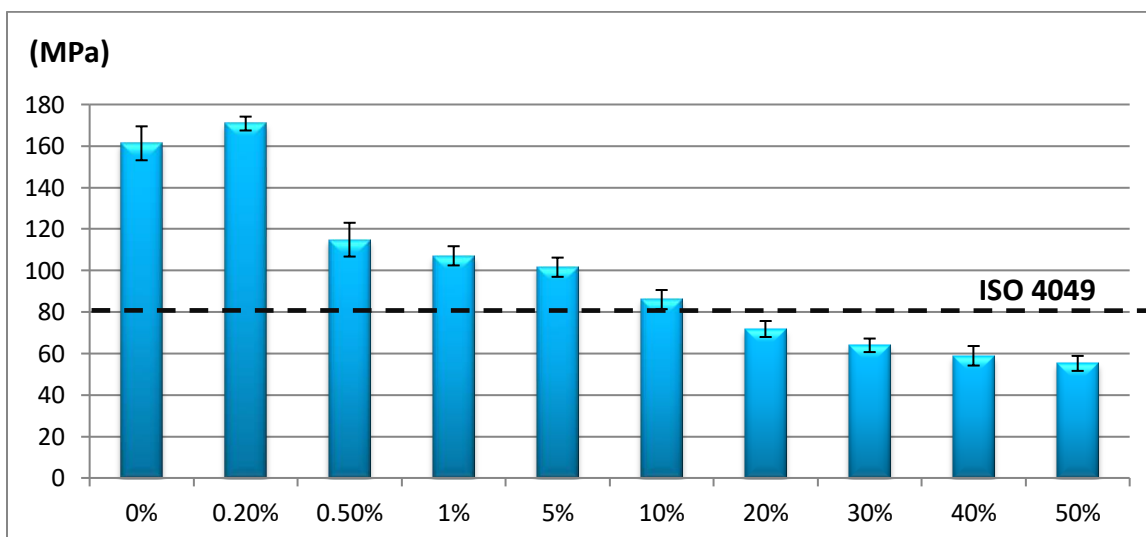


Figure 4. 12 : Résistance à la flexion des composites à base de MMT.

▪ Module de flexion

Pour le module de flexion, les résultats sont illustrés dans les figures 4. 13 et 4. 14. Les composites comprenant les deux types d'argile ont montré une augmentation du module de flexion à mesure que la concentration d'argile augmentait, conformément à des études antérieures [29, 30]. Un module de flexion plus élevé a été observé pour les deux composites à 50 % en poids avec (17,71 GPa) pour la MMT et (15,29 GPa) pour la BNT modifiée. L'augmentation du module de flexion s'explique par la réduction de la quantité de monomère non réagi. En effet, une fois la conversion

terminée, le phénomène de vitrification ralentit la réaction jusqu'à une vitesse à peine perceptible. Ce phénomène peut avoir un effet plastifiant sur le polymère, ce qui modifie les propriétés mécaniques du matériau durci.

Quant à l'augmentation du module des composites, le phénomène d'exfoliation est préférable à celui de l'intercalation. Une étude systématique des effets sur la rigidité du matériau et les paramètres de la microstructure/nanostructure a été réalisée. Il a été constaté qu'un degré de dispersion plus élevé produisait un module de flexion plus élevé. L'efficacité de l'exfoliation, c'est-à-dire la quantité d'argile complètement exfoliée, a été considérée comme le paramètre le plus efficace pour améliorer la rigidité du composite [31].

L'incorporation d'argile dans les résines à base de méthacrylate s'est avérée avantageuse en termes de module de flexion [32]. On a supposé que l'argile était un matériau rigide qui limitait la mobilité des chaînes de polymères et qui, par conséquent, pouvait renforcer les nanocomposites en augmentant leur module de flexion [33]. On peut corrélérer la valeur FM plus élevée du composite MMT avec la rigidité et le module élevés des particules de silicate lamellaires. En outre, ces nanoparticules offrent une surface de contact plus élevée avec la matrice organique, ce qui entraîne une augmentation des propriétés mécaniques [34].

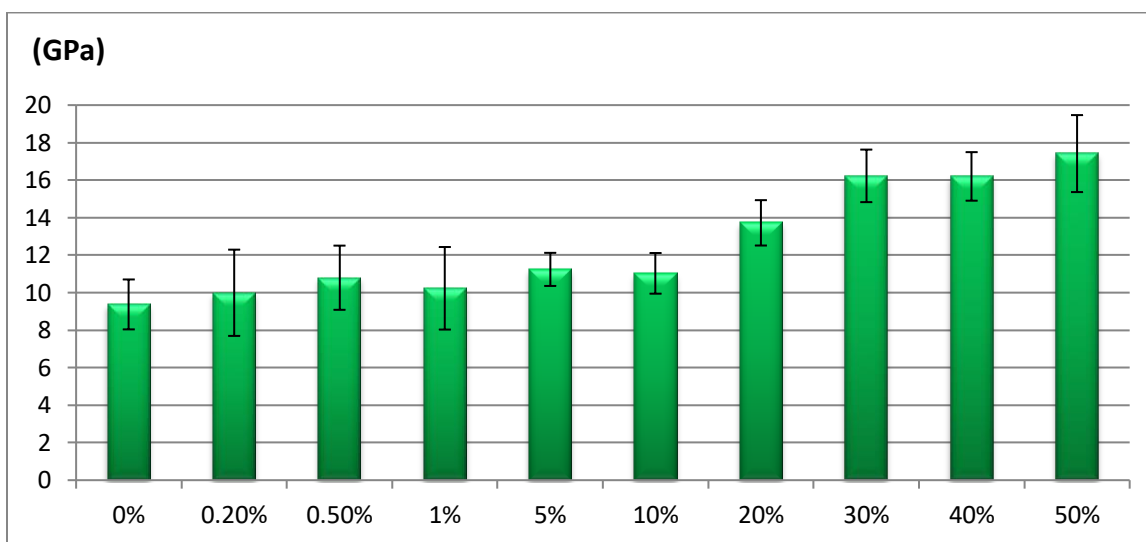


Figure 4. 13 : Module de flexion des composites à base de BNT/C₁₆TMABr/3-MPS.

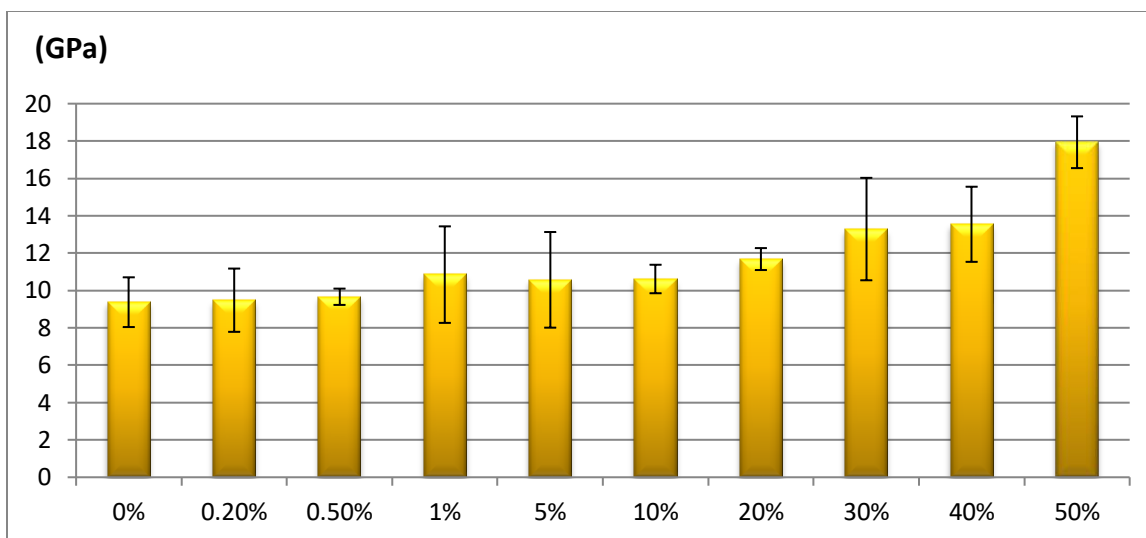


Figure 4. 14 : Module de flexion des composites à base de MMT.

En conclusion, sur la base des résultats du DRX (chapitre 2) et des essais mécaniques, il a été constaté que les deux systèmes présentaient une meilleure dispersion dans la matrice (Bis-GMA/TEGDMA) lorsque la teneur en argile est réduite. Ce résultat est attribué au plus grand espacement entre les couches de MMT (17,24 Å) et de BNT (15,73 Å), qui facilite la pénétration des chaînes de polymères entre les plaquettes d'argile, ce qui se traduit par une meilleure dispersion à des concentrations d'argile plus faibles. En outre, les structures chimiques des agents modificateurs utilisés pour les deux argiles influencent les interactions argile-polymère, ce qui affecte encore davantage le comportement de dispersion.

▪ Dureté Vickers

De même, les valeurs de micro-dureté Vickers sont présentées dans les figures 4. 15 et 4. 16. Presque tous les nanocomposites présentent des valeurs plus élevées que la résine pure, la valeur de la micro-dureté de l'échantillon de contrôle était de (16,24 kg/mm²), tandis que celles des nanocomposites variaient de 17 à 19 kg/mm². Cela est dû à la présence des charges qui donne un renfort au matériau. Il convient de noter que l'augmentation progressive de la teneur en argile dans la résine de méthacrylate de 0,2 % à 50 % entraîne une augmentation proportionnelle de la dureté des composites. Cette augmentation n'est pas efficace tant que l'écart est faible entre les valeurs VH_{Max} et VH_{Min} des deux systèmes, et cet écart devient très faible lorsque le taux de charge augmente de 10% à 50%. D'autre part, la micro-dureté de surface identifie la capacité de la zone testée à absorber les contraintes mécaniques [35]. Étant donné que la dureté superficielle dépend

des interactions entre le polymère et la charge. En termes de dureté de surface, les composites à base de BNT présentent une amélioration par rapport aux valeurs de dureté des composites à base de MMT. Ceci est attribué à la fonction du groupement méthacrylate greffer sur la surface de la charge BNT/C₁₆TMABr/3-MPS, la réticulation entre les groupes fonctionnels de BNT/C₁₆TMABr/3-MPS et les monomères de la résine pendant la polymérisation a permis d'améliorer les performances du nanocomposite contre les forces abrasives [36].

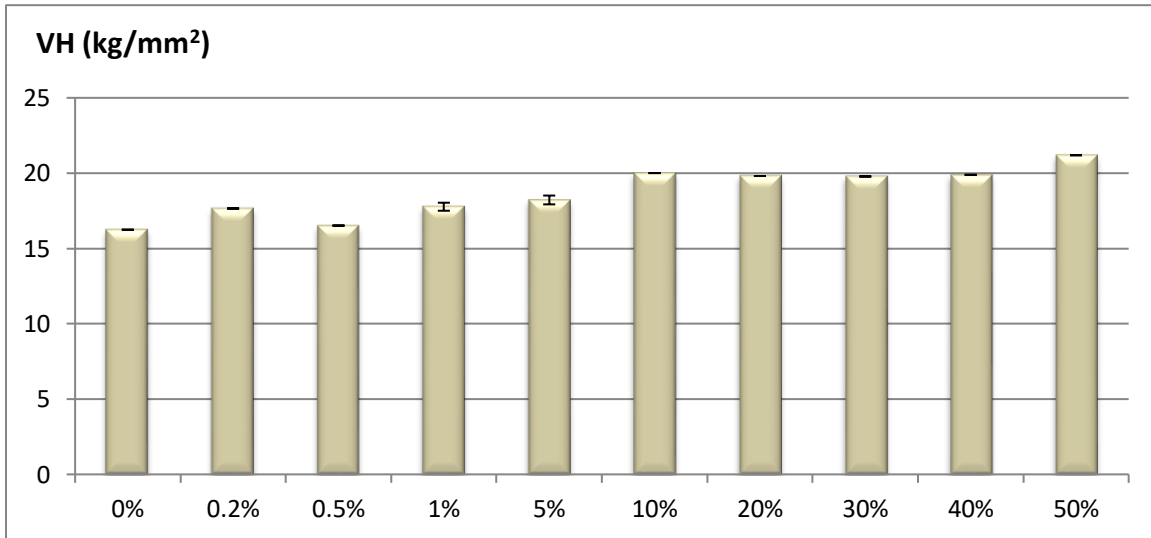


Figure 4. 15 : Dureté Vickers des composites à base de BNT/C₁₆TMABr/3-MPS.

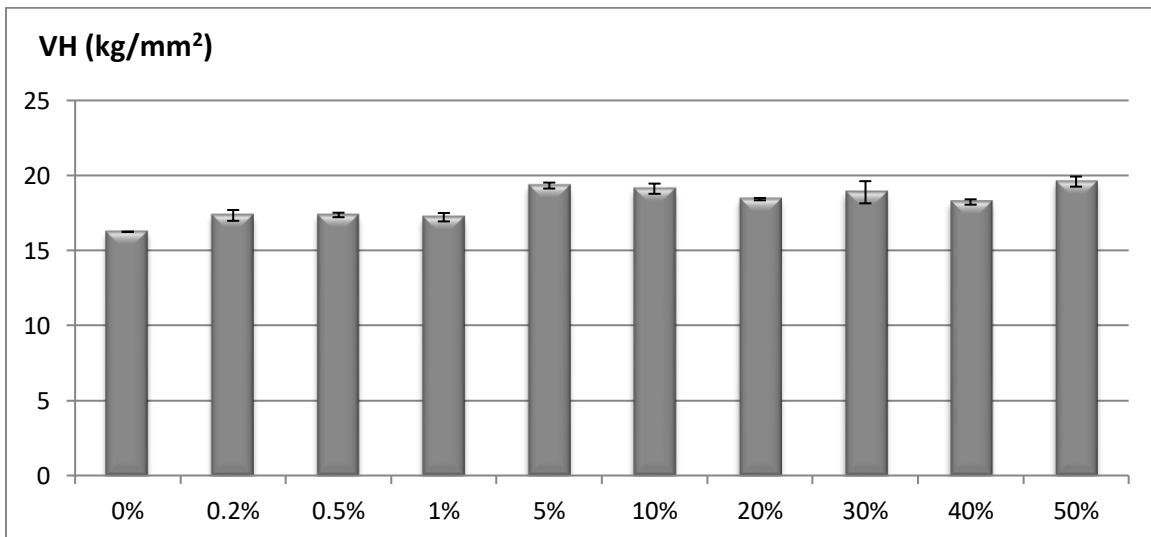


Figure 4. 16 : Dureté Vickers des composites à base de MMT.

Les résultats de la mesure de la résistance à la flexion, du module de flexion et de la dureté Vickers des composites expérimentaux à base d'argiles sont présentés dans le tableau 4. 2.

Taux de charge (%)	Force (N)		Résistance de flexion (MPa)		Déplacement (mm)		Module de flexion (GPa)		Dureté Vickers (VH)	
	BNT	MMT	BNT	MMT	BNT	MMT	BNT	MMT	BNT	MMT
0%	43.01		161.29		0.59		10.23		16,24	
0.2%	31.83	45.55	119.38	170.81	0.34	0.55	12.76	10.66	17,65	17,33
0.5%	35.06	30.62	131.5	114.84	0.35	0.46	12.73	8.50	16,52	17,36
1%	28.14	28.55	105.52	107.06	0.32	0.43	11.32	8.94	17,97	17,21
5%	26.53	27.08	99.5	101.56	0.35	0.31	9.97	12.87	18.74	19,32
10%	22.89	22.92	85.84	85.96	0.30	0.27	9.67	11.29	20,00	19,11
20%	22.49	19.14	84.34	71.79	0.23	0.23	12.42	10.44	19,81	18,42
30%	21.79	17.04	81.71	63.92	0.20	0.20	13.94	11.01	19,78	18,88
40%	19.94	15.7	74.8	58.87	0.18	0.17	14.14	12.81	19,89	18,02
50%	20.01	14.72	75.06	55.21	0.17	0.11	15.29	17.71	21,19	20,06

Tableau 4. 2 : Valeurs de la force, de la résistance à la flexion, du déplacement, du module de flexion et de la dureté Vickers des composites dentaires à différents taux d'argile.

III.3. Système Bis-GMA/TEGDMA/BHA dopés

◆ Résistance à la flexion

L'étude des propriétés mécaniques a été aussi réalisé sur le système 75% Bis-GMA/25% TEGDMA chargé avec le BHA dopé par deux oxydes minéraux La_2O_3 et CeO_2 . En rappelant que le dopage de BHA a été effectué à 5%, 10% et 20% en poids (chapitre 2). La charge BHA ne peut toutefois pas être utilisée telle quelle (à 0%) pour un soin dentaire, car elle confère des faibles propriétés radiopacifiantes et antibactériennes au composite.

Les résultats de la résistance à la flexion (FS) des composites à base de BHA- La_2O_3 ainsi que BHA- CeO_2 sont présentés dans les figures 4. 17 et 4. 18. Les données de la norme ISO 4049 servent par ailleurs de référence.

Dans la présente étude, les valeurs de FS de l'hydroxyapatite dopée au La_2O_3 avec différentes teneurs ont été déterminées (Figure 4. 17), et il a été constaté que la valeur de FS de l'hydroxyapatite dopé par 10% de La_2O_3 atteint la valeur la plus élevée (101,20 MPa). Nous pouvons également remarquer que, tous les échantillons contenant 30 % et 40% de BHA/ La_2O_3 ont montré une résistance à la flexion supérieure à la valeur recommandée par la norme ISO 4049

(> 80 MPa), quel que soit le taux de dopage utilisé sauf l'échantillon qui été dopé 5% de La_2O_3 . Par ailleurs pour les échantillons contenant du BHA/ CeO_2 , la norme ISO 4049 a été vérifiée jusqu'à une teneur en argile de 10 % (Figure 4. 18).

Nous remarquons, dans les deux systèmes après les valeurs maximales des résistances à la flexion une diminution de FS lorsque le taux de charge BHA/ La_2O_3 ou BHA/ CeO_2 augmente. Ceci peut être attribué à l'incompatibilité entre la charge et le milieu organique qui donne lieu à une mauvaise dispersion des particules de la charge dans la résine organique.

Il a été constaté que l'incorporation de CeO_2 et du La_2O_3 dans une structure d'hydroxyapatite favorise la densification de sa microstructure lors de la phase de frittage, ce qui est très avantageux pour sa résistance [37].

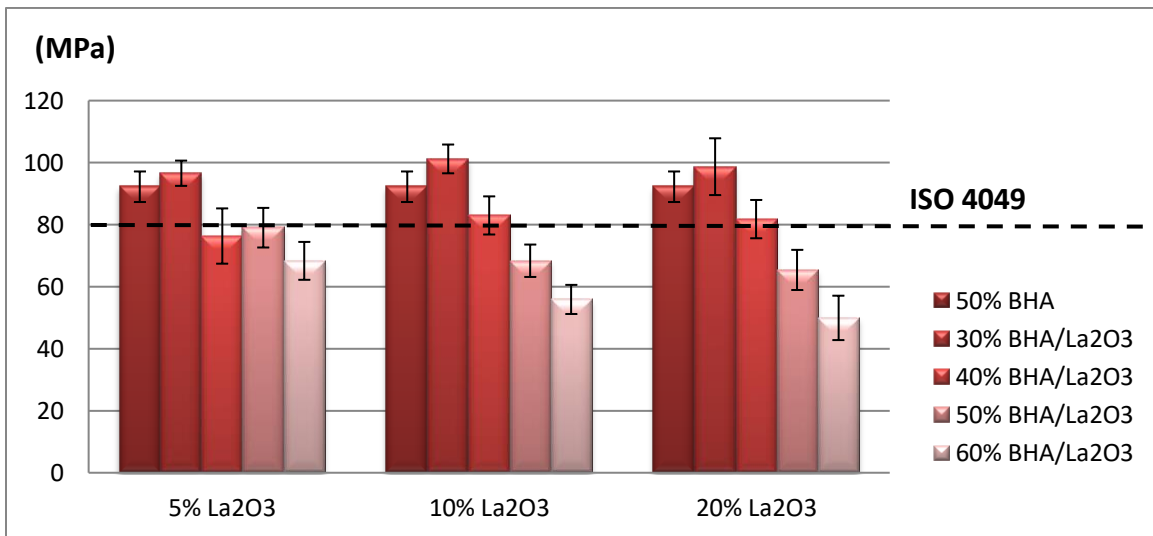


Figure 4. 17 : Résistance à la flexion des composites BHA- La_2O_3 .

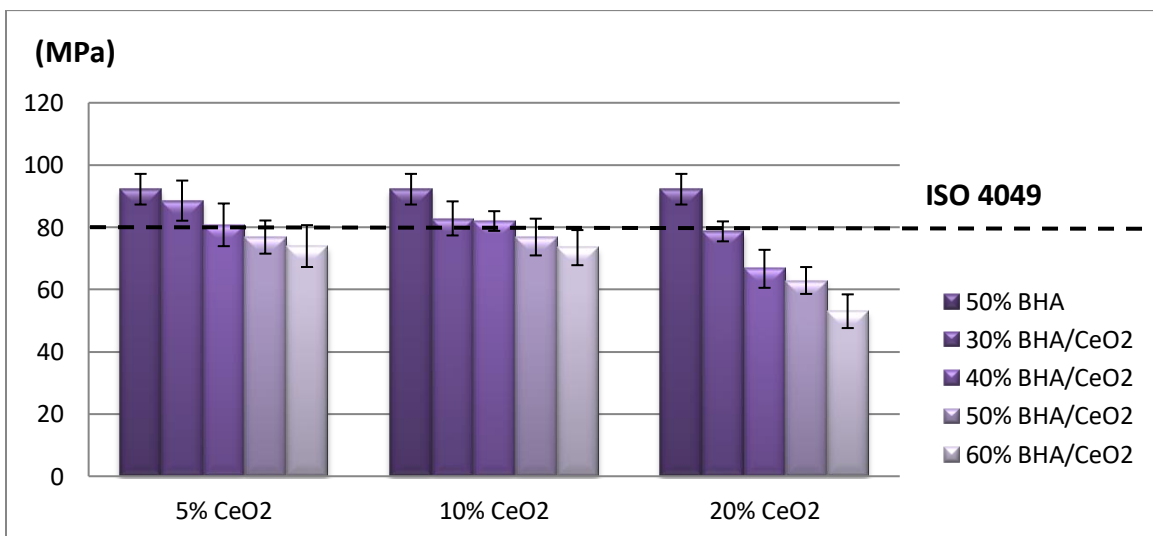
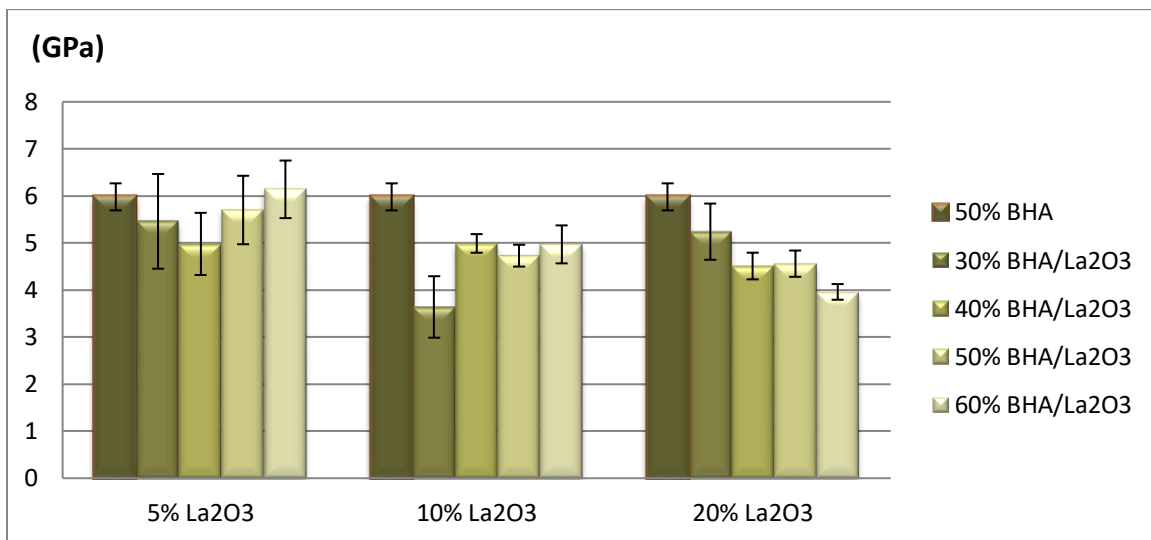


Figure 4. 18 : Résistance à la flexion des composites BHA-CeO₂.

◆ **Module de flexion**

Les propriétés des résines composites dépendent principalement de leur composition. Il existe une corrélation entre la teneur en charges et les propriétés mécaniques, en particulier pour le module d'élasticité : plus la teneur en charges est élevée, plus le module et la résistance à la déformation sont grands. Inversement, plus la quantité de charge est faible, plus la contraction de polymérisation est importante et plus le matériau est capable de résister à la déformation [38].

Selon le module de flexion, les résultats pour les deux types de BHA dopés sont présentés dans les figures 4.19 et 4. 20. Les composites comprenant les deux renforts ont montré presque le même comportement de module de flexion à mesure que la concentration de la charge augmentait. Un module de flexion plus élevé a été observé pour les deux composites contenant 60 % de BHA-La₂O₃ à 5 % de La₂O₃ (6,14 GPa) et pour les composites contenant 60 % de BHA-CeO₂ à 5 % de CeO₂ (8,53 GPa). Cette augmentation du module de flexion peut s'expliquer par les propriétés de rigidité et de module élevées des particules d'oxyde de cérium.

**Figure 4. 19 :** Module de flexion des composites BHA-La₂O₃.

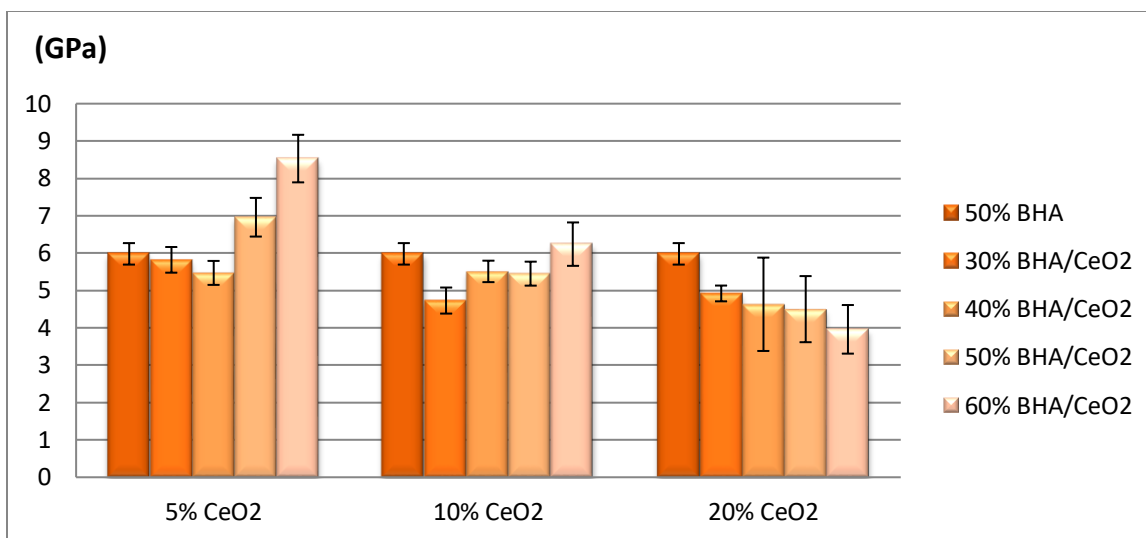


Figure 4. 20 : Module de flexion des composites BHA-CeO₂.

◆ Dureté Vickers

La dureté Vickers des résines composites expérimentales à base de BHA est représentée sur les figures 4. 21 et 4. 22.

Au cours de l'essai de la dureté, tous les échantillons ont présenté des valeurs de dureté inférieures à celles de l'argile (20 kg/mm²). Dans le cas des composites de BHA-La₂O₃, on constate que les valeurs de la dureté augmentent avec le taux de dopage, par contre pour une même quantité de dopage, les valeurs sont presque similaires quel que soit la teneur en charge, et en particulier à 20% de La₂O₃. En revanche, dans le cas des composites de BHA-CeO₂ la dureté n'évolue pas de façon monotone avec le taux de dopage comme on a vu avec les composites de BHA-La₂O₃, mais passe par un maximum pour 5% de CeO₂ pour le composite chargé à 60% de BHA-CeO₂. Par contre aucune distinction notable a été observé pour les composites chargés à 30%, 40% et 50% de BHA-CeO₂. En règle générale, la dureté des céramiques est infecté par plusieurs facteur tel que la porosité, la densité et la taille moyenne des grains [39].

D'après les résultats de la dureté Vickers on peut conclure que les valeurs optimales de la dureté sont obtenues en présence de 20% en masse de La₂O₃ dans la formulation BHA-La₂O₃ et en présence de 5% en masse de CeO₂ dans la formulation BHA-CeO₂.

Les résultats de la mesure de la résistance à la flexion, du module de flexion et de la dureté Vickers des composites commerciaux à base de BHA sont présentés dans le tableau 4. 3.

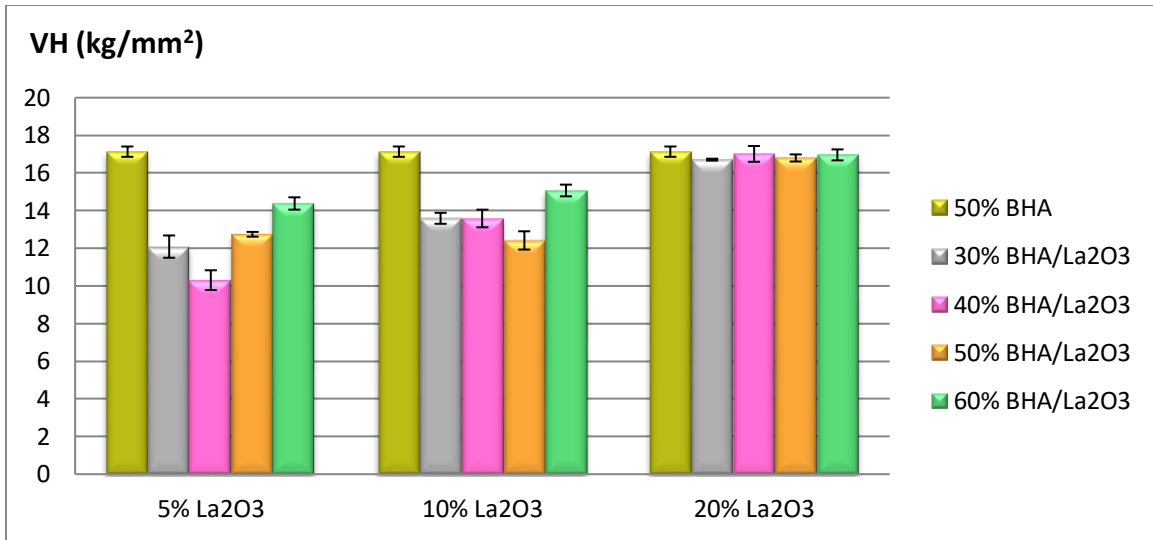


Figure 4. 21 : Dureté des composites BHA-La₂O₃.

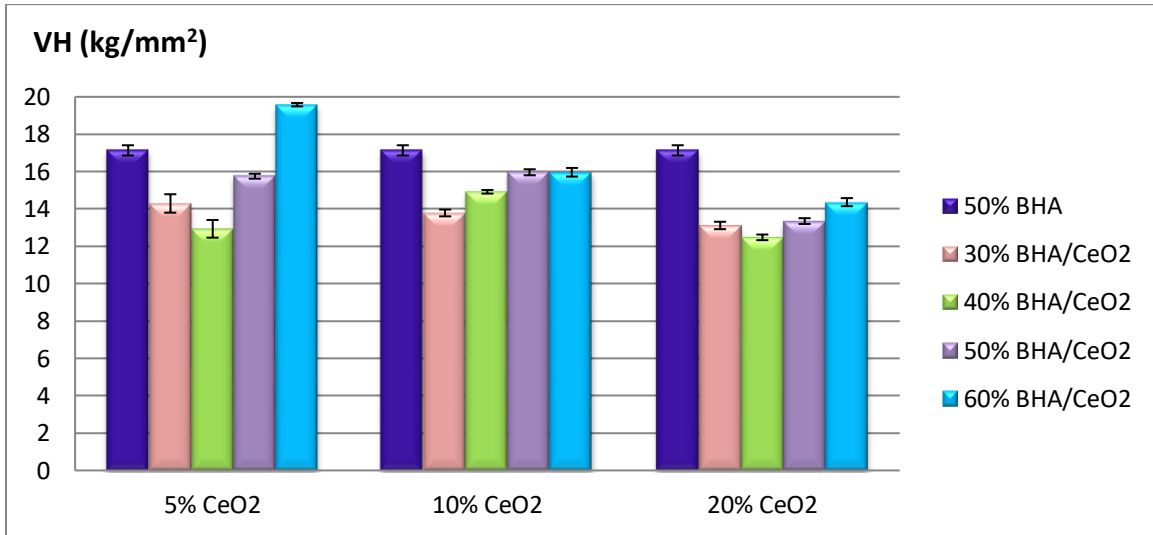


Figure 4. 22 : Dureté des composites BHA-CeO₂.

Taux de dopage (%)	Taux de charge (%)	Force (N)		Résistance de flexion (MPa)		Déplacement (mm)		Module de flexion (GPa)		Dureté Vickers (VH)	
		BHA-La ₂ O ₃	BHA-CeO ₂	BHA-La ₂ O ₃	BHA-CeO ₂	BHA-La ₂ O ₃	BHA-CeO ₂	BHA-La ₂ O ₃	BHA-CeO ₂	BHA-La ₂ O ₃	BHA-CeO ₂
5%	30%	25,75	23,61	96,58	88,56	0,61	0,51	5,46	5,82	12,08	14,29
	40%	20,35	21,54	76,33	80,79	0,52	0,46	4,98	5,74	10,30	12,93
	50%	21,07	20,49	79,02	76,85	0,46	0,36	5,70	6,96	12,74	15,75
	60%	18,22	19,72	68,32	73,96	0,37	0,29	6,14	8,53	14,37	19,58

10%	30%	26,98	22,09	101,20	82,85	1,10	0,58	3,64	4,73	13,59	13,78
	40%	22,12	20,49	82,97	82,01	0,55	0,46	4,99	5,51	13,58	14,91
	50%	18,23	21,87	68,36	76,86	0,48	0,5	4,73	5,45	12,41	15,96
	60%	14,90	19,59	55,88	73,46	0,37	0,39	4,97	6,24	15,06	15,96
20%	30%	26,32	20,98	98,7	78,68	0,64	0,53	5,24	4,92	16,70	13,11
	40%	21,81	17,77	81,78	66,65	0,60	0,52	4,51	4,63	17,01	12,47
	50%	17,44	16,77	65,4	62,90	0,47	0,48	4,56	4,50	16,79	13,34
	60%	13,31	14,14	49,93	53,03	0,42	0,45	3,96	3,96	16,95	14,36

Tableau 4. 3 : Valeurs de la force, de la résistance à la flexion, du déplacement, du module de flexion et de la dureté Vickers des composites dentaires à différents taux de BHA.

Conclusion

Une connaissance précise et approfondie de la structure et de la morphologie des matériaux nanocomposites constitue un facteur essentiel pour mieux comprendre l'évolution des diverses propriétés.

Les résultats obtenus montrent qu'il existe une concentration optimale en système Bis-GMA/TEGDMA : 75%/25%, et que ce système chargé à 0,2% en MMT et 0,5% en BNT s'est avéré d'être une nano-charge efficace dans les composites de résine, ce qui a amélioré de manière significative les propriétés de flexion des composites. Des valeurs de dureté significatives ont été observées dans tous les composites comparés. En revanche, la fonctionnalisation des charges révélant une meilleure dispersion et compatibilisation de la charge dans la résine. Elle modifie de façon notable la dureté du composite. L'ensemble de ces résultats confirme la pertinence des composites contenant du MMT ou du BNT pour une utilisation dans les résines de restauration dentaire, il est donc intéressant d'étendre la recherche afin d'obtenir des caractéristiques de performance optimales.

Bien que la résistance mécanique des composites à base de BHA renforcés par les oxydes de cérium et de lanthane soit relativement améliorée, cet effet pourrait être attribué au durcissement de la phase résineuse qui unit les grains cristallins. Par ailleurs, contrairement à l'ajout d'oxyde de lanthane, l'ajout d'oxyde de cérium affecte la dureté des composites, faisant de ces matériaux un choix privilégié pour les composites dentaires, notamment pour remplacer les sections dentaires soutenant des charges mécaniques importantes.

Références

1. Vo, V.S., *Élaboration, caractérisation et simulation de nanocomposites argile-polymère : des nouveaux matériaux pour l'éco-conception*. 2016.
2. Beck, F., et al., *Survival of direct resin restorations in posterior teeth within a 19-year period (1996–2015): A meta-analysis of prospective studies*. *Dental Materials*, 2015. **31**(8): p. 958-985.
3. LAISSANI, N., *Influence du renforcement sur les propriétés mécaniques des matériaux dentaires*. 2017.
4. Htang, A., M. Ohsawa, and H. Matsumoto, *Fatigue resistance of composite restorations: effect of filler content*. *Dental Materials*, 1995. **11**(1): p. 7-13.
5. Ferracane, J.L., *Resin-based composite performance: are there some things we can't predict?* *Dental materials*, 2013. **29**(1): p. 51-58.
6. Standardization, I., *ISO 4049: Dentistry—Polymer-Based Restorative Materials*. Geneva: International Organization for Standardization (ISO), 2019.
7. Courbon, J., *RESISTANCE DES MATERIAUX: THEORIE DES POUTRES*. 1980.
8. Chitchumnong, P., S. Brooks, and G. Stafford, *Comparison of three-and four-point flexural strength testing of denture-base polymers*. *Dental Materials*, 1989. **5**(1): p. 2-5.
9. Hammant, B., *The use of 4-point loading tests to determine mechanical properties*. *Composites*, 1971. **2**(4): p. 246-249.
10. Bousses, Y., *Prédiction et modélisation des propriétés mécaniques des composites dentaires : approche expérimentale, théorique et numérique*. 2021.
11. Burdairon, G., *Abrégé de matériaux dentaires*. Editions Masson, 1981.
12. Shahdad, S.A., et al., *Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods*. *Dental Materials*, 2007. **23**(9): p. 1079-1085.
13. Low, S., A. Germak, and K. Herrmann. *Traceability of industrial Rockwell, Brinell, Vickers and Knoop hardness measurements*. in *IMEKO 2010 TC3, TC5 and TC22 Conf.: Metrology in Modern Context*. 2010. National Institute of Metrology (NIMT).
14. Poskus, L.T., E. Placido, and P.E.C. Cardoso, *Influence of placement techniques on Vickers and Knoop hardness of class II composite resin restorations*. *Dental Materials*, 2004. **20**(8): p. 726-732.
15. Branch, N.A., et al., *Material-dependent representative plastic strain for the prediction of indentation hardness*. *Acta Materialia*, 2010. **58**(19): p. 6487-6494.
16. Ilie, N., et al., *Academy of dental materials guidance—Resin composites: Part I—Mechanical properties*. *Dental materials*, 2017. **33**(8): p. 880-894.
17. ISO, E., *6506-1. Metallic materials-Brinell hardness test-Part 1: Test method*. European Committee for Standardization, 2005.
18. Schlichting, L.H., et al., *Composite resin reinforced with pre-tensioned glass fibers. Influence of prestressing on flexural properties*. *Dental materials*, 2010. **26**(2): p. 118-125.
19. Loyaga-Rendon, P.G., et al., *Compositional characteristics and hardness of acrylic and composite resin artificial teeth*. *The Journal of prosthetic dentistry*, 2007. **98**(2): p. 141-149.
20. Quinn, G.D. and R.C. Bradt, *On the Vickers indentation fracture toughness test*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(3): p. 673-680.
21. Muench, A., et al., *The effect of specimen dimensions on the flexural strength of a composite resin*. *Journal of Applied Oral Science*, 2005. **13**: p. 265-268.
22. Raskin, A., *Les résines composites*. Société francophone de biomatériaux dentaires, 2009. **2010**.
23. Achilias, D.S., M.M. Karabela, and I.D. Sideridou, *Thermal degradation of light-cured dimethacrylate resins: Part I. Isoconversional kinetic analysis*. *Thermochimica Acta*, 2008. **472**(1-2): p. 74-83.
24. Habi, A. and S. Djadoun, *MORPHOLOGY AND THERMAL BEHAVIOUR OF MODIFIED MAGHNIA BENTONITE/POLY (STYRENE-CO-METHACRYLICACID)/POLY (ISOBUTYL METHA-CRYLATE-CO-4-VINYLPYRIDINE) NANOCOMPOSITES*. *Polymer Preprints*, 2008. **49**(2): p. 754.

25. Shah, K.J., et al., *Effect of organic modifiers on dispersion of organoclay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties*. Polymer, 2016. **97**: p. 525-532.
26. Menezes, L.R.d. and E.O.d. Silva, *The use of montmorillonite clays as reinforcing fillers for dental adhesives*. Materials Research, 2016. **19**(1): p. 236-242.
27. Robert, T.M., et al., *Nanoclay modified silica phenolic composites: mechanical properties and thermal response under simulated atmospheric re-entry conditions*. Polymers for Advanced Technologies, 2015. **26**(1): p. 104-109.
28. Hussain, F., J. Chen, and M. Hojjati, *Epoxy-silicate nanocomposites: Cure monitoring and characterization*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **445**: p. 467-476.
29. Campos, L.M., et al., *Evaluation of flexural modulus, flexural strength and degree of conversion in BISGMA/TEGDMA resin filled with montmorillonite nanoparticles*. Journal of Composite Materials, 2017. **51**(7): p. 927-937.
30. Mucci, V., J. Perez, and C.I. Vallo, *Preparation and characterization of light-cured methacrylate/montmorillonite nanocomposites*. Polymer international, 2011. **60**(2): p. 247-254.
31. Luo, J.-J. and I.M. Daniel, *Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites*. Composites science and technology, 2003. **63**(11): p. 1607-1616.
32. Nikolaidis, A., T. Vouzara, and E. Koulaouzidou, *Pit and fissure nanocomposite sealants reinforced with organically modified montmorillonite: A study of their mechanical properties, surface roughness and color stability*. Dental Materials Journal, 2020. **39**(5): p. 773-783.
33. Terrin, M.M., et al., *Effect of the loading of organomodified clays on the thermal and mechanical properties of a model dental resin*. Materials Research, 2016. **19**(1): p. 40-44.
34. Fournaris, K., N. Boukos, and D. Petridis, *Aqueous polymerization of protonated 4-vinylpyridine in montmorillonite*. Applied Clay Science, 2001. **19**(1-6): p. 77-88.
35. Anastasiadis, K., et al., *Bonding of composite to base materials: effects of adhesive treatments on base surface properties and bond strength*. J adhes Dent, 2018. **20**(2): p. 151-164.
36. Elmergawy, F.H., et al., *Physical and mechanical evaluation of dental resin composite after modification with two different types of Montmorillonite nanoclay*. Journal of Dentistry, 2021. **112**: p. 103731.
37. Ivanchenko, L., et al., *Effect of cerium dioxide on the properties of biogenic hydroxyapatite sintered with borosilicate glass*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2009. **48**: p. 305-310.
38. Attar, N., L.E. Tam, and D. McComb, *Flow, strength, stiffness and radiopacity of flowable resin composites*. Journal-Canadian Dental Association, 2003. **69**(8): p. 516-521.
39. Hoepfner, T.P. and E. Case, *The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite*. Ceramics International, 2003. **29**(6): p. 699-706.

Chapitre 5

Etude de propriété antibactérienne des composites dentaires

Introduction

Le matériau composite à base de résine est utilisé pour restaurer les cavités causées par les caries, et les tissus dentaires manquants qui ont été perdus à la suite d'une fracture ou usés par le bruxisme [1]. La compréhension et l'amélioration des propriétés de résistance à la fracture des composites dentaires devraient permettre d'améliorer la résistance des restaurations aux fractures, mais les caries secondaires sont considérées comme la principale cause d'échec des restaurations in vivo [2-4].

En effet, ces matériaux sont exposés dans la cavité buccale à un environnement complexe constitué de flore bactérienne, de salive, de fluide gingival ainsi que d'aliments, entraînant leur dégradation et limitant leur longévité. Selon certaines évaluations, environ 60 % seulement des restaurations en résine composite devraient survivre plus de 10 ans [5]. Parallèlement, au-delà des compétences cliniques, 70 % des restaurations dentaires sont remplacées en raison d'une défaillance de la restauration causée par des caries secondaires dans les marges de la restauration [6]. Généralement, la déminéralisation de l'émail apparaît en tant que phase initiale de la carie dentaire, causée par l'adhésion de micro-organismes à la surface de la dent et/ou à l'obturation, créant un agrégat tenace de biofilms bactériens et fongiques connu sous le nom de « plaque dentaire ». Pour prévenir cette déminéralisation de l'émail autour des restaurations, l'une des approches les plus pratiques consiste à utiliser des composites en résine résistants à l'accumulation bactérienne [7].

Le caractère plus rugueux de la restauration causé par l'usure favorise la capacité des bactéries à coloniser la zone concernée en affectant la formation du film, créant potentiellement un environnement favorable aux caries secondaires [8]. La présence de bactéries dans les espaces marginaux entre la restauration et la dentine a été identifiée par de nombreuses études, et la présence d'espaces marginaux est également considérée comme un facteur important dans la formation de caries secondaires [9, 10]. Les *Streptococcus mutans*, *Actinomyces naeslundii* et *Lactobacillus casei* sont les espèces bactériennes les plus abondantes associées aux caries cliniques, dont les souches de *Streptococcus mutans* ont été identifiées comme étant les plus abondantes [11, 12]. Les conditions environnementales auxquelles est soumis *S. mutans* dans l'environnement de la plaque dentaire sont diverses, telles que les fluctuations rapides des niveaux et des types de nutriments et les variations du pH. Ce microorganisme a évolué pour détecter et répondre rapidement aux changements de son environnement afin de survivre [13].

Dans la plaque dentaire, les résines composites influent considérablement sur le comportement écologique des microorganismes du biofilm. La communauté de bactéries du film dentaire subit des changements physiologiques et de composition sous l'effet des contraintes environnementales et des pressions sélectives [14]. Il a été constaté que la structure polymère des composites dentaires peut être dégradée dans l'environnement buccal soit par un mécanisme d'hydrolyse, soit par une réaction enzymatique [15]. Ainsi, une étude réalisée [16], a montré que la bactérie cariogène *Streptococcus mutans* possède une activité estérasique comparable à celle de la salive humaine. Les micro-organismes ont une grande affinité pour les composites dentaires et ont tendance à coloniser leurs surfaces [17]. Il est donc nécessaire de connaître la configuration structurelle et les propriétés des composites dentaires avant le contact avec l'environnement biologique afin d'améliorer leurs performances.

Des matériaux composites comportant notamment certains agents antibactériens sont susceptibles d'exercer un effet antibactérien important. La documentation présente quelques alternatives intéressantes pour développer un composite antibactérien, deux d'entre elles sont plus fréquemment rapportées, des composites qui contiennent des agents antibactériens non libérables tels que des monomères modifiés par des ammoniums quaternaires, ou des composites renfermant des agents antibactériens libérables tels que des fluorures, de l'argent et de la chlorhexidine [18, 19]. L'ensemble de ces alternatives s'avère très efficace contre les bactéries tant planctoniques que biofilm, cependant il n'y a pas d'études relatives à leurs propriétés mécaniques, ou font état de la dégradation de ces propriétés.

Lors d'études précédentes, des résines antibactériennes contenant des méthacrylates d'ammonium ternaires (QAM) ont été synthétisées [20, 21]. Le bromure de 12-méthacryloyloxydodécyl-pyridinium (MDPB) a pu être copolymérisé et lié de manière covalente dans des résines, devenant ainsi immobilisé et exerçant une capacité de destruction par contact contre les bactéries et les biofilms buccaux [22]. Des matériaux antibactériens ont été récemment rapportés, notamment des nanocomposites antibactériens et des agents de liaison utilisant un diméthacrylate d'ammonium quaternaire (QADM) [23, 24].

Quant au mécanisme antibactérien, les sels d'ammonium quaternaire (SAQ) peuvent provoquer la lyse des bactéries en se liant à la membrane cellulaire et en provoquant une fuite des micromètres du cytoplasme. Lorsque la charge positive de l'amine quaternaire (N^+) entre en contact avec les parois cellulaires bactériennes, elle peut perturber les membranes cellulaires

bactériennes chargées négativement, ce qui entraîne l'explosion de la bactérie sous l'effet de la pression osmotique (Figure 5. 1) [25, 26].

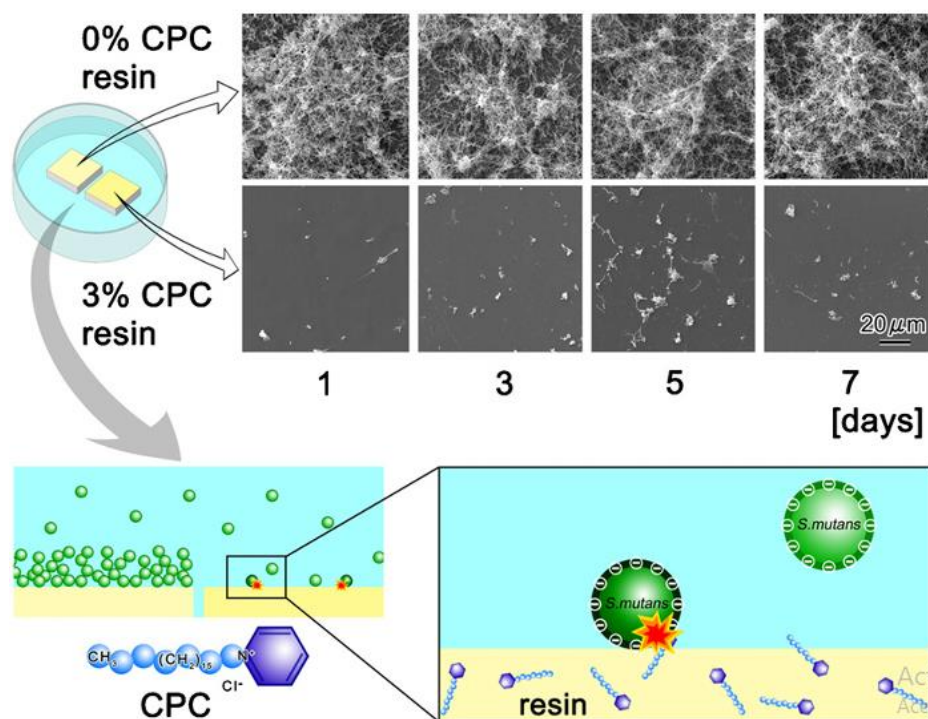


Figure 5. 1 : Images MEB et schéma de la formation du biofilm de *S. mutans* sur les résines 0% et 3%-CPC, après immersion dans l'eau à 37°C pendant 1, 3, 5 et 7 jours.

La synthèse et l'application de matériaux antibactériens à base d'argile ont suscité un grand intérêt en raison des préoccupations mondiales en matière de santé publique [27]. En effet, en raison de sa capacité à absorber les molécules organiques, la montmorillonite (MMT) a été utilisée comme excipient pharmaceutique pour la libération contrôlée de médicaments [28]. Il a été constaté récemment que les particules de MMT mélangées à de la chlorhexidine (CHX/MMT) présentaient un effet antibactérien significatif [29]. Les particules de MMT peuvent également renforcer les matériaux polymères tels que les résines dentaires à base de diméthacrylate [30]. En outre, l'association MMT/CHX peut réduire de manière significative la cytotoxicité de la chlorhexidine pour les fibroblastes humains [31].

Une étude portant sur la mise au point d'une formulation de matériau dentaire contenant du Chlorure de cétypyridinium (CPC) [32], a révélé que des concentrations de 5 à 7,5 % en poids de CPC/MMT-modifié (MMT-CPC) pouvaient inhiber efficacement la formation de biofilms

sans affecter la résistance mécanique et les propriétés d'adhérence. Cette constatation a été confirmée par une autre étude [33], qui a conclu que les matériaux dentaires contenant du MMT-CPC libéraient du CPC pour inhiber la croissance du biofilm pendant une période allant jusqu'à deux mois. Notamment, malgré un stockage dans l'eau pendant six mois, les propriétés antibactériennes restent toujours démontrables.

L'hydroxyapatite (HA), pour sa part, a depuis de nombreuses années rempli un rôle clé dans l'ingénierie des biomatériaux en raison de sa biocompatibilité élevée et de sa bioactivité dans les tissus minéralisés humains, en particulier dans les os et les tissus minéralisés dentaires, tels que l'émail, la dentine et le ciment [34, 35].

La combinaison du Ca-MMT et du MMT-HA comme charges dans les composites à base de résine dentaire constitue une alternative intéressante aux matériaux de restauration conventionnels. Selon une étude réalisée à ce propos, des composites à base de Ca-MMT combiné à de l'AH ont démontré un potentiel de reminéralisation et de meilleures propriétés physicochimiques, à l'exception de leur résistance à la flexion relativement faible et de leur faible stabilité de masse au cours du processus d'incubation saline [36].

L'une des principales caractéristiques de l'hydroxyapatite est sa capacité de substitution ionique (c'est-à-dire d'échange d'ions). L'introduction de certaines ions, même en petites quantités, peut entraîner des changements/améliorations des propriétés biologiques, physico-chimiques ou mécaniques [37]. Par exemple, l'introduction d'ions magnésium a un effet biologique positif et améliore les propriétés d'ostéo-intégration du matériau [38].

Il est assez courant actuellement d'utiliser les propriétés antibactériennes de certains ions, notamment l'argent (Ag^+), le cuivre (Cu^{2+}) et le zinc (Zn^{2+}). Par ailleurs, une réflexion est menée sur la possibilité d'utiliser d'autres ions, tels que le cérium (Ce^{3+}), le gallium (Ga^{3+}), le sélénium (SeO_3^{-2}), le titane (Ti^{4+}) et le strontium (Sr^{2+}), parmi d'autres [39].

Dans ce contexte, des restaurations dentaires sont de plus en plus nécessaires en raison du phénomène du vieillissement, et de la durée de vie prolongée [40]. Par ailleurs, les biofilms buccaux produisent des acides organiques et des enzymes qui peuvent provoquer des caries [41], alors que les résines n'ont non seulement aucune fonction antibactérienne, mais peuvent même accumuler plus de biofilms/plaques *in vivo* que d'autres matériaux de restauration [42]. C'est pourquoi il est nécessaire de développer des résines dentaires antibactériennes pour inhiber les biofilms et les caries.

I. Principes de l'évaluation de l'activité antibactérienne

En réponse à l'interaction entre les résines composites et les micro-organismes (structure biologique orale), l'activité antibactérienne *in vitro* peut être évaluée à l'aide de diverses méthodes analytiques. Dans le chapitre 5 nous avons optimisé, par rapport aux propriétés mécaniques FS et FM, l'incorporation des deux agents bioactifs antibactériens, d'ammonium quaternaire et l'oxyde de cérium dans la formulation d'une résine composite à base de (75/25) (Bis-GMA/TEGDMA). Les propriétés antibactériennes des composites dentaires expérimentaux ont été évaluées à l'aide de deux méthodes différentes : le test AlamarBlue, ainsi que la mesure de la turbidité. Chaque méthode fournit des informations distinctes sur la viabilité bactérienne, ce qui permet une évaluation des effets antibactériens contre la *Streptococcus mutans*, un agent pathogène déterminant dans la formation de biofilms dentaires et le développement de caries.

II. Protocole expérimental

II.1. Produits utilisés

II.1.1. Marqueur bactérien

L'espèce *S. mutans* (ATCC 25175) (NCTC10449) (Institut Pasteur, Paris, France) adoptée dans plusieurs études similaires, est la souche unique utilisée dans notre travail.

II.1.2. Milieu de culture

Le milieu de culture utilisé est une infusion de cœur et cerveau (BHI : Brain Heart Infusion, abréviation en anglais) à pH 7.4 ± 0.2 . La composition de ce milieu est représentée dans le (Tableau 5. 1). Il est stérilisé à l'autoclave à 121°C pendant 15 minutes.

Composition	Quantité
Infusion de cerveau de veau	200 g
Infusion de cœur de bœuf	250 g
Peptone protéique	10,0g
Dextrose	2,0 g
NaCl	5,0 g
Na ₂ HPO ₄	2,5 g
L'eau dé-ionisée	1000 ml

Tableau 5. 1 : Composition de l'infusion de cœur et cerveau (BHI) pour un litre de bouillon.

II.1.3. Conditions de croissance

Les bactéries sontensemencées en boîte de pétri (dans du BHI gélosé) pour les repiquages et en bouillons (dans du BHI) pour les tests biologiques puis sont incubées dans l'étuve à 37°C à l'abri de la lumière. Les milieux liquides sont renouvelés tous les 3 jours et la pureté des bactéries est vérifiée systématiquement en microscopie optique par coloration de gram pendant toute la période d'incubation. Le choix des conditions de croissance se rapproche des conditions supposées in vivo.

II.1.4. Mesure de la densité optique (DO)

La mesure de la DO est faite avec un spectromètre (Helios Epsilon spectrophotometer, Thermo Spectronic, Rochester, NY, USA). Chaque mesure est précédée d'un étalonnage de l'appareil avec le milieu stérile BHI comme témoin. Les mesures sont réalisées dans des cuves jetables de 1ml en polystyrène. Avant chaque mesure, les suspensions bactériennes sont vortexées afin d'obtenir une bonne homogénéisation des milieux. La DO est exprimée en unité d'absorbance.

II.2. Mode opératoire

II.2.1. Préparation des échantillons pour les tests bactériologiques

La préparation des composites de résine s'est faite sous forme de pastilles (80 à 90 mg en poids). Chaque composite a été placé dans un moule cylindrique en téflon (6 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur) préalablement recouvert d'une feuille de Mylar pour faciliter le retrait de l'échantillon, puis d'une lame de verre pour éviter la couche d'O₂ inhibitrice. Ces échantillons sont ensuite irradiés pendant 40 secondes de chaque côté. Chacune des pastilles a ensuite été polie sur les côtés avec du papier abrasif.

Formulations	Phase organique	Phase inorganique		
	Résine (75/25) %	BNT	BNT/C ₁₆ TMABr/3-MPS	BHA/5% CeO ₂
Contrôle	100%	-	-	-
5% BNT	95%	5%	-	-
10% BNT	90%	10%	-	-
20% BNT	80%	20%	-	-
5% BNT traitée	95%	-	5%	-
10% BNT traitée	90%	-	10%	-
20% BNT traitée	80%	-	20%	-
30% BHA/ 5% Ce	70%	-	-	30%
40% BHA/ 5% Ce	60%	-	-	40%
50% BHA/ 5% Ce	50%	-	-	50%

Tableau 5. 2 : Résines composites expérimentales sélectionnées pour l'évaluation de l'activité antibactérienne.

II.2.2. La stérilisation

Avant chaque test biologique, les pastilles ont été stérilisées par une lampe UV (Herolab, NU-15, 254 nm + 366 nm, Allemagne) pendant 20 minutes sur les deux faces des pastilles.

II.3. Evaluation de l'activité antibactérienne

II.3.1. Test AlamarBlue

Le test AlamarBlue révélateur de l'activité métabolique des bactéries vivantes a été réalisé et répété 3 fois afin d'ajuster les conditions opératoires. Des échantillons (n =4) de chaque formulation préalablement préparée comme décrit ci-dessus ont été sélectionnés. Les pastilles ont été placées dans des plaques de culture cellulaire à 24 puits puis stérilisées aux UV comme décrit ci-dessus. Cette méthode de préparation des échantillons est adoptée par plusieurs auteurs pour l'évaluation de l'activité antibactérienne des résines composites et des ciments verres ionomères [43, 44]. Par la suite, des aliquotes homogènes de 1 ml de suspension bactérienne (*S. mutans* dans du BHI à la densité optique $DO_{600} = (0,6-0,7)$, ont été inoculées dans chaque puits à la surface de chaque échantillon. Des suspensions de 1 ml (*S. mutans* + BHI) ont été incubées sans échantillons dans les mêmes conditions comme témoins de la croissance bactérienne. Les plaques ont été incubées en aérobiose à 37°C pendant 96 h jusqu'à formation de biofilms.

Une méthode de contact direct avec les cellules a été utilisée et l'effet des composites a été évalué à l'aide du test AlamarBlue®. Ce dernier AlamarBlue Cell Viability (R7017, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA), est un indicateur redox qui réagit à la réduction ou à l'oxydation du milieu environnant. Lors de cet essai, la fluorescence et la couleur changent en réponse à la réduction chimique du milieu de culture due à la croissance et à la division des cellules [45]. L'essai a été réalisé sur les surfaces des résines composites. Au bout de 96 heures d'incubation, les échantillons ont été égouttés et transférés dans de nouvelles plaques à 24 puits. Les milieux de culture ont été retirés des plaques d'origine. Les échantillons ont ensuite été rincés avec 1 ml de solution saline tamponnée au phosphate de Dulbecco (DPBS). Une solution de 1 ml de d'AlamarBlue à une concentration finale de 10% (V/V) dans du BHI frais a été ajoutée directement aux puits. Les plaques ont ainsi été incubées dans l'obscurité pendant 4 heures à 37°C. Des suspensions

bactériennes sans échantillons ont été incubées et traitées dans les mêmes conditions en tant que contrôles négatifs (Figure 5. 2).

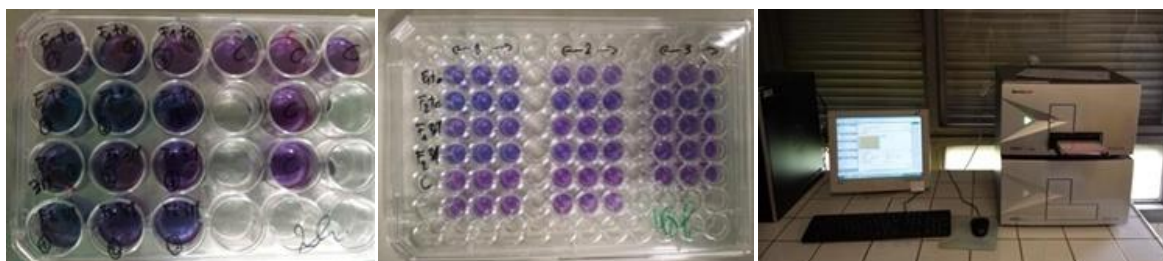


Figure 5. 2 : Enregistrement de l'absorbance suite à l'interaction avec le réactif AlamarBlue.

Le recueil des données de mesure peut se faire sous forme de fluorescence ou d'absorbance. À cet effet, l'absorbance a été mesurée à 570 et 600 nm à l'aide d'un lecteur de microplaques (Infinite®M 200PRO, plaque NanoQuant, Tecan, France).

La réduction est exprimée en pourcentage par rapport au contrôle négatif (suspensions bactériennes sans échantillons), qui représente une réduction de 100 %. Le pourcentage de réduction de l'AlamarBlue a été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$(\%) \text{ Réduction} = [(O2 \times A1) - (O1 \times A2) / (R1 \times A^{\circ}2) - (R2 \times A^{\circ}1)] \times 100 \dots\dots(1)$$

O1 : coefficient d'extinction molaire du réactif AlamarBlue oxydé à 570 nm.

O2 : coefficient d'extinction molaire du réactif AlamarBlue oxydé à 600 nm.

R1 : coefficient d'extinction molaire du réactif AlamarBlue réduit à 570 nm.

R2 : coefficient d'extinction molaire du réactif AlamarBlue réduit à 600 nm.

A1: absorbance des puits d'essai à 570.

A2 : absorbance des puits d'essai à 600.

A°1 : absorbance du contrôle négatif à 570.

A°2 : absorbance du contrôle négatif à 600.

Longueur d'onde	ϵ_{RED} (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹)	ϵ_{OX} (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹)
1) 570 nm	R1 : 155,677	O1 : 80,586
2) 600nm	R2 : 14,652	O2 : 117,216

Tableau 3. 3 : Coefficients d'extinction molaire (red-ox) à 570 et 600 nm.

II.3.2. Test de turbidité

Ce test de turbidité fait référence à la mesure de la densité optique pour estimer la croissance bactérienne en suspension dans un milieu de culture. Elle est corrélée au nombre de cellules présentes dans la solution. Pour notre étude, l'efficacité antibactérienne des composites dentaires à base d'ammonium quaternaire et de cérium sur la croissance des *S. mutans* a été évaluée par contact indirect, c'est-à-dire par contact avec les relarguats des composites dentaires.

Dans des tubes à essai stériles contenant 1,5 ml d'eau pure stérile, 5 pastilles de chaque formulation ont été stérilisées et laissées à incuber pendant 48 heures à 37°C. Suite à ce contact, 500 µl de relarguat de chaque tube (n=3) ont été collectés et placés dans une plaque de 24 puits. Des aliquotes homogènes de 500 µl de suspension bactérienne (*S. mutans* dans BHI à $DO_{600} = (0.6-0.7)$) ont ensuite été inoculées dans chaque puits. Des suspensions de 500µl (*S. mutans* + BHI) ont été incubées avec 500 µl d'eau pure stérile sans relargage comme témoins de la croissance bactérienne. Les plaques ont été incubées en aérobiose à 37°C pendant 24 h. La turbidité a été évaluée par la mesure de l'absorbance à 600 nm par un lecteur de microplaque (Infinite®M 200PRO, plaque NanoQuant, Tecan, France).

III. Analyse des résultats de l'activité antibactérienne

III.1. Test AlamarBlue

Indications visuelles : L'aspect colorimétrique observé sur les plaques d'AlamarBlue après 4h d'incubation à 37 °C est représenté dans la figure 5. 3.

Dans cette étude, les composites expérimentaux, tout comme le contrôle négatif (bactéries sans composites), provoquent un changement de couleur du bleu vers le rose, parfois foncé, parfois tirant vers le rose-violet. Ce changement visuel indique que le réactif a été réduit par des bactéries encore vivantes, suggérant l'absence d'un effet antibactérien significatif. Néanmoins, dans certains puits, la coloration légèrement moins prononcée laisse penser qu'un faible effet antibactérien pourrait être présent.



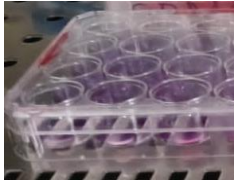



	Contrôle négatif (AlamarBlue + <i>S.mutans</i> + BHI)	Les composites expérimentaux à base de BNT et BNTT						Les composites expérimentaux à base de BHA/Ce		
		5% BNT	10% BNT	20% BNT	5% BNTT	10% BNTT	20% BNTT	30%	40%	50%
Avant incubation de l'AlamarBlue										
Après incubation de l'AlamarBlue										

Figure 5. 3 : Changements de couleur sur les plaques d'AlamarBlue après 4 heures d'incubation à 37°C.

Résultats obtenus de la mesure d'absorbance des puits après 4h d'incubation dans l'AlamarBlue : les pourcentages de réduction de l'AlamarBlue après 4h de contact par les *S. mutans* adhérents, sur les surfaces des résines composites expérimentales, cultivés pendant 4 jours en aérobiose, sont représentés respectivement dans les figures 5. 4 et 5. 5.

- De manière générale, aucun des composites testés ne présente une réduction significativement inférieure à celle du contrôle négatif, indiquant une absence d'effet antibactérien marqué dans les conditions testées.
- À 5%, le composite BNTT présente une légère diminution de la réduction de l'AlamarBlue par rapport aux autres groupes. Bien que cette différence ne soit pas statistiquement significative, elle suggère un effet antibactérien potentiel.
- Bien que les différences ne soient pas significatives statistiquement, une tendance visuelle peut être notée pour les composites BNTT qui sont systématiquement inférieurs à ceux des BNT.

L'argile étudiée comporte dans sa composition du sel d'ammonium quaternaire, capable d'exercer des effets antibactériens [46]. Selon la littérature, les longues chaînes latérales carbonées des

composés d'ammonium quaternaire peuvent favoriser leur étanchéité, entraîner la rupture de la membrane cellulaire, pénétrer à l'intérieur de la cellule et provoquer sa mort [47]. En effet, dans une suspension aqueuse, les bactéries présentent presque toujours une charge négative [48]. Le mécanisme d'action des sels d'ammonium quaternaire repose sur l'attraction entre leur charge positive (N^+) et la charge négative de la paroi cellulaire bactérienne [49].

À titre d'exemple, les nanoparticules de polyéthylèneimine d'ammonium quaternaire (QAPEI) peuvent être citées ; ce sont des charges fonctionnalisées à l'ammonium quaternaire [50]. Lorsqu'elles sont incorporées à 2 % en poids dans des matériaux de restauration, ces nanoparticules améliorent considérablement les effets antibactériens des matériaux [51]. L'efficacité antibactérienne d'un composite contenant 1 % en poids de QAPEI a également été évaluée contre *S. mutans* et *Actinomyces viscosus*. Une inhibition de la croissance bactérienne de 6 ordres de grandeur a été observée dans les échantillons enrichis en nanoparticules, tandis qu'aucune inhibition n'a été constatée dans les échantillons sans QAPEI [52].

Selon les résultats du test AlamarBlue, les formulations contenant de la bentonite (traitée ou non traitée) n'ont entraîné aucune réduction significative de l'activité métabolique de *S. mutans* par rapport au contrôle. Cela suggère que la bentonite, à des concentrations de 5 à 20%, n'a pas d'effet antibactérien mesurable sur cette souche bactérienne.

Cette absence d'effet peut s'expliquer par plusieurs hypothèses dont : en tant que matériau inorganique, la bentonite n'a pas d'activité antibactérienne intrinsèque; même si elle contenait un agent antibactérien, sa libération dans l'environnement était probablement limitée par la matrice résineuse; ou encore la concentration de BNT ou la durée d'exposition étaient peut-être insuffisantes pour induire un effet.

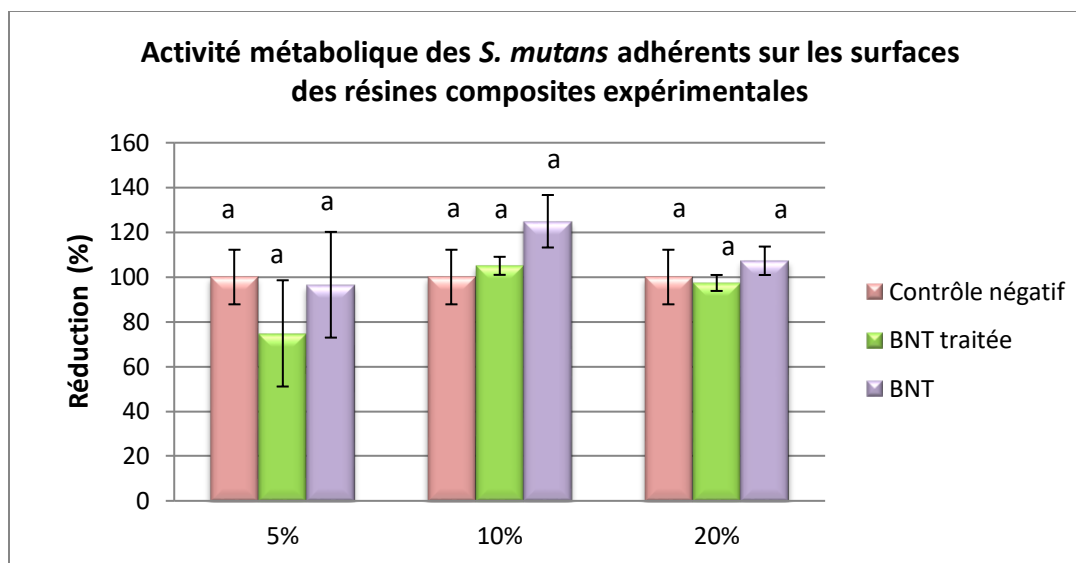


Figure 5. 4 : Activité métabolique des *S. mutans* adhérents sur les surfaces des résines composites expérimentales à base de BNT et BNT traitée.

Quant aux composites à base de BHA, aucune différence significative n'a été observée entre les différents pourcentages testés. Toutefois, le groupe contenant 40 % de BHA/5 % Ce, montre une tendance à une inhibition légère de l'activité métabolique bactérienne, comparé aux autres formulations. Cette légère inhibition pourrait être attribuée à la présence de cérium, connu pour ses propriétés bactériostatiques et bactéricides contre plusieurs micro-organismes [53, 54]. Les ions Ce^{3+} ou Ce^{4+} , potentiellement libérés par la matrice composite, pourraient interagir avec les bactéries en perturbant leur métabolisme, en inhibant la respiration cellulaire et l'absorption d'oxygène, ou encore en altérant la membrane cellulaire [55]. D'autres mécanismes sont également évoqués, comme la pénétration des ions Ce dans les membranes bactériennes et leur interaction avec l'ADN, ce qui pourrait inhiber la réplication et entraîner la mort cellulaire [56].

- De manière générale, aucun des composites testés ne présente une réduction significativement inférieure à celle du contrôle négatif, indiquant une absence d'effet antibactérien marqué dans les conditions testées.
- À 40 %, le composite BHA/5% Ce présente une légère diminution de la réduction de l'AlamarBlue par rapport aux autres groupes. Bien que cette différence ne soit pas statistiquement significative, elle suggère un effet antibactérien potentiel.

En effet, la diminution à 40 % de la réduction observée peut s'expliquer ainsi : d'une part, l'introduction de BHA (et de cérium s'il est libéré ou présent à la surface) peut conférer des propriétés antibactériennes directes par la génération d'espèces réactives, l'altération de la membrane ou la perturbation des voies métaboliques. D'autre part, il est possible qu'à des taux de distribution de 30 % et 50 %, l'agrégation ou la disponibilité de la substance active diffère, ce qui se traduit soit par une interaction antibactérienne réduite (30 %), soit par un effet proliférant le biofilm (50 %).

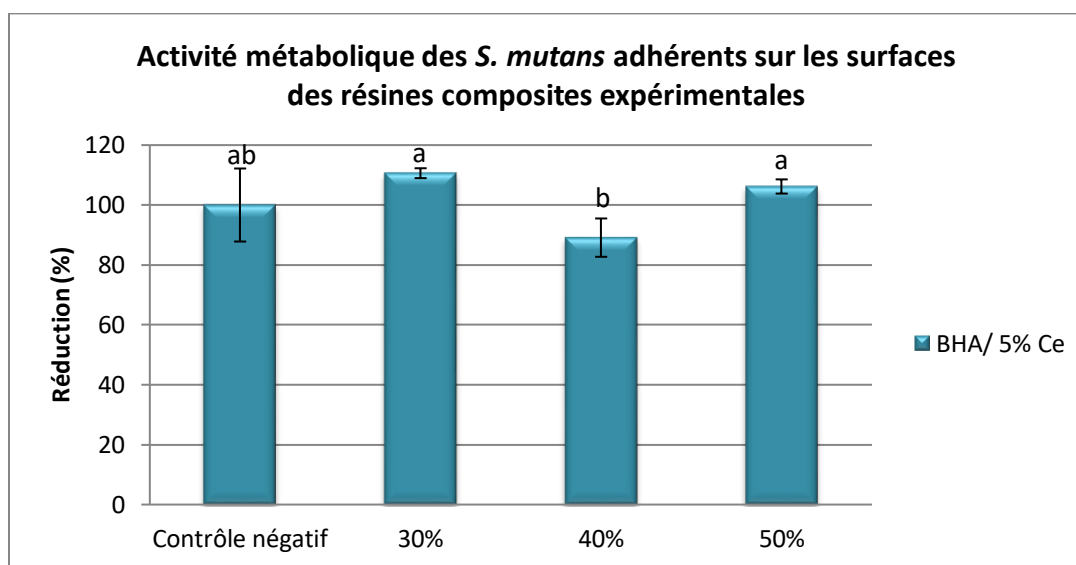


Figure 5. 5 : Activité métabolique des *S. mutans* adhérents sur les surfaces des résines composites expérimentales à base de BHA/ 5% Ce.

III.2. Test de turbidité

La densité optique (DO) du milieu a été mesurée et exprimée en termes de turbidité. Une valeur de DO plus élevée est associée à une turbidité plus importante dans la suspension bactérienne, résultant de la croissance bactérienne pendant l'incubation.

Les figures 5. 6 et 5. 7, montrent la variation de la turbidité des systèmes contenant du BNT, du BNT traitée ainsi que du BHA/ 5% Ce dans l'eau.

Remarque : Pour les échantillons 10% BNT et 5% BNT traitée : il y a eu une contamination.

- De manière générale, aucun des composites testés ne présente une différence significativement par rapport à celle du contrôle négatif, indiquant une croissance bactérienne réduite.
- À 5 %, la turbidité est significativement plus faible pour BNT que pour le contrôle, suggérant un effet inhibiteur marqué.
- À 20 %, BNT traitée présente une turbidité significativement plus faible que le contrôle, alors que BNT est intermédiaire (*ab*).

Les mesures de turbidité confirment que l'effet du composite sur la croissance de *S. mutans* varie en fonction de la proportion testée. Une diminution significative de la DO a été observée pour le BNT à 5 % et le BNT traité à 20 %, ce qui indique une inhibition de la prolifération bactérienne. Au contraire, aucune différence notable n'a été détectée à 10 %, ce qui peut s'expliquer par une contamination qui a compromis la fiabilité des données à cette proportion. Il faut signaler que la contamination constitue une restriction majeure, car elle empêche de tirer des conclusions fiables sur l'effet réel du matériau dans ces conditions. Dans l'ensemble, ces résultats suggèrent que certaines formulations (5 % et 20 %) ont un potentiel antibactérien, cependant, il est nécessaire que des essais supplémentaires avec un meilleur contrôle de la contamination soient réalisés afin de confirmer ces observations en vue d'établir de manière plus fiable une relation dose-réponse.

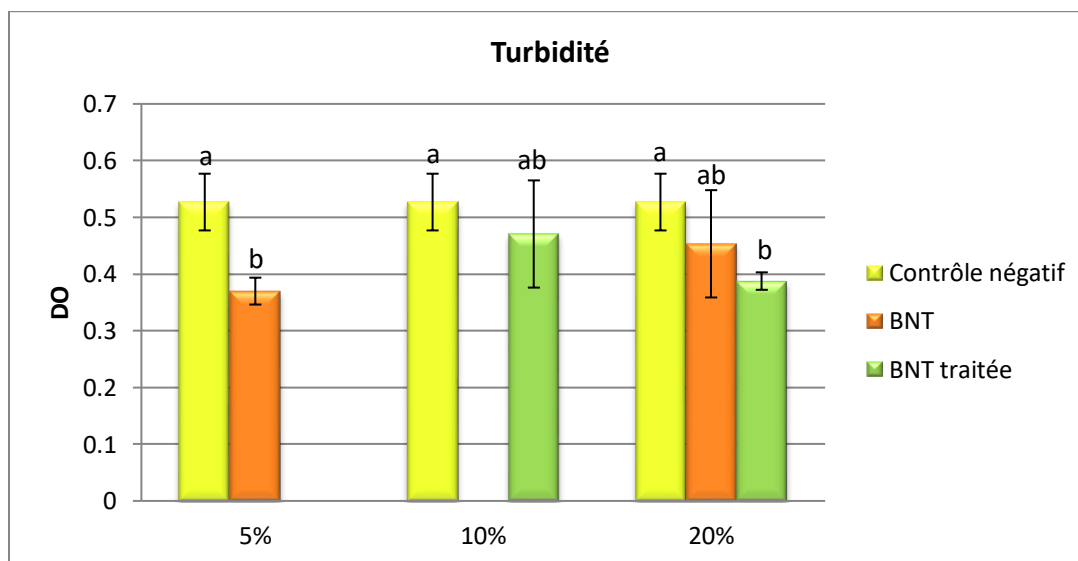


Figure 5. 6 : Essai de turbidité des résines composites expérimentales à base de BNT et BNT traitée.

En revanche, pour les composites à base de BHA/5% Ce, les valeurs de densité optique augmentent progressivement avec la teneur en charge. Il convient de noter que la turbidité optimale exprimée en termes de densité optique est observée pour une teneur en charge de 40 % de BHA/5 % de Ce.

- De manière générale, À 30 % : la DO est significativement inférieure à celle du témoin → effet inhibiteur marqué.
- À 40 % et 50 % (ab) : la DO est intermédiaire, sans différence significative par rapport au témoin ou à 30 % → effet partiel ou inhibition peu marquée.

Il ressort du test de turbidité que la formulation à 30 % de BHA/5 % de Ce réduit considérablement la croissance bactérienne par rapport au témoin, ce qui suggère un effet antibactérien significatif. En revanche, les formulations à 40 % et 50 % présentent des valeurs intermédiaires qui ne diffèrent pas statistiquement du témoin, ce qui indique une inhibition moins importante. Ces résultats indiquent que l'efficacité antibactérienne du composite dépend de la concentration : la proportion intermédiaire (30 %) est la plus efficace, tandis que des concentrations plus élevées (40-50 %) n'améliorent pas l'effet, peut-être en raison de changements dans la microstructure du composite.

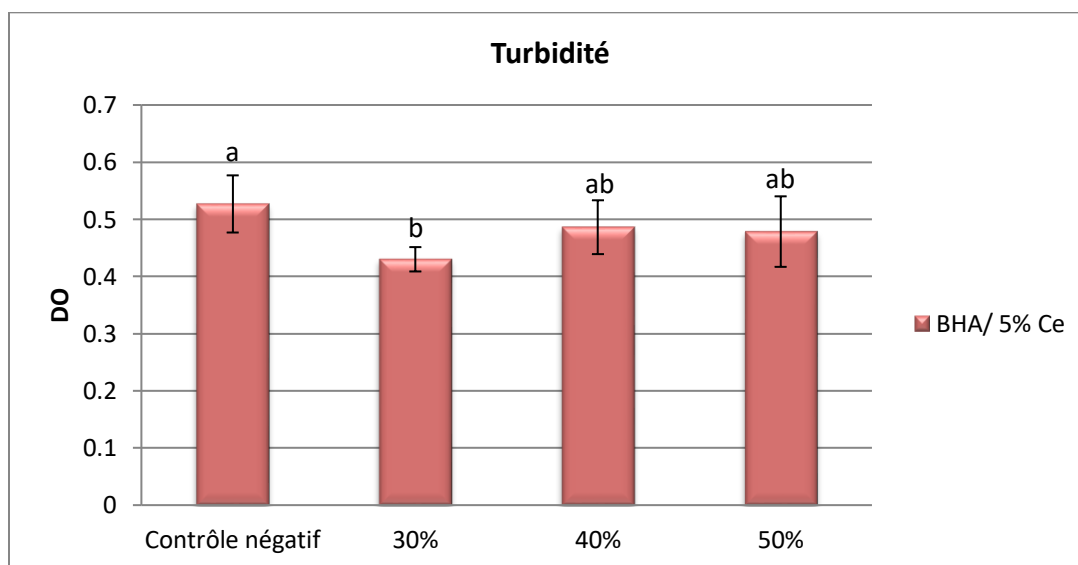


Figure 5.7 : Essai de turbidité des résines composites expérimentales à base de BHA/ 5% Ce.

Les données issues des études menées suggèrent que cette augmentation peut être en partie due à la stimulation de la croissance par les sous-produits de biodégradation libérés. Le niveau de concentration dans lequel l'ammonium quaternaire et le cérium inhibent la croissance bactérienne constitue un facteur déterminant dont la pertinence clinique doit faire l'objet d'études plus approfondies.

Conclusion

Cette étude se concentre sur le développement de matériaux composites dentaires antibactériens, dont les propriétés sont appréciables par rapport à celles des résines conventionnelles. Bien qu'il existe de multiples procédés pour étudier les effets anti-biofilm des substances et des matériaux, la plupart d'entre eux restent très difficiles à adapter à l'évaluation des effets anti-biofilm de ces matériaux.

Selon les essais réalisés, l'incorporation de ces agents antibactériens de l'ammonium quaternaire (C₁₆TMABr-BNT) et l'oxyde de cérium (BHA-5% Ce) dans la matrice résineuse à des concentrations de 5 % en poids et 40 % en poids s'est avérée très efficace contre *S. mutans*, sans affecter les propriétés mécaniques.

Il est toutefois important de noter que les données présentées ici ne peuvent pas être directement adaptées aux conditions *in vivo*, qui sont beaucoup plus complexes (environnements hétérogènes avec de multiples espèces bactériennes). Malgré cela, les données fournissent des informations significatives qui confirment la nécessité d'étudier l'influence de ces matériaux sur des systèmes aussi complexes. Ces constatations démontrent la nécessité d'utiliser plusieurs techniques d'évaluation pour évaluer avec précision les propriétés antibactériennes contre *S. mutans*. Bien que l'AlamarBlue soit un indicateur métabolique précieux, sa fiabilité peut être affectée par les interactions entre le matériau et les bactéries. D'autres travaux devraient être menés pour démontrer que l'utilisation combinée des essais d'AlamarBlue, de turbidité ainsi que du comptage UFC permet une compréhension plus complète de la viabilité bactérienne, garantissant ainsi une interprétation correcte des effets antibactériens du composite.

Références

1. Perez, C.d.R., et al., *Restoration of noncarious cervical lesions: when, why, and how*. International journal of dentistry, 2012. **2012**(1): p. 687058.
2. Bernardo, M., et al., *Survival and reasons for failure of amalgam versus composite posterior restorations placed in a randomized clinical trial*. The Journal of the American Dental Association, 2007. **138**(6): p. 775-783.
3. Mjör, I.A. and F. Toffentti, *Secondary caries: a literature review with case reports*. Quintessence international, 2000. **31**(3).
4. Soncini, J.A., et al., *The longevity of amalgam versus compomer/composite restorations in posterior primary and permanent teeth: findings From the New England Children's Amalgam Trial*. The Journal of the American Dental Association, 2007. **138**(6): p. 763-772.
5. Kubo, S., *Longevity of resin composite restorations*. Japanese Dental Science Review, 2011. **47**(1): p. 43-55.
6. Murray, P.E., et al., *Analysis of Pulpal Reactions to Restorative Procedures, Materials, Pulp Capping, and Future Therapies*. Critical Reviews in Oral Biology & Medicine, 2002. **13**(6): p. 509-520.
7. Neel, E., et al., & Mudera, V.(2016). *Demineralization–remineralization dynamics in teeth and bone*. International journal of nanomedicine. **11**: p. 4743.
8. Reis, A.F., et al., *The effect of six polishing systems on the surface roughness of two packable resin-based composites*. American journal of dentistry, 2002. **15**(3): p. 193-197.
9. Preußker, S., et al., *Microbial ingrowth around single-and multi-component adhesives studied in vitro*. Caries research, 2003. **37**(5): p. 345-351.
10. Splieth, C., et al., *Anaerobic microflora under Class I and Class II composite and amalgam restorations*. Quintessence international, 2003. **34**(7).
11. Kidd, E., S. Joyston-Bechal, and D. Beighton, *Microbiological validation of assessments of caries activity during cavity preparation*. Caries Research, 1993. **27**(5): p. 402-408.
12. Loesche, W.J., *Role of Streptococcus mutans in human dental decay*. Microbiological reviews, 1986. **50**(4): p. 353-380.
13. Khalichi, P., D. Cvitkovitch, and J. Santerre, *Effect of composite resin biodegradation products on oral streptococcal growth*. Biomaterials, 2004. **25**(24): p. 5467-5472.
14. Bouillaguet, S., *Biological risks of resin-based materials to the dentin-pulp complex*. Critical Reviews in Oral Biology & Medicine, 2004. **15**(1): p. 47-60.
15. Bettencourt, A.F., et al., *Biodegradation of acrylic based resins: A review*. Dental materials, 2010. **26**(5): p. e171-e180.
16. Bourbia, M., et al., *Cariogenic bacteria degrade dental resin composites and adhesives*. Journal of dental research, 2013. **92**(11): p. 989-994.
17. Delaviz, Y., Y. Finer, and J.P. Santerre, *Biodegradation of resin composites and adhesives by oral bacteria and saliva: a rationale for new material designs that consider the clinical environment and treatment challenges*. Dental Materials, 2014. **30**(1): p. 16-32.
18. Zhang, Y., et al., *Quaternary ammonium compounds in dental restorative materials*. Dental materials journal, 2018. **37**(2): p. 183-191.
19. Zhang, N., et al., *Current insights into the modulation of oral bacterial degradation of dental polymeric restorative materials*. Materials, 2017. **10**(5): p. 507.

20. Antonucci, J.M., et al., *Synthesis and characterization of dimethacrylates containing quaternary ammonium functionalities for dental applications*. Dental Materials, 2012. **28**(2): p. 219-228.
21. Weng, Y., et al., *A novel antibacterial resin composite for improved dental restoratives*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2012. **23**(6): p. 1553-1561.
22. Imazato, S., et al., *An in vivo evaluation of bonding ability of comprehensive antibacterial adhesive system incorporating MDPB*. Dental Materials, 2007. **23**(2): p. 170-176.
23. Cheng, L., et al., *Antibacterial amorphous calcium phosphate nanocomposites with a quaternary ammonium dimethacrylate and silver nanoparticles*. Dental Materials, 2012. **28**(5): p. 561-572.
24. Zhang, K., et al., *Effect of quaternary ammonium and silver nanoparticle-containing adhesives on dentin bond strength and dental plaque microcosm biofilms*. Dental Materials, 2012. **28**(8): p. 842-852.
25. Cheng, L., et al., *Effects of antibacterial primers with quaternary ammonium and nano-silver on Streptococcus mutans impregnated in human dentin blocks*. Dental Materials, 2013. **29**(4): p. 462-472.
26. Namba, N., et al., *Antibacterial effect of bactericide immobilized in resin matrix*. Dental Materials, 2009. **25**(4): p. 424-430.
27. Ma, Y.-L., et al., *Adsorption of methylene blue on Cu (II)-exchanged montmorillonite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **280**(2): p. 283-288.
28. He, H., et al., *A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas*. Journal of colloid and interface science, 2006. **297**(1): p. 235-243.
29. Wu, Y., et al., *Long-term and controlled release of chlorhexidine–copper (II) from organically modified montmorillonite (OMMT) nanocomposites*. Materials Science and Engineering: C, 2013. **33**(2): p. 752-757.
30. Munhoz, T., et al., *Effect of nanoclay addition on physical, chemical, optical and biological properties of experimental dental resin composites*. Dental materials, 2017. **33**(3): p. 271-279.
31. Ambrogi, V., et al., *Montmorillonite–chitosan–chlorhexidine composite films with antibiofilm activity and improved cytotoxicity for wound dressing*. Journal of colloid and interface science, 2017. **491**: p. 265-272.
32. Yamamoto, Y., et al., *Novel composite cement containing the anti-microbial compound CPC-Montmorillonite*. Dental Materials, 2022. **38**(1): p. 33-43.
33. Yoshihara, K., et al. *Long-Term Antibacterial Efficacy of Cetylpyridinium Chloride-Montmorillonite Containing PMMA Resin Cement*. Nanomaterials, 2023. **13**, DOI: 10.3390/nano13091495.
34. Dorozhkin, S.V., *Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine*. Materials, 2009. **2**(2): p. 399-498.
35. Omelon, S.J. and M.D. Grynepas, *Relationships between polyphosphate chemistry, biochemistry and apatite biomineralization*. Chemical reviews, 2008. **108**(11): p. 4694-4715.
36. Sandomierski, M., Z. Buchwald, and A. Voelkel, *Calcium montmorillonite and montmorillonite with hydroxyapatite layer as fillers in dental composites with remineralizing potential*. Applied Clay Science, 2020. **198**: p. 105822.

37. Shepherd, J.H., D.V. Shepherd, and S.M. Best, *Substituted hydroxyapatites for bone repair*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2012. **23**(10): p. 2335-2347.
38. Webster, T.J., et al., *Hydroxylapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. II. Mechanisms of osteoblast adhesion*. Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 2002. **59**(2): p. 312-317.
39. Kolmas, J., E. Groszyk, and D. Kwiatkowska-Różycka, *Substituted hydroxyapatites with antibacterial properties*. BioMed research international, 2014. **2014**(1): p. 178123.
40. Saunders, R.H. and C. Meyerowitz, *Dental Caries in Older Adults*. Dental Clinics of North America, 2005. **49**(2): p. 293-308.
41. Takahashi, N. and B. Nyvad, *The Role of Bacteria in the Caries Process: Ecological Perspectives*. Journal of Dental Research, 2011. **90**(3): p. 294-303.
42. Beyth, N., A.J. Domb, and E.I. Weiss, *An in vitro quantitative antibacterial analysis of amalgam and composite resins*. Journal of Dentistry, 2007. **35**(3): p. 201-206.
43. Yoshihara, K., et al., *Bacterial adhesion not inhibited by ion-releasing bioactive glass filler*. Dental Materials, 2017. **33**(6): p. 723-734.
44. Kim, D.H. and T.-Y. Kwon, *In vitro study of Streptococcus mutans adhesion on composite resin coated with three surface sealants*. Restorative dentistry & endodontics, 2017. **42**(1): p. 39-47.
45. Deb, S., et al., *Pre-warming of dental composites*. Dental materials, 2011. **27**(4): p. e51-e59.
46. Beyth, N., et al., *Antibacterial activity of dental composites containing quaternary ammonium polyethylenimine nanoparticles against Streptococcus mutans*. Biomaterials, 2006. **27**(21): p. 3995-4002.
47. Sothornvit, R., J.-W. Rhim, and S.-I. Hong, *Effect of nano-clay type on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite films*. Journal of Food Engineering, 2009. **91**(3): p. 468-473.
48. Katsikogianni, M. and Y. Missirlis, *Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions*. Eur Cell Mater, 2004. **8**(3): p. 37-57.
49. Ge, Y., et al., *The use of quaternary ammonium to combat dental caries*. Materials, 2015. **8**(6): p. 3532-3549.
50. Makvandi, P., et al., *Antibacterial quaternary ammonium compounds in dental materials: A systematic review*. Dental Materials, 2018. **34**(6): p. 851-867.
51. Abramovitz, I., et al., *Antibacterial temporary restorative materials incorporating polyethyleneimine nanoparticles*. Quintessence international, 2013. **44**(3).
52. Pietrokovski, Y., et al., *Antibacterial effect of composite resin foundation material incorporating quaternary ammonium polyethyleneimine nanoparticles*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2016. **116**(4): p. 603-609.
53. Morais, D.S., et al., *Biological evaluation of alginate-based hydrogels, with antimicrobial features by Ce(III) incorporation, as vehicles for a bone substitute*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2013. **24**(9): p. 2145-2155.
54. Zhang, H., et al., *Bacteriostatic effects of cerium-humic acid complex: An experimental study*. Biological trace element research, 2000. **73**: p. 29-36.

55. Cobrado, L., et al., *Cerium, chitosan and hamamelitannin as novel biofilm inhibitors?* Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2012. **67**(5): p. 1159-1162.
56. Priyadarshini, B., U. Anjaneyulu, and U. Vijayalakshmi, *Preparation and characterization of sol-gel derived Ce 4+ doped hydroxyapatite and its in vitro biological evaluations for orthopedic applications.* Materials and Design, 2017.

Conclusion générale

Aujourd'hui, le développement de matériaux hybrides à base de charges synthétisées dont la structure, la morphologie et la composition sont bien définies suscite un regain d'intérêt dans le domaine de la science des matériaux. Mais le fait de combiné une résine classique des méthacrylates, des systèmes de charge à base naturelle non couteuse, moins agressifs ou toxiques et des méthodes de polymérisation contrôlée s'est avéré être un moyen élégant de concevoir une série imposante d'architectures pour les matériaux composites.

La première partie de notre étude a été consacrée aux procédés de traitements organophiles des argiles. Nous avons utilisé plusieurs argiles naturelles, montmorillonite (K10), (KSF) et bentonite (BNT). Le traitement organophile de ces matériaux par différents sels d'ammonium présente l'intérêt de pouvoir faire varier de manière contrôlée certaines caractéristiques telles que la capacité d'échange cationique et la taille de l'espace interfoliaire par un simple échange ionique. D'après les analyses IRTF, DRX et TG/DTG effectuées, on peut affirmer que la BNT présente un caractère organophile par rapport à l'argile K10 et KSF. De plus les traitements réalisés sur l'argile BNT sont plus efficaces lorsque on utilise le sel alkyl d'ammonium $C_{16}TMABr$ que les ions $C_{16}PCL$ et $C_{16}TBPBr$. Ceci est dû à la nature de la tête cationique de l'agent de surface $C_{16}TMABr$. Par conséquent, le greffage de silane a été effectué sur le BNT/ $C_{16}TMABr$, ce qui a donné lieu à une double organo-modification du BNT, en utilisant à la fois un sel d'alkylammonium et un agent silane contenant un groupement fonctionnel méthacrylate.

Cette étude confirme l'efficacité du traitement visant à rendre les argiles organophiles et met en évidence la séparation des feuillets d'argile par échange cationique.

Par ailleurs, la conception de nouvelles compositions et structures de biocéramiques composites est essentielle pour améliorer les caractéristiques du matériau. Dans cette étude, nous avons traité l'apatite naturelle qui a été obtenue à partir d'os de bovins (BHA) par deux oxydes CeO_2 et La_2O_3 . En effet, toutes les analyses physico-chimiques permettent d'avoir une première vision de la composition et de la structure des hydroxyapatites traitées. Selon les résultats, les ions cérium et lanthane ont été dopés avec succès dans l'hydroxyapatite BHA. Des phases supplémentaires de phosphate de calcium et d'ions Ce ont été détectées par XRD lors de l'analyse des phases. Toutefois, la quantité de ces phases n'est pas suffisante pour provoquer un changement structurel général. Le MEB a montré que la morphologie du BHA s'est transformée en une structure d'agrégats de grains sphériques de taille hétérogène.

Suite au traitement et à la caractérisation des argiles organophiles et de l'hydroxyapatite dopées, l'incorporation de ces charges dans des matrices organiques photopolymérisables et l'étude des processus de photopolymérisation de ces matériaux peuvent désormais être envisagées.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié la photopolymérisation du système Bis-GMA/TEGDMA chargé par la spectroscopie IRTF en mode ATR, qui nous a permis de suivre la cinétique et la réactivité des composites élaborés et de mieux cerner les paramètres influençant la photoréticulation de ces systèmes, à savoir l'effet de la teneur en charge, l'épaisseur composite polymérisé, ainsi que l'effet de la taille des particules de charges. La conversion finale optimale reste inférieure à 100 % en raison de la transition vers l'état vitreux, qui entraîne le blocage des espèces réactives et l'arrêt de la polymérisation.

Par la suite, la spectroscopie IRTF-ATR et l'approche théorique de KAMAL et SOUROUR nous ont permis de déterminer les paramètres cinétiques, les ordres de la réaction (m et n), la constante de vitesse (k) et l'énergie d'activation (Ea), pour chaque système étudié. On a constaté que l'inclusion des charges modifiait la cinétique de photopolymérisation de la résine Bis-GMA/TEGDMA par le biais du phénomène de diffusion de la lumière.

La troisième partie de l'étude s'est focalisée sur l'effet de taux de charge sur les propriétés mécaniques des composites photoréticulés. Pour mieux comprendre l'évolution des différentes propriétés des matériaux nanocomposites, il est essentiel d'avoir une interprétation précise et approfondie de leur structure et de leur morphologie.

Les résultats obtenus par la résistance à la flexion (FS) et la micro-dureté Vickers (VH), montrent qu'il existe une concentration optimale à la FS en système 75%Bis-GMA/25%TEGDMA chargé à 0,2% en MMT et 0,5% en BNT s'est avéré d'être une nano-charge efficace dans les composites de résine, ce qui a amélioré de manière significative les propriétés de flexion des composites. Des valeurs de dureté significatives ont été observées dans tous les composites comparés. En revanche, la fonctionnalisation des charges révélant une meilleure dispersion et compatibilisation de la charge dans la résine. Elle modifie de façon notable la dureté du composite. L'ensemble de ces résultats confirme la pertinence des composites contenant du MMT ou du BNT pour une utilisation dans les résines de restauration dentaire, il est donc intéressant d'étendre la recherche afin d'obtenir des caractéristiques de performance optimales. Pour les matériaux composites à base

de BHA renforcés par des oxydes de cérium et de lanthane, la résistance mécanique est relativement améliorée, mais cet effet pourrait être attribué au durcissement de la phase résineuse qui lie les grains cristallins. De plus, contrairement à l'ajout d'oxyde de lanthane, l'ajout d'oxyde de cérium affecte la dureté des composites, ce qui fait de ces matériaux un choix privilégié pour les composites dentaires, en particulier pour remplacer les sections dentaires qui supportent des charges mécaniques importantes.

Dans une dernière étape, En réponse à l'interaction entre les résines composites et les micro-organismes (structure biologique orale), l'activité antibactérienne in vitro des composites dentaires expérimentaux ont été évaluées à l'aide de deux méthodes différentes : le test AlamarBlue, ainsi que la mesure de la turbidité. Selon les essais réalisés, l'incorporation de ces agents antibactériens de l'ammonium quaternaire (C₁₆TMABr-BNT) et l'oxyde de cérium (BHA-5% Ce) dans la matrice résineuse à des concentrations de 5 % en poids et 40 % en poids s'est avérée très efficace contre *S. mutans*, sans affecter les propriétés mécaniques. D'autres travaux devraient être menés pour démontrer que l'utilisation combinée des essais d'AlamarBlue, de turbidité ainsi que du comptage UFC permet une compréhension plus complète de la viabilité bactérienne, garantissant ainsi une interprétation correcte des effets antibactériens du composite.

Perspectives

À propos des résultats concluants obtenus, il convient de proposer un certain des axes de recherche dans ce domaine :

- La radiopacité est une question importante qui doit être traitée en profondeur dans les travaux futurs.
- Le calcul de la contraction volumique des formulations dentaires.
- La mesure de l'absorption d'eau des matériaux composites.
- Une étude de la cytotoxicité de notre composite dentaire antibactérien in vitro est nécessaire pour prédire au mieux son comportement biologique dans l'environnement bucco-dentaire.
- Un équilibre doit être trouvé entre la capacité antibactérienne et la biocompatibilité. D'autres expériences in vivo sont nécessaires pour poursuivre la recherche.

Annexes

Annexe 1 : Caractéristiques des argiles utilisées.

a) Bentonite de Meghnia:

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃
BNT %	55 - 65	12 - 18	1 - 3	1 - 5	0,76 – 1,75	2-3	- ppm

Composition chimique de la Bentonite.

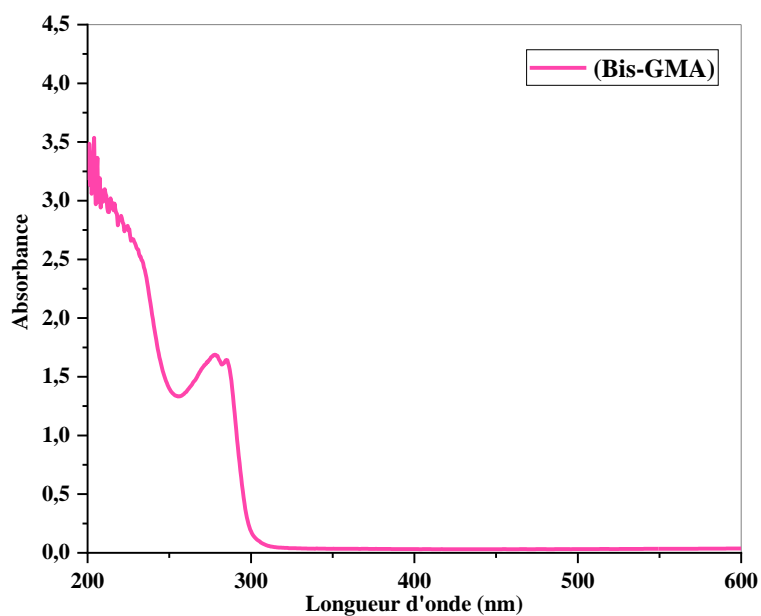
Type	Bentonite
Fournisseur	BENTAL
C.E.C (mec/100g)	86
Distance interfoliaire (A°)	14,67
Granulométrie (µm pour 98% en poids)	74
Taux d'humidité (% en poids)	6% max

Caractéristiques de la Bentonite.

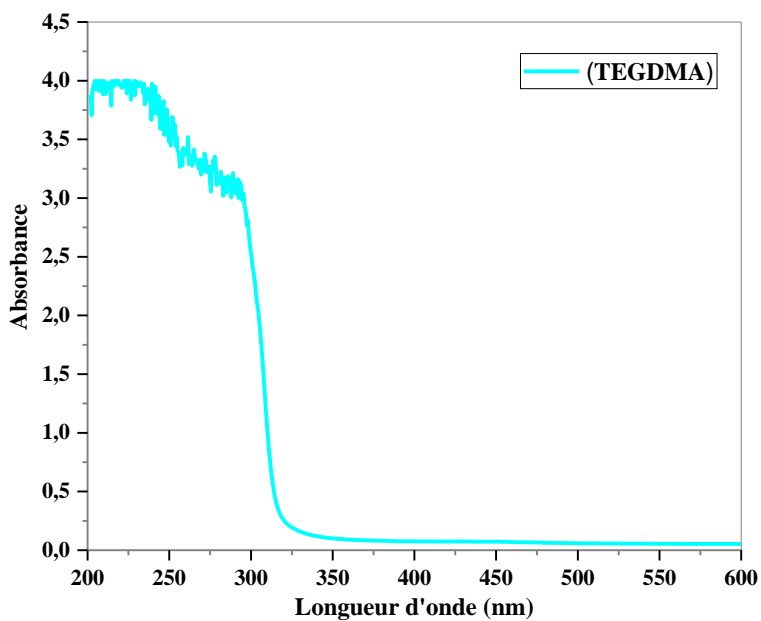
b) Nanomer

Type	Nanomère
Fournisseur	Sigma-Aldrich
Distance interfoliaire (A°)	17,24
Granulométrie	≤ 20
Taux d'humidité	≤ 3%
Densité (kg/m ³)	200 - 500

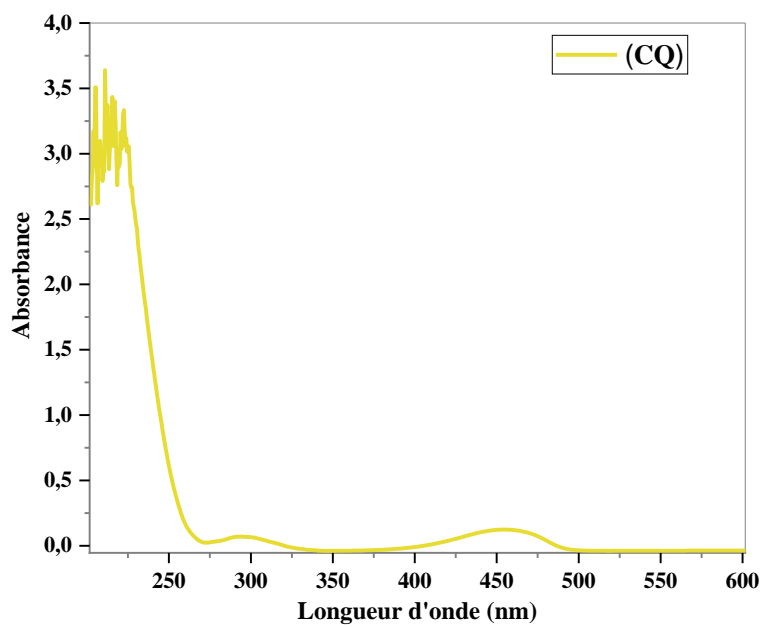
Caractéristiques de la Nanomer.

Annexe 2 : Spectres d'absorptions UV-visible de la matrice polymérisable.

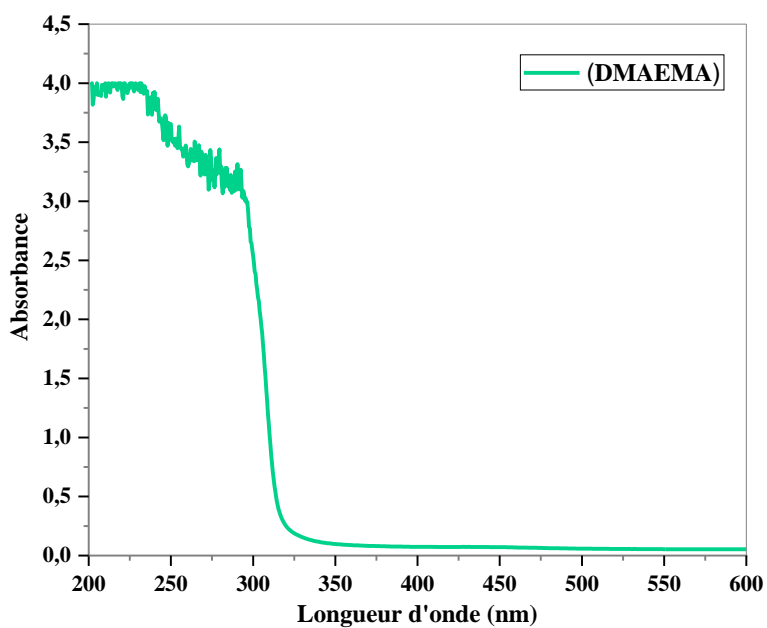
Spectre d'absorption UV-visible du monomère Bis-GMA.



Spectre d'absorption UV-visible du monomère TEGDMA.



Spectre d'absorption UV-visible du photoamorceur CQ.



Spectre d'absorption UV-visible du co-amorceur DMAEMA.

Annexe 3 : Evaluation des essais mécaniques

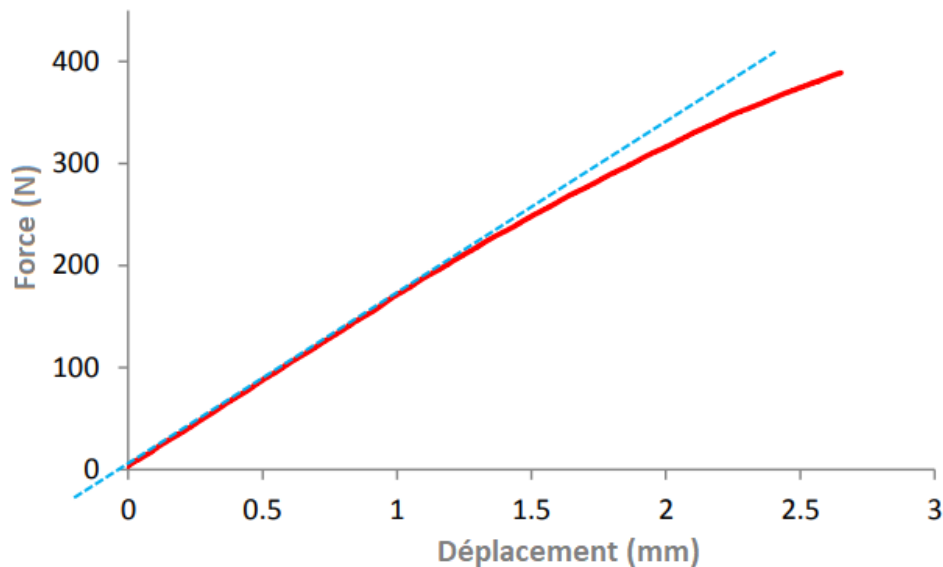
◆ Test de flexion à 3 points

La contrainte de rupture est la contrainte maximale que peut supporter un matériau avant de se rompre, autrement dit avant l'apparition d'une fissure. Cette rupture est marquée par une chute brutale de la contrainte sans progression de la déformation. Sachant que la plupart des composites dentaires apparaissent fragiles, l'échantillon se rompt complètement sans reprise ultérieure de la contrainte. Ainsi, la contrainte et la déformation à la rupture correspondent exactement aux valeurs maximales atteintes par l'échantillon au moment de la rupture.

La contrainte maximale dans un essai de flexion 3 points est donc exprimée à partir de la courbe force-déplacement, en fonction des paramètres de l'essai par :

$$\sigma^{\max} = \frac{3FL}{2bh^2}$$

- Où **F** est la charge appliquée au centre (N);
L est la distance entre les supports (20 mm);
b est la largeur de l'échantillon (2 mm);
h est l'épaisseur de l'échantillon (2 mm);



Courbe typique d'un échantillon soumis à un essai de flexion à trois points.

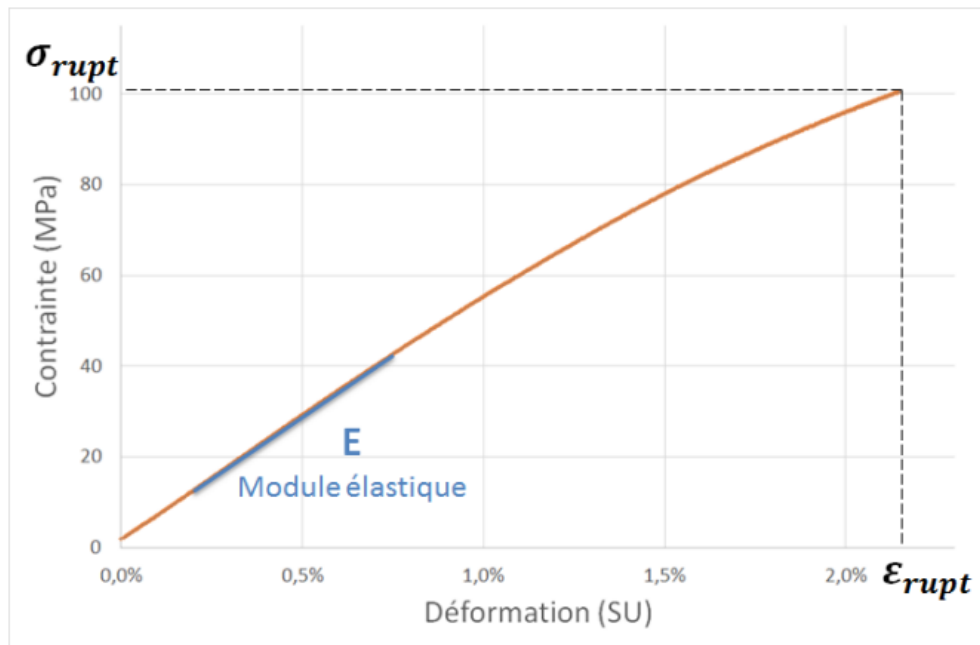
◆ Évaluation du module d'élasticité

Par ailleurs, le module d'élasticité définit la rigidité d'un matériau dans son domaine d'élasticité. Pour une même contrainte imposée, un matériau ayant un module plus élevé se déformera moins. Il est donc considéré comme plus rigide. C'est une propriété intrinsèque du matériau. Dans le cas d'un essai de flexion 3 points, le module E est calculé à partir de la force et du déplacement mesurés lors de l'essai [18].

$$E = \frac{FL^3}{4bh^3d}$$

Où d est la déformation à mi-portée.

Ainsi, la limite d'élasticité caractérise la contrainte au-delà de laquelle le matériau ne se comporte plus linéairement de manière élastique sous l'effet d'une charge. Celle-ci peut donc être estimée à partir des courbes contrainte-déformation obtenues lors d'un essai de flexion.



Analyse de la courbe contrainte-déformation d'un essai de flexion permettant d'identifier les propriétés mécaniques principales.

◆ L'analyse de la dureté

Les essais traditionnels de dureté Vickers ont été effectués sous une charge pénétrante de 2, 10 et 50 N, et la marque diagonale a été mesurée à l'aide d'un microscope à lumière réfléchie. Les mesures VH ont été effectuées à l'aide d'un testeur de dureté Vickers. Cette technique consiste à créer une indentation sur une surface hautement polie, à partir de laquelle des fissures se propagent depuis les pointes de l'indentation. Ceci est uniquement possible si le matériau présente des caractéristiques fragiles, car les fissures libèrent l'énergie absorbée par le matériau à partir de l'indentation, la longueur étant liée à la solidité du matériau, c'est-à-dire des longueurs plus courtes ou une propagation moins importante pour les matériaux plus durs. En revanche, si le matériau se déforme plastiquement pour absorber la contrainte, la propagation des fissures ne se produit pas.

La dureté Vickers est déterminée par un pénétrateur constitué d'une pyramide de diamants à base carrée dont les faces latérales opposées forment entre elles un angle de 136°, ce qui permet un essai très court et donne une indentation pyramidale peu profonde avec une surface latérale S. La dureté est définie comme une mesure quantitative de la résistance à la déformation et est calculée comme la charge maximale appliquée divisée par la surface de contact projetée.

$$H_v = P/S = 1,854 P/d^2$$

Où **S** est la surface de la calotte sphérique délimitée par le cercle de diamètre d sur la sphère de diamètre **D**;

P est la charge appliquée.

Résumé

Les matériaux composites dentaires présentent encore des limites en termes de durabilité et de comportement dans l'environnement buccal. Dans ce contexte, cette thèse se concentre sur le développement d'une formulation dentaire innovante qui intègre des charges naturelles peu coûteuses et biocompatibles, non agressives ni toxiques même lorsqu'elles sont libérées dans la cavité buccale. Les travaux se concentrent donc sur le développement d'une résine composite renforcée par de l'argile bentonite naturelle (BNT) et de l'hydroxyapatite d'origine biologique (BHA). Après traitement et caractérisation, ces charges ont été incorporées à différentes concentrations dans une matrice (75% Bis-GMA/25%TEGDMA).

La cinétique de photopolymérisation a été étudiée par spectroscopie IRTF-ATR afin d'évaluer l'influence de la teneur en charge, de l'épaisseur du film et de la taille des particules. Les paramètres cinétiques (ordre de réaction, constante de vitesse et énergie d'activation) ont été déterminés pour chaque formulation. Parallèlement, des essais mécaniques (résistance à la flexion, module de flexion et microdureté Vickers) ont permis d'identifier les concentrations optimales compatibles avec les exigences de la norme ISO 4049. L'activité antibactérienne contre *Streptococcus mutans* a également été évaluée.

Les résultats obtenus démontrent l'intérêt d'une approche hybride pour la conception de composites assurant un bon compromis entre les propriétés mécaniques, le comportement dans l'environnement buccal et l'activité antibactérienne, ouvrant ainsi la voie à des matériaux cliniquement plus durables.

Mots-clés : Composite dentaire, Charges naturelles, cinétique de photopolymérisation, Essais mécaniques, Activité antibactérienne.

Abstract

Dental composite materials still have limitations in terms of durability and behavior in the oral environment. In this context, this thesis focuses on the development of an innovative dental formulation that incorporates inexpensive, biocompatible natural fillers that are non-aggressive and non-toxic even when released into the oral cavity. The work therefore focuses on the development of a composite resin reinforced with natural bentonite clay (BNT) and biological hydroxyapatite (BHA). After treatment and characterization, these fillers were incorporated at different concentrations into a (75% Bis-GMA/25% TEGDMA) matrix.

The kinetics of photopolymerization were studied using FTIR-ATR spectroscopy in order to evaluate the influence of filler content, film thickness, and particle size. The kinetic parameters (reaction order, rate constant, and activation energy) were determined for each formulation. At the same time, mechanical tests (flexural strength, flexural modulus, and Vickers microhardness) were used to identify the optimal concentrations compatible with the requirements of ISO 4049. Antibacterial activity against *Streptococcus mutans* was also evaluated.

The findings highlight the relevance of a hybrid approach to designing composite materials with a balanced combination of mechanical properties, behavior in the oral environment, and antibacterial activity, offering promising perspectives for more durable clinical applications.

Keywords : Dental composite, Natural fillers, kinetics of photopolymerization, Mechanical tests, Antibacterial activity.
