

N° d'ordre : .....

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**

**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Université Echahid Hamma Lakhdar-EL-Oued**

**Faculté des sciences exactes**

**Departement de chimie**



**Mémoire de fin d'étude**

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MASTER ACADEMIQUE**

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Organique**

Par : **M<sup>me</sup> Aissi Hadjer**

**M<sup>elle</sup> Moussaoui Safa**

Thème

**Détermination des paramètres cinétiques de photopolymérisation  
radicalaire d'une résine méthacrylate à usage dentaire**

Soutenue publiquement le.01/10/2020, devant le jury composé de :

**M<sup>r</sup>. L.HADDAD**

M.C. /B

Université d'EL-Oued

Président

**M<sup>r</sup> .S. BAYOU**

M.C. /A

Université d'EL-Oued

Directeur de mémoire

**M<sup>r</sup>. A.REBIAI**

M.C. /A

Université d'EL-Oued

Examineur

**Année Universitaire 2019/2020**

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à:*

*Mes parents*

*Mon mari*

*Mes frères et Mes sœurs*

*Ma famille*

*Mon beau fils*

*Mes beaux parents*

*Mes amis*

*Moussaoui Safa  
Aissi Hadjer*





## REMERCIEMENTS

Ce travail à été réalisé au laboratoire de la Faculté des Sciences exactes à l'Université El-Chaheed Hama Lakhdar.

Nous adressons nos premiers remerciements à notre encadreur Monsieur le docteur *Bayou Samir* pour son aide, son suivi, son soutien, ses encouragements et ses précieux conseils au cours de nos travaux.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à Monsieur *Larbi Haddad* et Monsieur *Abdel Kerim Rebiai* pour leur aide efficace et pour nous avoir honorés en examinant ce travail.

Nous remercions tout particulièrement M. *Aymen chetibi* pour son aide dans le domaine de l'informatique et de la présentation des données.

Nous remercions, sans exception, tous les professeurs du deuxième année de Master de Chimie Organique pour tous leurs efforts et leur lutte pour notre succès et notre excellence. Aussi les superviseurs informateurs qui ont travaillé dur pour notre confort

Enfin nous remercions chaleureusement tous nos collègues et amis proches qui nous ont aidés et encouragés tout au long de ce travail.

*Moussaoui Safa*

*Aissi Hadjer*

# Liste des figures

---

Figure N°	Titre	Page
<b>Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires</b>		
Figure [I.1]	une coupe verticale d'une dent .....	03
Figure [I.2]	prismes de l'email en coupe transversal en microscope électronique.....	04
Figure [I.3]	la dentine microscopie .....	05
Figure [I.4]	Différents stades d'une carie dentaire .....	05
Figure [I.5]	Exemple pour restauration en amalgame .....	06
Figure [I.6]	Vue au MEB de la surface non polie d'un composite micro chargé homogène.....	09
Figure [I.7]	Schéma de la structure d'un composite microchargé hétérogène .....	09
Figure [I.8]	Schéma de la structure d'un composite microchargé hybride.....	10
Figure [I.9]	Vue au MEB de la surface non polie d'un composite microhybride .....	10
Figure [I.10]	Schéma de la structure d'un composite microhybride sphéroïdal.....	11
Figure [I.11]	Les différentes composantes du composite dentaire et de l'interphase avec les tissus dentaires.....	12
Figure [I.12]	Exemples d'agents de couplage d'Alkyl-trialkoxysilanes .....	18
Figure [I.13]	Le principe de la photopolymérisation.....	19
Figure [I.14]	Quelques exemples de photoamorceurs radicalaires de type I .....	21
Figure [I.15]	Formation des radicaux amorceurs à partir d'un photoamorceur de Type I.....	21
Figure [I.16]	Formation des radicaux amorceurs à partir d'un photoamorceur de Type I.....	21
Figure [I.17]	Exemples de photoamorceurs radicalaires de type II .....	22
Figure [I.18]	décomposition photochimique de la benzophénone.....	22
Figure [I.19]	Exemples de donneurs d'hydrogène (co-amorceurs).....	23
Figure [I.20]	Photoamorceurs radicalaires qui absorbent dans le Visible.....	23
Figure [I.21]	Formation de radicaux libres assistée par un donneur d'hydrogène dans le système camphorquinone-amine tertiaire.....	24
Figure [I.22]	Représentation schématique d'une contraction volumique.....	25

# Liste des figures

---

## Chapitre II: Le Comportement d'un composite dentaire dans le milieu buccal

Figure [II.1] Vue au microscope d'une rupture par fatigue sur un polymère .....	33
Figure [II.2] Images FE-SEM d'une restauration sectionnée 1000X. Interface restauration/ dentine du fond de la cavité du diméthacrylate composite à base de résine de thacrilate. D-dentine, C-composite, OFA-adhésif OptiBond FL, couche H- Hybride,Ggap .....	36
Figure [II.3] Images FE-SEM d'une restauration sectionnée 1000X. Interface restauration/dentine du fond de la Cavite en composite à base de résine de diméthacrylate. D-dentine, composite C, adhésif OFA OptiBond FL, couche H-Hybride ,espacement G.....	37

## Chapitre III : La photopolymérisation des résines composites dentaires élaborées

Figure [III.1] Spectre UV-visible de CQ.....	47
Figure [III.2] Mécanisme de décomposition de la camphoroquinone en présence d'une amine tertiair .....	48
Figure [III.3] Appareil de spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode ATR.....	50
Figure [III.4] Poids des BISGMA et le TEGDMA.....	51
Figure [III.5]: Poids de CQ et DMAEMA.....	51
Figure [III.6]: Protocole de préparation le résine.....	52
Figure [III.7] Formation de réseau tridimensionnel par photopolymérisation.....	52
Figure [III.8] Spectre FTIR de la résine 1 dans la région 1800-1550 cm-1 correspondant aux pics de vibrations d'élongation des doubles liaisons des méthacrylates à 1640 cm-1 et des phényles à 1607 cm-1, avant et après photo-polymérisation.....	53
Figure [III.9]: gagner de résine 1 la température 30°C .....	55
Figure [III.10]: la photopolymérisation de résine 1 à 30°C .....	56
Figure [III.11] Evaluation de la température sur la cinétique de la formulation.....	58
Figure [III.12] Evaluation de la température sur la vitesse de polymérisation de la formulation.....	58
Figure [III.13] Méthode de calcul du rapport m.....	59
Figure [III.14] Courbe de $\log(dC / dt)$ en fonction de $\log [C_m / n (1-C)]$ pour la photopolymérisation de la résine 75% Bis-GMA/25% TEGDMA à T=30°C.....	59
Figure [III.15] Détermination graphique des paramètres du modèle d'autocatalyse .....	61

# Liste des tableaux

---

<i>Tableau N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires</b>		
Tableau [I.1]	Les propriétés physiques et mécaniques des résines composites .....	12
Tableau [I.2]	Représente les différents types de monomère de contrôleur de viscosité .....	15
Tableau [I.3]	Principaux matériaux utilisés comme charges .....	16
Tableau [I.4]	Avantages et inconvénients de chaque lampe de photo polymérisation .....	25
<b>Chapitre II: Le Comportement d'un composite dentaire dans le milieu buccal</b>		
Tableau [II.1]	composition de salive naturelle .....	38
<b>Chapitre III : La photopolymérisation des résines composites dentaires élaborées</b>		
Tableau [III.1]	Structure chimique de différents diluants.....	47
Tableau [III.2]	Masse de chaque composant d'une résine 1.....	50
Tableau [III.3]	Degré de conversion finale de polymérisation des résines dentaire.....	53
Tableau [III.4]	Degré de conversion finale de polymérisation de la résine 1 pour différentes Températures.....	55
Tableau [III.5]	Valeurs des paramètres cinétiques de réaction.....	59

## Liste des abréviations

---

<b>Symbole</b>	<b>Désignation</b>
Bis-GMA	Bisphénol-A diglycidyleméthacrylate
MMA	méthacrylate de méthyle
UEDMA	uréthane diméthacrylate
V <sub>p</sub>	La vitesse de la réaction
EGMA	l'éthylène glycol diméthacrylate
DEGDMA	diéthylène glycol diméthacrylate
TEGDMA	Triéthylène glycol diméthacrylate
PA	le photoamorceur
LED	Lampes à diodes électroluminescentes
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Acide orthophosphorique
R•	des radicaux amorceurs
M	une première unité monomère
CQ	la camphorquinone
PQ	L'Aphenanthrenoquinone
DMAEMA	méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle
k	La Constante de vitesse
k <sub>p</sub>	Constante de vitesse de propagation
k <sub>t</sub>	Constante de vitesse de terminaison
m	Ordre partiel auto-catalytique
n	Ordre de la réaction

## *Sommaire*

	<b>Page</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires</b>	
I.1- Introduction .....	3
I. 2-Anatomie dentaire.....	3
I. 3-Les tissus dentaires .....	3
I. 3.1- L'émail .....	4
I. 3.2-La dentine .....	5
I. 3.3-Le ciment.....	5
I. 4-La carie dentaire .....	5
I. 4.1-Les causes des caries dentaires.....	6
I. 4.2-Les conséquences des caries dentaires .....	6
I.5-Biomatériaux dentaires.....	6
I.5.1- l'amalgame dentaire .....	6
I.5.1.1- Résistance à la dégradation dans le milieu buccal .....	7
I. 5.1.2- La toxicité du mercure.....	7
I. 5.2- Les silicates .....	7
I.6- Les résines composites.....	7
I.6.1-Definition.....	7
I. .6.2- Classification.....	8
I. 6.2.1-Les composites macrochargés (conventionnels) .....	8
I. 6.2.2- Les Composites microchargés .....	8
I .6.2.3- Les composites hybrides .....	9
I .6.2.4- Composites microhybrides .....	10
I .6.2.5- Composites issus de nanotechnologies .....	11
I. .6.3-Propriétés des composites dentaires.....	11
I. 6.4- La composition de composite dentaire.....	12
I. .6.4.1- Phase organique .....	13
I. 6.4.2-Phase inorganique.....	16
I. 6.4.3- Interphase (l'agent de couplage) .....	17
I. 7- La photopolymérisation .....	18

# Sommaire

---

I.7.1- Mécanismes réactionnels .....	19
I.7.2- Les systèmes photoamorceurs conventionnel .....	20
I.7.3-Degré de polymérisation .....	24
I.7.4. Lampes utilisées en odontologie .....	24
I.8-La contraction volumique:.....	25
Conclusion .....	27
Références .....	28

## **Chapitre II: Le Comportement d'un composite dentaire dans le milieu buccal**

II.1- Introduction: .....	32
II.2- Le milieu buccal: .....	32
II.3- Dégradation des matériaux dentaires dans le milieu buccal .....	32
II.4- Formes de dégradation .....	33
II.4.1- La Fatigue .....	33
II. 4.1.1-Essais de fatigue .....	33
II. 4.1.2-Facteurs influant sur la durée de vie en fatigue .....	34
II. 4.2- La corrosion.....	34
II. 4.3- L'usure.....	37
II.5-Les facteurs qui influencent en milieu buccal sur les matériaux dentaires.....	38
II. 5.1-La salive.....	38
II. 5.2-Les enzymes salivaires .....	38
II.6- Influence du milieu buccal sur les matériaux dentaires .....	38
II.6.1- Influence de la salive.....	39
II.6.2-Influence de pH.....	39
II.6.3-Influence des bactéries.....	40
II.6.4-Influence de la variation de la température.....	40
II.6.5- Influence des forces masticatoires.....	41
II.7-Dégradation des composites dentaires.....	41
Conclusion .....	42
Références.....	43

## **Chapitre III : La photopolymérisation des résines composites dentaires élaborées**

III.1- Introduction.....	46
III.2- Protocole expérimentale.....	46

## Sommaire

---

III.2.1-Les produits utilisés.....	46
III.2.2-Matériels utilisés.....	49
III.2.3-Préparation de résines composites expérimentales.....	50
III.2.4-Mode opératoire de la polymérisation des résines élaborée.....	51
III.3-Détermination du degré de conversion et la vitesse de polymérisation par FTIR- ATR.....	52
III.4 Etude du degré de conversion des résines dentaires élaborées.....	53
III.4.1 L'influence de la structure de diluant réactif.....	53
III.4.2 L'influence de la température.....	54
III.5-Modèles cinétiques de la polymérisation.....	56
III.5.1-Modèle autocatalytique.....	56
III.5.2-Application du modèle sur la polymérisation de la résine 1.....	56
III.5.2.1-Détermination des paramètres cinétiques.....	56
III.5.2.2-L'énergie d'activation de polymérisation.....	59
Conclusion.....	61
Références.....	62
<b>Conclusion général.....</b>	<b>63</b>

## ANNEXE

III - Modèles cinétiques.....	64
-------------------------------	----

**Introduction**

**générale**

## Introduction générale

---

### Introduction générale:

Les résines composites à usage dentaire se sont considérablement développées et améliorées au cours de ces dernières années. De nouvelles familles sont apparues, certaines ont disparu. La demande des patients et, par-là, des praticiens s'est accrue de telle sorte que le composite est devenu dans de nombreux pays, le matériau le plus utilisé pour les restaurations directes des dents postérieures. Ou ses propriétés esthétiques, le composite est exempt de mercure, est peu conducteur de la chaleur et peut être collé aux tissus dentaires. Cette caractéristique a permis le développement d'une dentisterie peu mutilante, respectant les tissus dentaires sains.[1]

Dans les dix dernières années un effort important a été fait pour mieux comprendre la cinétique et les mécanismes de la polymérisation amorcée par voie photochimique. Ces études ont vu le jour grâce au développement des matériaux photopolymérisables utilisés dans des industries diverses tels que les encres, les peintures, les procédés de revêtement et surtout la microélectronique. Mais leur utilisation ne s'est pas limitée à ces domaines, l'odontologie a plus en plus recours aux matériaux polymères.

Les composites dentaires de restauration sont constitués de deux phases:

- Une matrice organique (résine thermodurcissable), constituée en général de monomère de grande masse molaire et de co-monomère de faible masse molaire. Ces résines mettent en jeu des fonctions méthacrylique tétracatécholique qui permettent d'obtenir un réseau tridimensionnel après la réaction de photopolymérisation des doubles liaisons.
- La deuxième phase est constituée de charges renforcées de différentes natures (minérales ou organique).

L'interface de ces deux phases est assurée par un agent de couplage silanique.

Ces résines organiques sont constituées de mélanges de monomères bi-fonctionnels. Un monomère de base/un diluant réactif et un système catalytique composé d'un photoamorceur qui absorbe dans le visible et co-amorceur donneur d'hydrogène.

La polymérisation par voie photochimique se retrouve de nos jours au cœur de nombreux domaines industriels [2-3]. Le principe général consiste à transformer une résine liquide en un polymère en présence d'un système photoamorceur [4]. Ce dernier, sous l'effet d'une irradiation lumineuse génère des espèces réactives qui amorcent la réaction de polymérisation

## Introduction générale

---

À la fin de l'étude la photopolymérisation de ces résines organique, nous voulons répondre aux problèmes suivants:

1- Comment le changement de température affecte-t-il le mécanisme de photopolymérisation?

2- Quelle est l'énergie nécessaire pour déclencher cette réaction?

Ce mémoire est structuré selon trois chapitres :

Le premier chapitre bibliographique présente dans un premier temps, l'anatomie de dent, les caries dentaires et la présentation des biomatériaux dentaires de restaurations (l'amalgame, silicate, et les résines composites).dans un deuxième temps le principe et le mécanisme de la photopolymérisation.

Dans le second chapitre nous donnerons quelques généralités sur les formes de dégradation des matériaux dentaires dans le milieu buccal (la fatigue, la corrosion, et l'usure) et les éléments provoquant la dégradation de ces matériaux dans la bouche ainsi que les moyens d'exploration de comportement de ces derniers.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la photopolymérisation de la résine organique, entrant dans la composition des composites dentaires. Nous avons également étudié l'effet de diluant réactif et de la température sur la réaction de polymérisation, ainsi un modèle cinétique sera appliqué sur cette réaction à fin de déterminé les paramètres cinétiques de la photochimie.

### Références :

- [1] Mjör IA, Moorhead JE, Dahl JE. Reasons for replacement of restorations in permanent teeth in general dental practice. *Int Dent J* 2000;**50**:361-6
- [2] M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C.P. Fik, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, J.E. Klee, J.Lalevée, *Polym. Int*, 2016, 66, 504-511
- [3] P.-T. Wu, F. S. Kim, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 4618-4624.
- [4] J.P. Fouassier, J.Lalevée. *Photoinitiators for polymer synthesis: Scope, Reactivity, and efficiency*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012

**Chapitre:I**

**Synthèse bibliographique**  
**des biomatériaux dentaires**

# **Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires**

---

## **I.1-Introduction:**

Depuis plus d'un siècle, l'amalgame d'argent a été le matériau d'obturation le plus largement employé en odontologie et cela malgré des défauts évidents tels que : sa couleur, son manque d'adhésion aux tissus dentaires et la présence de mercure connu pour sa grande toxicité dans sa composition. Ceci a orienté les études vers des nouveaux matériaux moins toxiques et plus esthétique, ce sont les composites dentaires.

Les composites de première génération, seule alternative pour des patients soucieux de leur esthétique, présentaient de nombreux défauts : propriétés physiques insuffisantes (usure, dureté, vieillissement, stabilité dimensionnelle), collage problématique à la dentine et contraction volumique importante durant la polymérisation .

Aujourd'hui, les résines composites ont vu leurs propriétés mécaniques et physiques s'améliorer tout comme les techniques adhésives qui ont subi une révolution biologique avec des possibilités de collage à l'émail et surtout à la dentine.[1]

## **I.2-Anatomie dentaire:**

Une dent est un organe enveloppé d'os, dur, blanchâtre, généralement composé d'une couronne libre et d'une ou plusieurs racines implantées dans la cavité buccale, plus particulièrement dans l'os alvéolaire des os maxillaires (maxillaire et mandibule), et destiné notamment à couper et à broyer les aliments [2].

## **I .3-Les tissus dentaires [3]:**

L'interaction (composite/ dent) est un paramètre très délicat de la restauration dentaire, elle dépend principalement des tissus dentaires de la dent. Sur la coupe longitudinale de la dent, trois tissus dentaires différents peuvent être en contact avec les résines composites (figure [I.1]).

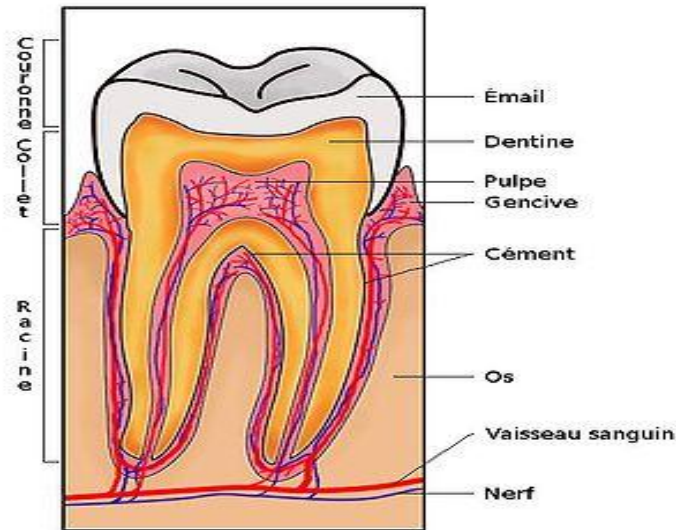


Figure [I.1]:une coupe verticale d'une dent [2].

### I.3.1- L'émail :

Matériau cristallin, constitue la seule protection de la dent. C'est un tissu dur et minéralisé, qui est en permanence agressée par les bactéries et les acides.

Il est constitué monocristaux d'hydroxyapatite de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  organisés en une structure prismatique striée (figure [I-2]). L'émail contient une couche épaisse de 0,4 à 2 mm très sensible aux attaques par des solutions acides. Il comporte 95% d'éléments minéraux, 1% de composés organiques et 4% de phase aqueuse.

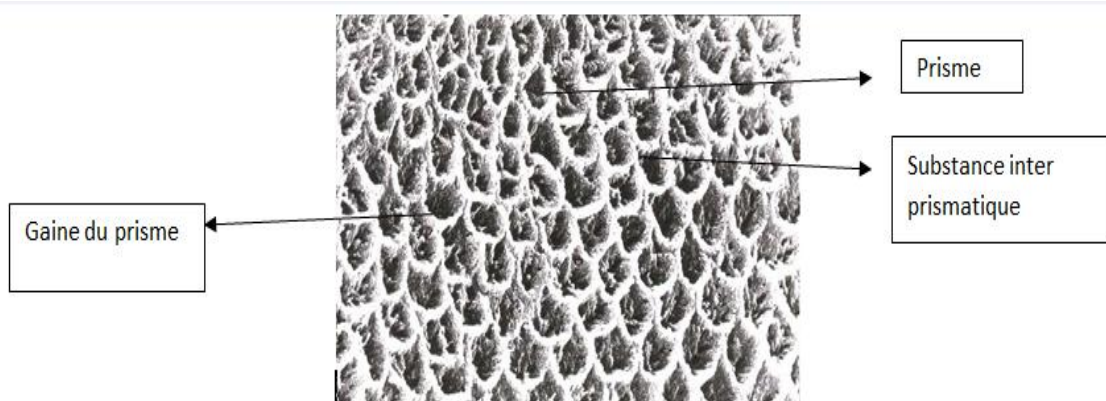


Figure [I.2]:prismes de l email en coupetransversale  
en microscope electronique

## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

### I.3.2-La dentine :

Recouverte au niveau de la couronne par l'émail (partie visible de la dent), et au niveau des racines par le cément. Elle contient 62% de phase minérale (hydroxyapatite), 28% de phase organique (principalement du collagène) et 10% de phase aqueuse.

La dentine constitue la plus grande partie de la dent est creusée de nombreux canalicules dentaires qui contiennent les nerfs vivantes (fibre de Tomes et collagène); (figure I-3).

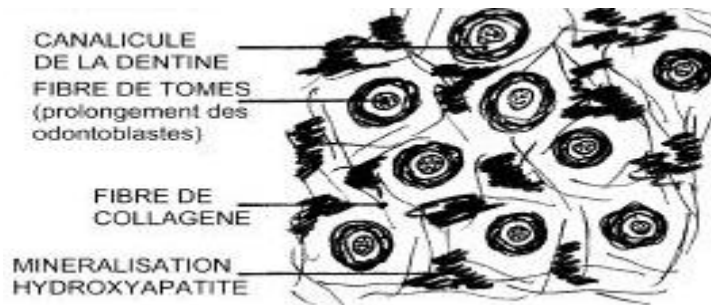


Figure [I.3]: la dentine microscopie

### I.3.3-Le cément :

Un tissu d'origine osseuse, peut être mis au contact du composite dentaire. C'est une couche recouvrant la racine, son épaisseur est de 20 à 50 microns près du collet. Il contient des vaisseaux sanguins, des cellules, une substance fondamentale et des fibres collagènes (Figure I-1). Le cément constitué de 65% d'une phase minérale, de 23% d'une phase organique et de 12% d'une phase aqueuse.

### I.4-La carie dentaire :

La carie est une maladie infectieuse due à une bactérie présente dans la cavité buccale qui transforme les résidus alimentaires en acides qui attaquent la dent et provoquent la carie dentaire.(figureI.4)



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

### I.4.1-Les causes des caries dentaires [4]:

Les principales causes sont:

- Les sucres et les résidus d'aliment
- L'état de la personne : son âge, son sexe féminin ou masculine ...
- Le manque des vitamines C et D.

### I.4.2-Les conséquences des caries dentaires [5] :

Les caries dentaires peuvent être à l'origine de complications locales, comme les abcès, parodontites, malocclusions dues aux extractions dentaires, douleurs. Un retentissement sur l'état général peut également être observé.

La douleur dentaire occasionne communément un défaut d'alimentation chez les enfants, avec un risque de perte de poids. La septicémie à point de départ dentaire, responsable d'une endocardite infectieuse, n'est pas rare. Les parodontites peuvent être liées à une augmentation du risque de maladies cardiovasculaires, accouchements prématurés, pré-éclampsie, atteintes broncho-pulmonaires, déséquilibre diabétique, maladies inflammatoires, obésité.

Généralement le patient consulte le chirurgien-dentiste pour des problèmes d'ordre esthétique ou de reconstitution des dents. Au début du 19<sup>ème</sup> siècle, le patient n'avait le choix que d'une possibilité plus durable mais moins esthétique : l'amalgame dentaire.

### I.5-Biomatériaux dentaires:

#### I.5.1- l'amalgame dentaire:

La première utilisation de l'amalgame a été enregistrée dans la littérature chinoise pendant les 150 dernières années [6].

L'amalgame dentaire fait référence à une combinaison de métaux tels que l'argent, l'étain, et le cuivre et quelquefois le zinc, le palladium ou le platine. Les particules métalliques sont mélangées avec le mercure pour former l'amalgame dentaire [7].

Les amalgames restent encore, à l'heure actuelle le matériau d'obturation le plus performant et le moins cher dans certaines indications [8] (figure I-5).



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

## **Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires**

---

### **I.5.1.1- Résistance à la dégradation dans le milieu buccal :**

La dégradation des amalgames dans le milieu buccal est la conséquence de phénomènes de corrosion électrochimique, de dégradation mécanique (abrasion, fluage) et d'association de divers phénomènes (fatigue, corrosion, corrosion sous contrainte) [9].

Les effets locaux attribués à l'amalgame sont essentiellement dus au phénomène d'électro galvanisme buccal, c'est-à-dire à la réaction électro chimique qui peut survenir entre des métaux ou alliages hétérogènes insérés dans la cavité buccale. Ces métaux vont présenter des potentiels électriques différents qui conduisent à la formation d'un courant galvanique de très basse tension et à la libération d'ions métalliques [7].

### **I.5.1.2- La toxicité du mercure:**

La présence systématique de mercure au sein de l'amalgame dans une proportion de 40 à 50% accentue le problème de la toxicité du matériau. En effet le mercure rentre dans la catégorie des produits toxique.

L'amalgame libère du mercure essentiellement lors de la condensation, du polissage et lors de la dépose d'une restauration. Durant ces actes, la proportion de mercure libéré ce forme de vapeur dans la cavité buccale peut être absorbé par le corps humain . Sur le plan de la santé, la mise en œuvre de plusieurs dents peut présenter avec le temps des plusieurs maladies.[10]

### **I.5.2- Les silicates:**

Ces matériaux ont été obtenus par malaxage de poudres, broyage de verre de silice acide et dissous dans une solution aqueuse d'acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ). Le problème de ces matériaux résidait dans l'acidité du produit. Cette acidité peut conduire à des inflammations pulpaires. La présence d'acide lactique et acétique dans la plaque bactérienne conduit à une dégradation du matériau silicate.

Tous ces inconvénients ont amené bon nombre de chercheurs à élaborer, grâce aux progrès de la chimie, des matériaux organiques, d'obturations dentaires. De nouveaux biomatériaux, esthétiques, moins toxiques et qui résistent aux contraintes agressives du milieu buccal, ce sont les composites dentaires [11].

### **I.6- Les résines composites:**

#### **I.6.1-Definition:**

Les résines composites à usage dentaire combinent une phase dispersée appelée phase inorganique (des charges) possédant d'excellentes propriétés mécaniques et esthétiques, à une phase dispersante appelée phase organique ou matrice résineuse. Cette dernière sert de liant, permet l'insertion du matériau sous forme plastique, durcissant in situ, mais ayant malheureusement une faible résistance mécanique, un coefficient d'expansion thermique élevé et une rétraction de prise importante. Les deux phases sont liées entre elles par un procédé de couplage appelé silanisation.

#### **I.6.2- Classification:**

Les classifications les plus répandues, celle de Lutz [12] et de Willems [13], sont basées sur la taille moyenne des particules du composant le plus important en volume. D'autres paramètres doivent également être pris en considération : consistance, réactivité chimique et distribution des charges. On décrit :

##### **I.6.2.1-Les composites macrochargés (conventionnels) :**

Ces matériaux comportaient des charges anguleuses de quartz, dont la taille moyenne variait de 30 à 40  $\mu\text{m}$ . Ils possédaient de bonnes propriétés mécaniques cependant, la taille élevée de leurs particules, obtenues par concassage, entraînait des défauts majeurs: viscosité élevée, usure rapide, état de surface rugueux. Ces produits qui ont toujours été réservés à la reconstitution des dents postérieures, ne sont plus indiqués en odontologie.

##### **I.6.2.2- Les Composites microchargés:**

Ces produits sont chargés de particules submicroniques (0,04  $\mu\text{m}$ ) obtenues par hydrolyse et précipitation à haute température d'oxyde de silice ( $\text{SiO}_2$ ), d'où l'appellation d'oxyde de silice pyrogène ou oxyde de silice pyrolytique pour les aérosols.

Ces composites présentent l'avantage d'être esthétiques, car ils montrent une bonne aptitude au polissage et leurs particules sont de dimensions inférieures à la longueur d'onde de la lumière blanche. Ils sont donc indiqués pour les reconstructions des dents antérieures. Leur résistance à l'usure est considérablement améliorée.

## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

---

Cependant, leur proportion de charges inorganiques reste faible, entraînant des variations dimensionnelles importantes (retrait de polymérisation, coefficient de dilatation thermique) et des propriétés mécaniques limitées.

### - Microchargés homogènes

Ces produits sont constitués par un mélange de résine et de microparticules d'aérosils de silices isolées. Comme l'incorporation de microparticules entraîne une augmentation très rapide de la viscosité qui rend le matériau impossible à manipuler, aucun composite homogène n'est actuellement commercialisé.

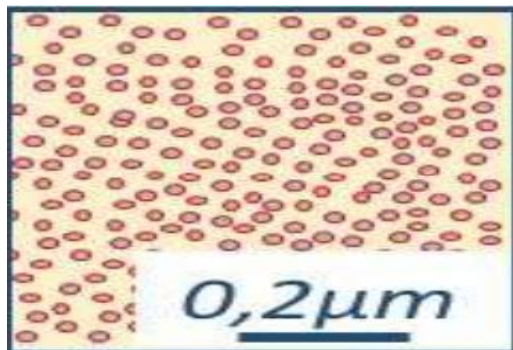
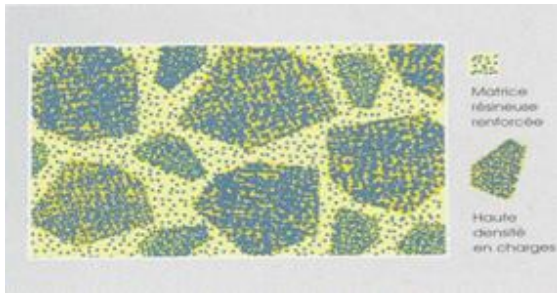


Figure [I.6] : Vue au MEB de la surface non polie d'un composite micro chargé homogène.[14].

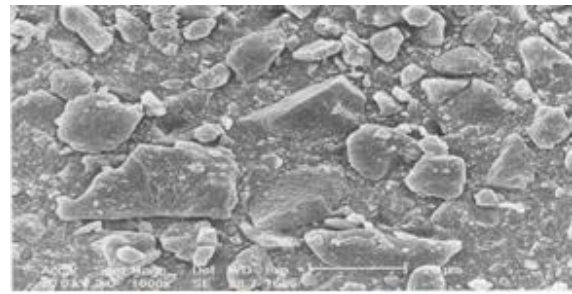
### - Microchargés hétérogènes

Ces composites microchargés hétérogènes (haute densité) ont été mis au point pour les restaurations des dents postérieures. Le premier produit sorti sur le marché est Heliomolar<sup>®</sup> fabriqué par la société IVOCLAR-VIVADENT. En plus des charges de silice pyrolytique de 0,04 µm, ces matériaux comportent des charges organo-minérales moulues en copeaux de 1 à 100 µm (taille moyenne 30 à 65 µm) (figure I.7A et B).

Avec une plus forte densité de charges (50 à 80 % en poids), ils présentent des propriétés physico-chimiques nettement supérieures à celles des composites microchargés homogènes. Malgré des propriétés de surfaces excellentes, leurs propriétés mécaniques sont aujourd'hui nettement dépassées par les composites hybrides



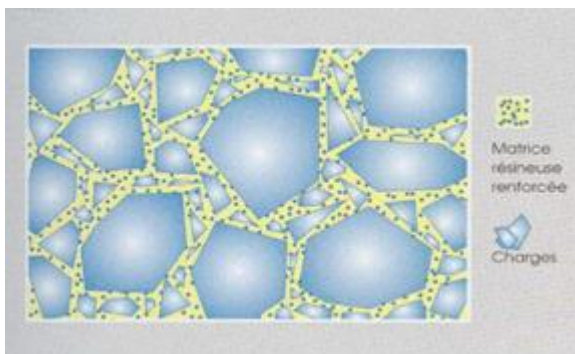
**Figure [I.7A]:** Schéma de la structure d'un composite microchargé hétérogène. D'après Dietschi D. et Spreafico R. [14].



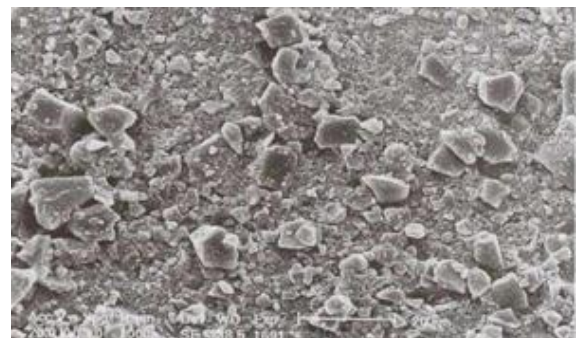
**Figure [I.7.B] :** Vue au MEB de la surface non polie d'un composite microchargé.[14].

### I.6.2.3- Les composites hybrides :

Les composites contenant un mélange de particules de différentes tailles et de différentes compositions sont appelés composites hybrides. Combinaison des deux précédentes générations, il s'agit d'un mélange de macro et de microparticules de silice pure non cristalline de compositions et formes variées et de microcharges de silice pyrolytique de  $0,04 \mu\text{m}$  (figures 1.8). Dans un premier temps, ces composites ont permis d'augmenter le pourcentage de charges (70 à 80 % en poids) de dimensions moyennes (midiparticule : 1 à  $10 \mu\text{m}$ ) permettant l'obtention des biomatériaux aux performances mécaniques améliorées (figure I-8A et B).



**Figure [I.8A]:** Schéma de la structure d'un composite microchargé hybride. D'après Dietschi D. et Spreafico R. [14].

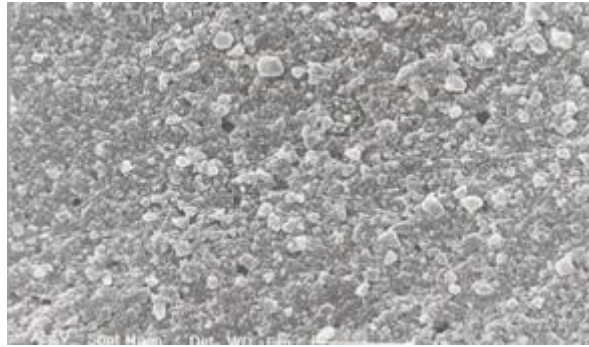


**Figure [I.8B] :** Vue au MEB de la surface non polie d'un composite hybride.[14].

Malheureusement, les composites hybrides se sont révélés peu résistants à l'usure en comparaison de l'amalgame et surtout moins esthétiques que les composites microchargés. C'est la raison pour laquelle s'est développée, au début des années 90, une génération de composites qui constituent le groupe de produits le plus performant à l'heure actuelle : les composites microhybrides

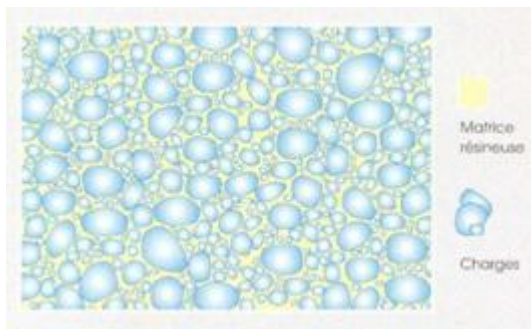
### I.6.2.4- Composites microhybrides (universels):

Les composites microhybrides sont constitués d'un mélange de minicharges dont la taille moyenne est inférieure au micron (0,4 à 0,7  $\mu\text{m}$ ) et de microcharges de silice pyrolytique de 0,04  $\mu\text{m}$ , représentant généralement 10 à 20 % de la charge totale (Figure I.9).

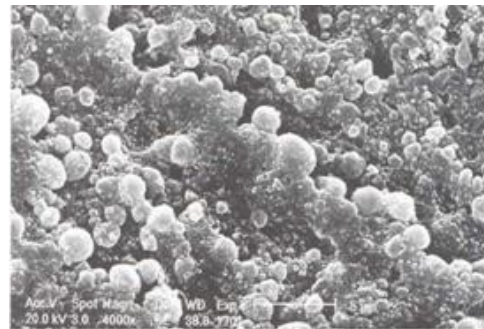


**Figure [I.9] :** Vue au MEB de la surface non polie d'un composite microhybride.[15].

Avec des charges de taille moyenne réduite, un contrôle de la distribution de la taille des particules (75% en dessous de 1  $\mu\text{m}$ ), une géométrie moins anguleuse permettant de limiter les zones de concentration de contraintes au sein du matériau et un contenu inorganique augmenté ( $\pm$  50 à 65 % en volume et jusqu'à 80 % en poids), ces biomatériaux présentent aujourd'hui d'excellentes caractéristiques physico-chimiques et une résistance à l'abrasion proche de celle des amalgames traditionnels ou de l'émail naturel [15]. Un exemple de composite microhybride, le Z100 (3M-ESPE) contient des particules sphérique est représenté sur la figure (I.10.B).



**Figure [I.10A]:** Schéma de la structure d'un composite microhybride sphéroïdal : densité exceptionnelle (85% en poids).[15].



**Figure [I.10.B]:** Cliché MEB de la surface non polie du Z100 (3M-ESPE), d'après Dietschi D. et Spreafico R.[15]

Par ailleurs, la taille réduite des charges, dans des dimensions proches de celles des longueurs d'onde de la lumière, confère des propriétés optiques satisfaisantes et un état de surface proche de celui des composites microchargés.

## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

### I.6.2.5- Composites issus de nanotechnologies [16]:

L'intégration de nanocharges dans les composites les plus récents a permis d'apporter des améliorations significatives. La faible dimension des charges permet d'améliorer l'esthétique. La dimension des charges étant inférieure aux longueurs d'onde de la lumière, l'état de surface, l'aptitude au polissage et la résistance à l'usure seraient également améliorés.

### I.6.3-Propriétés des composites dentaires:

Le composite dentaire est un matériau dont les propriétés doivent être proches de celles des tissus dentaires, l'émail et/ou la dentine, auxquels il va se substituer [17].

Les caractéristiques finales du composite dépendent d'une part de sa composition et d'autre part des conditions de polymérisation. Le savoir-faire du praticien ainsi que la procédure de mise en œuvre de la restauration (couche par couche, épaisseur des couches, temps d'irradiation, lampe de polymérisation...) sont autant de facteurs influençant les propriétés du composite polymérisé [18]. Les propriétés physiques, mécaniques étudiées sur les composites dentaires sont listées dans le tableau(I.1).

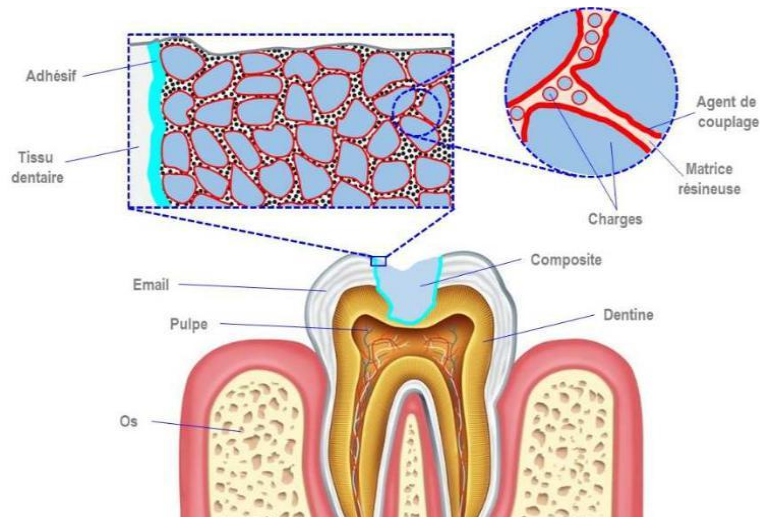
**Tableau (I.1) : Les propriétés physiques et mécaniques des résines composites [19].**

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

### I.6.4- La composition de composite dentaire:

Les trois constituants des résines composites dentaires décrit précédemment dans la définition sont:

- La phase organique.
- La phase inorganique.
- Interphase (L'agent de couplage).



**Figure [I.11]: Les différentes composantes du composite dentaire et de l'interphase avec les tissus dentaires.[20-21].**

#### I.6.4.1- Phase organique:

La phase organique sert de liant. Elle permet l'insertion du matériau sous forme plastique, durcissant in situ. Elle présente cependant une faible résistance mécanique, un coefficient d'expansion thermique élevée et une rétraction de prise importante. Elle représente 25 à 50 % du volume du composite. Cette phase comprend une résine matricielle, des diluants, un système d'amorçage (système amorceur de polymérisation), des pigments et des stabilisateurs/inhibiteurs de polymérisation [20-21].

##### a) Résine matricielle:

La résine est le composant chimiquement actif du composite. Initialement, il s'agit d'un ou plusieurs monomères/oligomères (liquide) qui est/sont converti(s) en un polymère (solide) par une réaction d'addition. Ces monomères comportent des groupements méthacrylates permettant la création d'un réseau réticulé. On retrouve essentiellement des matrices dérivées de la résine de Bowen, dont le monomère de base est la molécule de Bis-GMA [20].

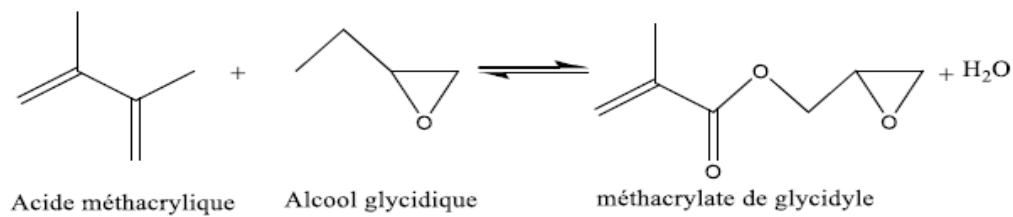
## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

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

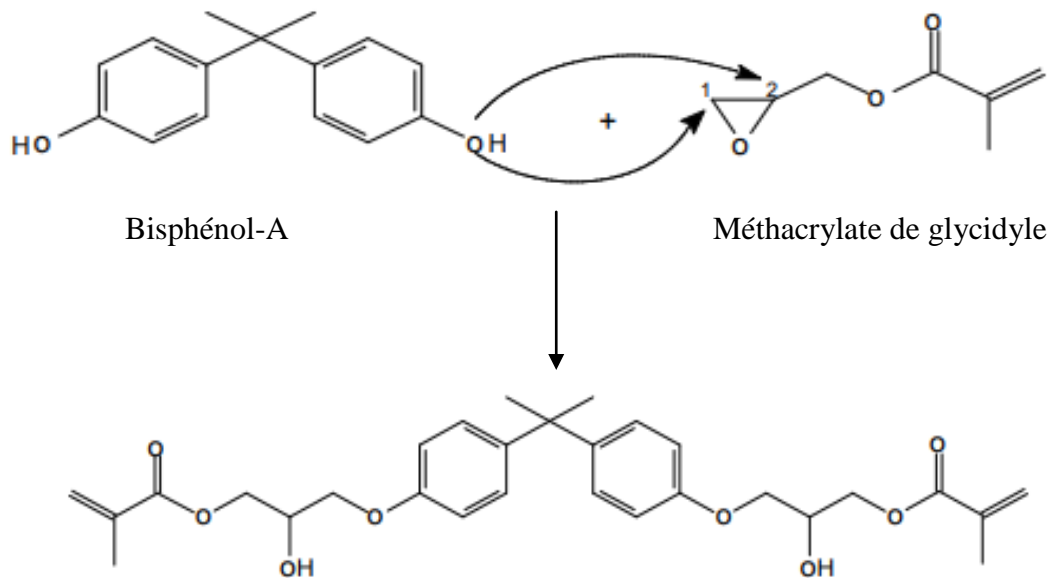
Le premier des matériaux utilisés comme liant résineux dans les composites résulte des travaux de Bowen [23]. Deux groupes méthacrylates vont permettre non seulement l'allongement de la chaîne dans les deux sens, mais également la possibilité de former un polymère réticulé. Sa forte masse molaire ( $512 \text{ g.mol}^{-1}$ ) entraîne une rétraction de polymérisation limitée. Il présente une très forte viscosité, qui nécessite de leur associer un diluant.

La synthèse de Bis-GMA se fait en deux étapes.

Premier étape : formation de méthacrylate de glycidyle à partir d'acide méthacrylique et d'alcool glycidique.



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

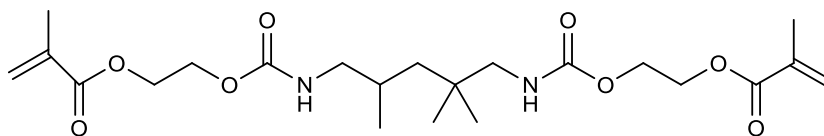


Bis-GMA (2,2-bis(4-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)-phenyl)-propane)

## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

- l'UDMA (uréthane diméthacrylate).

L'UDMA est un monomère de grande masse molaire, plus flexible, qui a le même rôle que le Bis-GMA dans la matrice. Ce composé contient des groupements uréthane caractérisés par la présence de groupements NH pouvant former des liaisons hydrogène [24].



### b) Diluants:

Les monomères Bis-GMA et UEDMA sont des liquides visqueux. L'addition de charges entraîne la formation d'un composite possédant une consistance trop épaisse pour l'usage clinique. Pour solutionner ce problème, des molécules de faible viscosité, connues sous le nom de diluants ou « contrôleurs de viscosité » selon Craig R.G. [25], sont ajoutées. Il s'agit le plus souvent de monomères acryliques comme le méthacrylate de méthyle (MMA), de l'éthylène glycol diméthacrylate (EGMA), de diéthylène glycol diméthacrylate (DEGMA) ou de triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA), ce dernier est le diluant le plus utilisé dans les formulations dentaires (tableau I.2).

**Tableau (I.2): Représente les différent types de monomère de contrôleur de viscosité**

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

## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

---

Les diluants influencent les propriétés physiques de la matrice. Ils améliorent le degré de polymérisation de composite, mais ils augmentent également la contraction pendant la polymérisation. Ils rendent la résine plus flexible et moins cassante, mais réduisent sa résistance à l'abrasion. Ils présentent également des inconvénients sur le plan de la biocompatibilité [26].

### c) Système d'amorceur:

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 devra satisfaire aux critères suivants :

- Une absorption aussi élevée que possible dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée.
- Une durée de vie des états excités très courte (<10ns) pour éviter leur désactivation par l'oxygène .
- 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 [27].

### I.6.4.2-Phase inorganique:

Comme on a dit précédemment le composite dentaire comporte des renforts qui représente la phase inorganique (ou phase dispersée) elle est constituée par les charges qui renforcent le matériau.

#### a) Les charges:

Les charges sont des particules inorganiques et/ou organiques, ainsi que métalliques, de taille variant entre 0,02 et 50 microns, et servant à renforcer et à diminuer la matrice organique.

Elles représentent 26 à 75 % en volume du matériau. Plus les charges sont petites et en grande quantité (> 55 % en volume), plus les propriétés mécaniques, physiques et esthétiques du composites sont améliorées, mais, plus il en devient visqueux et difficile à manipuler. Afin de contrer cet inconvénient, une évolution du matériau s'est faite par l'utilisation de charges à granulométries multiples qui optimisent leur distribution, et donc leurs propriétés sans compromettre leur manipulation [28,29], (tableau (I.3)).

## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

Tableau (I.3) : Principaux matériaux utilisés comme charges.

Nano-charge 1-100nm	Mini-charge 0,1-1µm	Midi-charge 1-10µm	Macro-charge 10-100µm
- SiO <sub>2</sub> colloïdale, - ZrO <sub>2</sub> colloïdale, - YbF <sub>3</sub> colloïdal, -SiO <sub>2</sub> pyrogénique	- Verres silicatés, borosilicatés ou fluorosilicatés contenant divers éléments (Li, Al, Ba, Sr, Zn, Yb...), - Quartz, - SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , - Vitro-céramiques, - Charges prépolymérisées, - Agrégats ou agglomérats de nanoparticules (Silice, zircone...), - YbF <sub>3</sub> , YF <sub>3</sub> ,		- Verres, - Quartz, - Charges prépolymérisées - Charges poreuses

### ➤ propriétés des charges:

Les charges possèdent quatre caractéristiques principales qui confèrent une amélioration aux résines composites : une dureté élevée, une inertie chimique, un indice de réfraction proche de celui des matrices résineuses et une opacité contrôlée par addition de pigments de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>).

L'augmentation du pourcentage des charges a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques (surtout si le taux de charges est supérieur à 60% en volume), de réduire la rétraction de polymérisation, le coefficient d'expansion thermique, le coefficient d'absorption et la solubilité hydrique.

L'augmentation du pourcentage des charges et la diminution de la taille de celles-ci ont pour effet d'améliorer l'état de surface (ce qui améliore l'esthétique et diminue l'agressivité du matériau vis-à-vis du parodonte) et d'augmenter la résistance à l'usure du matériau.

### I.6.4.3- Interphase (l'agent de couplage):

L'interphase est le lien entre la matrice organique et la phase inorganique. Ce lien est assuré par un agent de couplage qui contient un groupement méthoxy capable de se lier à la surface de la charge, et un groupement méthacrylate qui va copolymériser avec les méthacrylates de la matrice organique.

## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

---

Les premières résines chargées se dégradent rapidement dans le milieu buccal parce que cette liaison était inadéquate. Les propriétés mécaniques d'un composite sont améliorées lorsque l'affinité de la charge pour la matrice résineuse augmente. De plus, l'adhésion entre la résine et la charge facilite le transfert de contraintes entre les deux composants et empêche la perte des particules de la surface de la restauration. Il existe deux types d'ancrage des charges à la matrice.

### 1- Ancrage mécanique:

Il repose sur la rugosité et les imperfections à la surface des particules. Il est réalisé, soit par mordantage des particules par un acide fort (acide chlorhydrique) [30], soit par frittage des particules entre elles [31].

### 2- Ancrage chimique:

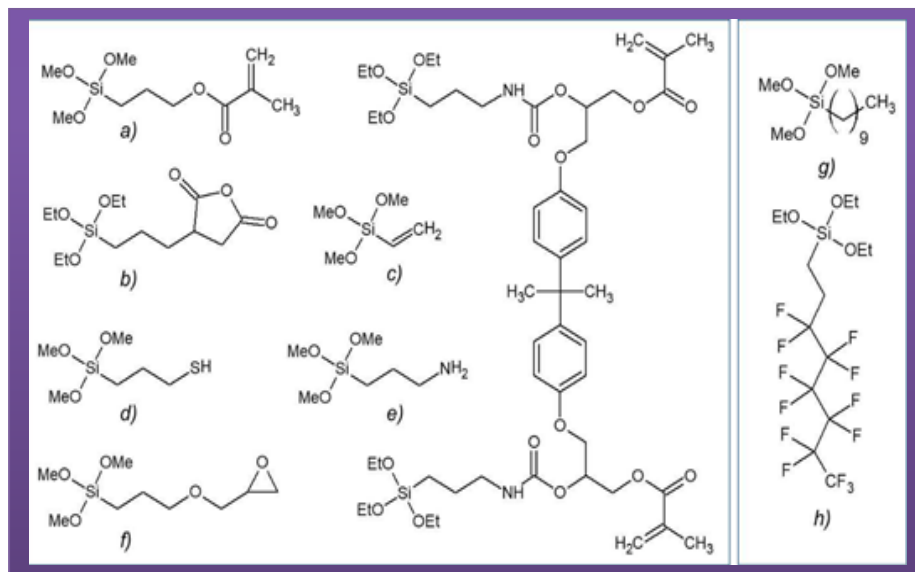
L'agent de couplage chimique est une molécule organominérale biréactionnelle capable de réaliser la cohésion entre les charges minérales et la matrice organique (opération d'ensimage). Il répond à la formule générale suivante :  $M - R - X$

M est le groupe acrylate ou méthacrylate possède une double liaison vinylique très réactive et met en jeu une liaison chimique forte (liaison covalente) avec les groupes méthacryliques de la matrice.

Le R groupe radicalaire, correspond le plus souvent à une chaîne aliphatique. Enfin, le groupe X est le groupe réactif, capable de créer une autre liaison chimique forte (liaison siloxane) à la surface de la charge minérale.

En général, l'agent de couplage est déposé à la surface des charges sous forme d'une solution aqueuse dont la concentration, comprise entre 0,025 et 2 %, est suffisante pour créer au moins une monocouche de produit. Cependant, il a été démontré qu'il fallait plusieurs couches d'agent de couplage pour assurer les propriétés mécaniques à long terme.

Les agents de couplage les plus souvent utilisés sont des vinyle-silanes, les plus connus étant le vinyle triméthoxy silane et le  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxy silane. Pour les composites dont la matrice est à base d'uréthane, l'agent de couplage utilisé est un aminosilane[32].



**Figure [I.12]: Exemples d'agents de couplage d'Alkyl-trialkoxysilanes avec divers groupements fonctionnels.**

### I.7- La photopolymérisation:

Les réactions de polymérisation radicalaire sont largement utilisées dans de nombreux domaines industriels tels que les adhésifs, les encres d'imprimerie, les résines dentaires, les revêtements... En particulier, la photopolymérisation radicalaire représente environ 80% en part de marché des résines photopolymérisables.

Plusieurs laboratoires se sont penchés sur ce type de photopolymérisation vu la diversité des applications des polymères obtenus par cette voie ainsi que les avantages par rapport aux autres modes de synthèse. En effet, la photopolymérisation radicalaire est un processus souvent rapide (quelques secondes à quelques minutes). De plus, le choix de monomères est large. En outre, le polymère obtenu présente de meilleures propriétés finales (adhésion, résistance chimique ...) [33].

- **Principe**

Le principe de la photopolymérisation radicalaire repose sur la transformation d'une résine liquide en un polymère solide sous l'effet d'une irradiation lumineuse. Les étapes de la photopolymérisation radicalaire sont communes à celles de son homologue thermique, la seule différence étant l'étape d'amorçage où les radicaux sont cette fois générés sous l'effet de l'énergie lumineuse.

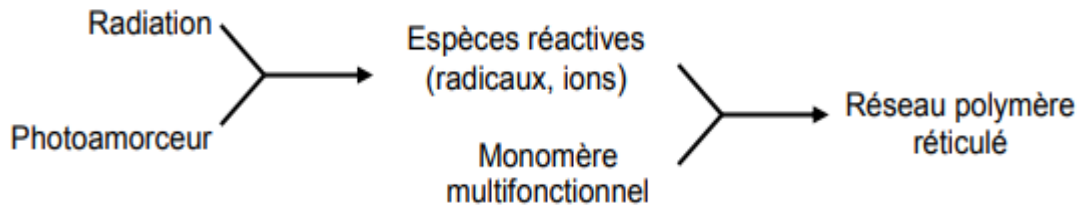


Figure [I.13]: Le principe de la photopolymérisation

### I.7.1- Mécanismes réactionnels:

La photopolymérisation radicalaire concerne de larges familles de monomères organiques insaturées telles que les acrylates, les méthacrylates ou encore les styréniques ...

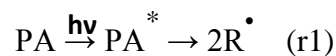
Afin d'obtenir un polymère par voie photochimique et en présence d'un photoamorceur, le mécanisme est constitué de trois étapes importantes [34-36] : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

#### 1- L'amorçage:[34-35]

Cette étape est composée de deux processus. Dans un premier temps et sous l'effet de l'irradiation, le photoamorceur (PA) passe de son état fondamental à un état excité PA\*.

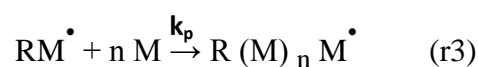
En suite ce dernier se décompose soit par coupure homolytique (PA de Type I), soit par un transfert d'hydrogène entre l'état excité du PA et un donneur d'hydrogène (PA de Type II) pour générer des radicaux amorceurs (r1).

-Dans une deuxième étape, les radicaux formés réagissent avec une première unité monomère pour former un radical RM• (r2).



#### 2- La propagation:

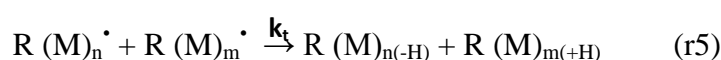
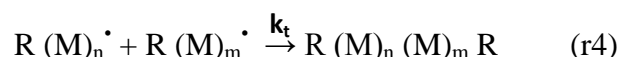
Cette étape est constituée d'additions successives d'unités monomères sur le premier radical RM• a fin d'obtenir un macroradical en croissance (r3).



### 3- La terminaison:[34-35-36]

La dernière étape consiste à terminer la polymérisation, en fonction des conditions expérimentales, par une réaction soit mono, soit bimoléculaire.

La terminaison bimoléculaire s'effectue au travers de la recombinaison de deux chaînes polymères en croissance. Cette réaction est d'autant plus favorable que la taille des radicaux présente soit peu d'encombrement stérique (r4) soit une possibilité de dismutation (r5).



La terminaison monomoléculaire peut avoir lieu quand le milieu réactionnel devient très visqueux ou rigide. De ce fait, la diffusion du monomère restant vers les centres réactifs de la polymérisation n'est plus possible. Ainsi, les chaînes polymères en croissance sont emprisonnées dans le réseau polymère et la polymérisation est alors arrêtée (dans ce cas, la conversion finale du monomère est toujours inférieure à 100%).

#### I.7.2- Les systèmes photoamorces conventionnels:

Les espèces capables d'amorcer une polymérisation radicalaire par voie photochimique peuvent être classées en deux grandes familles :

##### Les photoamorces de type I :

Cette classe de photoamorces comprend des composés aromatiques carbonylés qui subissent une coupure homolytique d'une liaison  $\sigma$  lorsqu'ils sont exposés au rayonnement UV [37]. Les photoamorces les plus efficaces appartenant à cette classe sont les aromatiques substitués.

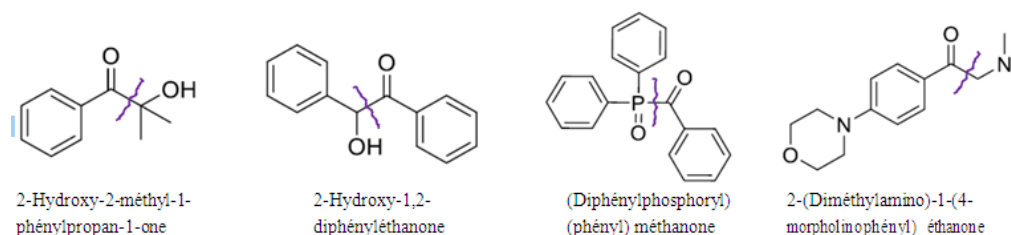
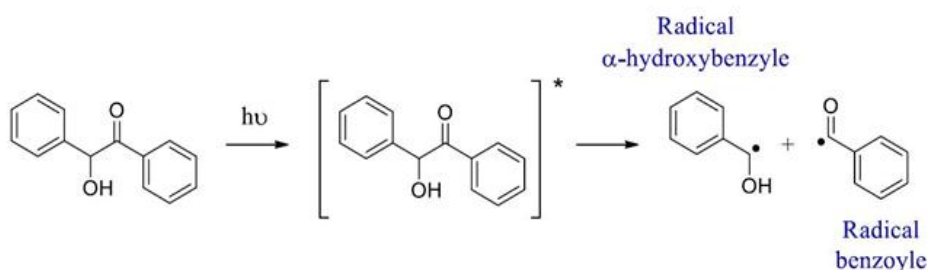


Figure [I.14]: Quelques exemples de photoamorces radicalaires de type I.

## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

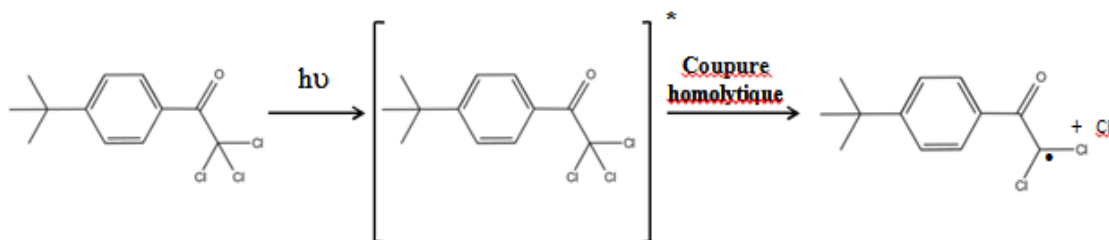
La formation de radicaux est obtenue à partir de l'état excité de la molécule photosensible soit:

- Par coupure de la liaison en position  $\alpha$  par rapport au groupement carbonyle (exemple de la décomposition de la benzoïne (figure I. 15):



**Figure [I.15]: Formation des radicaux amorceurs à partir d'un photoamorceur de Type I (coupure en  $\alpha$ ).**

- Par la coupure en position  $\beta$  du groupement carbonyle (exemple de la décomposition du 2, 2,2- trichloro-4-tert-butyl acétophénone (figureI.16).

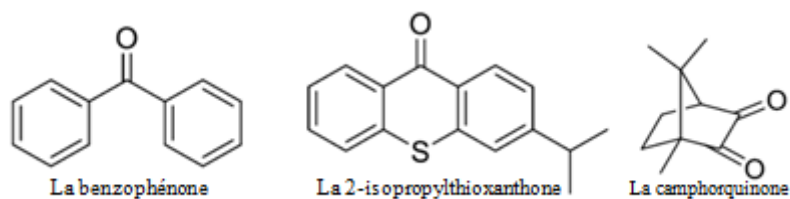


**Figure[ I.16]: Formation des radicaux amorceurs à partir d'un photoamorceur de Type I (coupure en  $\beta$ ).**

### - Les photoamorceurs de type II [35, 38] :

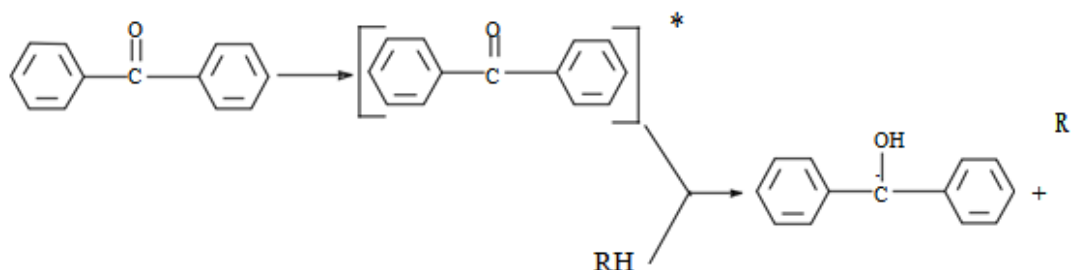
Contrairement aux photoamorceurs de Type I, les photoamorceurs de Type II réagissent en deux étapes successives après une excitation lumineuse. C'est une réaction d'amorçage bimoléculaire car elle nécessite la présence d'un donneur d'hydrogène (DH) en plus du photoamorceur.

Certaines cétones aromatiques comme la benzophénone (absorption vers 230-340 nm) ou les dérivés de thioxanthone (absorption vers 330-400 nm) sont connues comme photoamorceurs de type II dans l'UV. Figure [I.17].



**Figure [I.17]: Exemples de photoamorceurs radicalaires de type II.**

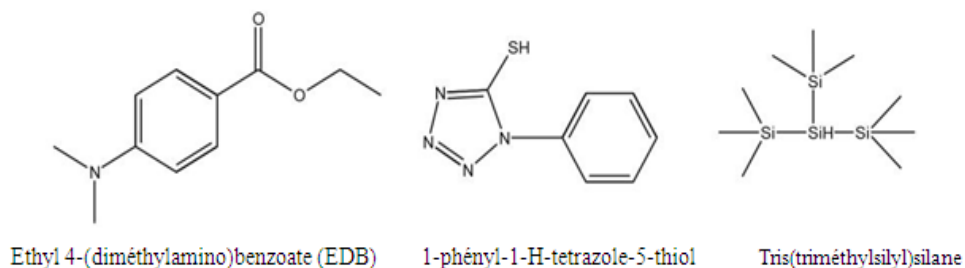
Ces composés génèrent des radicaux amorceurs par un processus bimoléculaire de transfert d'hydrogène ou d'électron et de proton. Par exemple, les cétones aromatiques, telle que la benzophénone, ne subissent pas de fragmentation lorsqu'elles sont excitées par irradiation UV, mais se dégradent par arrachement d'hydrogène d'une molécule donneur d'hydrogène avec formation d'un radical cétyle et du radical alkyle du donneur d'hydrogène (figure [I.18]).



**Figure [I.18]: décomposition photochimique de la benzophénone.**

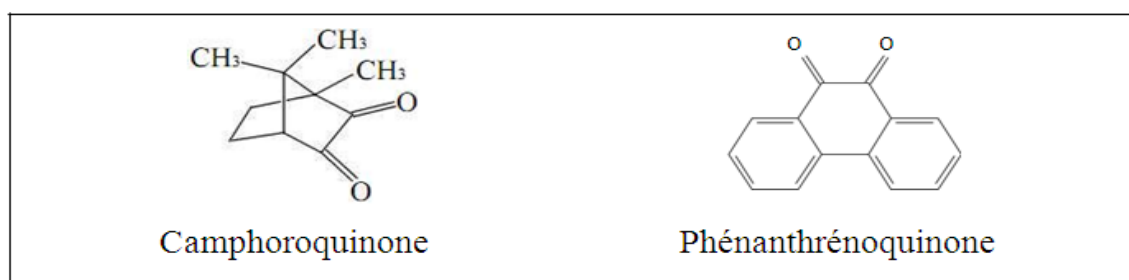
Les radicaux sont formés suite à l'arrachement d'hydrogène par le photoamorceur à l'état excité sur le donneur (DH) tel qu'un éther ou un alcool. Dans d'autres cas, les radicaux sont produits par un transfert d'électron suivi d'un transfert de proton entre le donneur d'hydrogène et le photoamorceur à l'état excité  $PA^*$  comme dans le cas d'une amine (AH) ou d'un thiol [35].

Parmi les donneurs d'hydrogène les plus utilisés, on peut citer les composés porteurs d'hydrogène en d'un atome d'oxygène (les éthers aliphatiques), d'un azote (les amines aliphatiques ou aromatiques tertiaires), d'un soufre (les thioéthers) ou encore les thiols (S-H) [39] (Figure [I.19]).



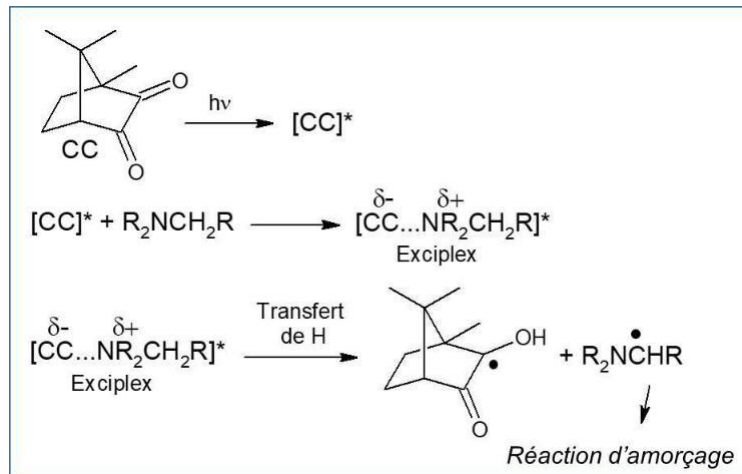
**Figure [I.19]:Exemples de donneurs d'hydrogène (co-amorceurs).**

Un autre exemple de photoamorceur de Type II : la camphorquinone (CQ) et la phénanthrenoquinone(PQ), qui sont utilisées essentiellement dans le domaine de la dentisterie et présente une absorption dans la gamme des longueurs d'onde du visible (essentiellement entre 400-500nm) ; (figure [I.20])



**Figure [I.20]:Photoamorceurs radicalaires qui absorbent dans le Visible.[40-41].**

Dans ces composites dentaires pour une production efficace des radicaux le photo-amorceur est utilisé en association avec un Co-amorceur souvent une amine tertiaire comme le 2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate. Les radicaux amorceurs (un radical cétyle et un second radical) sont alors produits par transfert d'hydrogène entre l'espèce excitée et un donneur comme le montre dans le cas de la camphorquinone en présence d'une amine tertiaire. Parmi les donneurs les plus réactifs figurent, en effet, les amines aliphatiques tertiaires (hydrogène en  $\alpha$  de l'azote) [40, 41], (Figure I.21).



**Figure [I.21]: Formation de radicaux libres assistée par un donneur d'hydrogène dans le système camphorquinone-amine tertiaire.[40-41].**

### I.7.3-Degré de polymérisation:

Le degré de polymérisation (conversion) est le pourcentage de doubles liaisons C=C des monomères (méthacrylate) qui se convertit en simple liaison C-C lors de la réaction de polymérisation. La conversion n'est jamais totale (100%) et varie généralement de 50 à 60% pour les résines composites dentaires [42].

Le taux de conversion dépend de plusieurs paramètres:

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

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

### I.7.4. Lampes utilisées en odontologie:

A ce jour, la photopolymérisation des résines composites peut s'effectuer avec quatre types de lampes : les lasers, les lampes à arc plasma (ou lampes au xénon), les lampes halogènes et les lampes à diodes électroluminescentes [43,44].

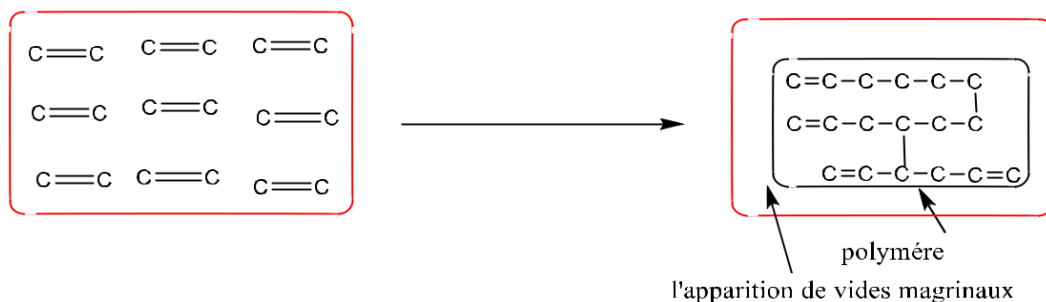
Le tableau I.4 résume les avantages et inconvénients de chaque lampe de photopolymérisation.

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

Lampe	Avantages	Inconvénient
Halogènes	-coût	-Durée de vie limitée (50 à100h). -spectre large nécessitant l'utilisation de filtres. -température. -Bruit du ventilateur
LED	-Durée de vie presque il limitée. -Performances stables dans le temps. -Alimentation basse tension (6 ou 12V). -Faibleexotherme. -Rechargeable à l'infini -Coût(?).	-Faible puissance d'émission. -Spectreétroite. (ne concerne pas tous les composites). -Faibleexothermie
Laser	-Tempe De polymérisation pluscourt.	-Poids. -Encombrement. -Protection des yeux. -Bruit (refroidissement). -Cout.
Plasma	-Temps De polymérisation pluscourt.	-Spectrecontinunécessitant l'utilisation de filtres. -Echauffement des tissus. -Cout.

### I.8-La contraction volumique:

La contraction volumique des composites dentaires, durant le processus, de photopolymérisation reste l'un des inconvénients majeurs de ces matériaux de restauration. Cette contraction provoque des tensions internes au niveau des contours de la cavité dentaire avec altération de l'adhésion composite-dent, ce qui entraîne l'apparition de vides marginaux et des caries secondaires, engendrant un échec clinique de la restauration dentaire [45,46]; figure [I.22].



**Figure [I.22]: Représentation schématique d'une contraction volumique.[45-46]**

## **Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires**

---

En effet, cette contraction est une conséquence de la conversion des doubles liaisons en des liaisons covalentes simples durant la photopolymérisation, avec une variation du volume libre au sein du réseau macromoléculaire formé. De ce fait, l'amplitude de la contraction varie directement avec la fraction volumique de la résine [47,48].

## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

---

### **Conclusion:**

Les composites ont suivi de très nombreuses améliorations au cours de ces dernières années. Les défauts majeure ont été largement corrigés : l'usure est devenue proche de celle de l'émail, la rétraction de prise est ramenée à 1,5 %, ces composites offrent des propriétés esthétiques nettement supérieures, une bonne biocompatibilité, de bonnes propriétés physico-chimiques et une mise en œuvre relativement aisée. Cependant, les échecs cliniques restent élevés.[49]

Pour ce faire, l'étude des composites dentaires repose toujours sur la connaissance de leur comportement biologique, cinétique, chimique .....etc. C'est pourquoi nous avons choisi aujourd'hui d'étudier le comportement biologique de certains composites élaborés.

## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

---

### Références:

- [1] M. Fuzzi, G. Rappelli. Survival rate of ceramic inlays. *J Dent* 1998;26: 623-6.
- [2] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Dent.html>, jun 2020
- [3] Rouby M., Etude de système d'amorçage photochimique appliqué aux résines dentaires, Thèse de doctorat, USTL Montpellier, 1988.
- [4] H.MERIEM H.MOUFIDA, Etude cinétique de photopolymérisation de formulation dentaire 26/09/2013.
- [5] [dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01160852/](http://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01160852/) submitted on 8 jun 2015
- [6] L. Yuming, *JADA* 129, P. 494-503 (1998).
- [7] Guyonnet JJ, Esclassan R, Gregoire G. Electro galvanisme buccal. *Encycl Méd Chir* (Elsevier, Paris), Médecine buccale, 28225 P-10., 2009 ; 10 p.
- [8] S. Jhanbakht, F. Livarjdani, A. Jaeger le risque mercuriel dans les cabinets dentaires document pour médecin du travail N° 3, (2003).
- [9] A. Traoré, Mémoire de la maîtrise des sciences biologiques et médicales, Université Bordeaux 2 : Evaluation de l'exposition au mercure et des risques dus aux amalgames dentaires, (2006).
- [10] g. Raihana, I. Samah, étude de la contraction volumique lors de la photopolymérisation de composition dentaire. 05/11/2014.
- [11] J. COLAT-PARROS, F. JORDANA, PH. CHOSSAT. les ciments dentaires cours.pdf, 2010/2011
- [12] F. Lutz., R.W Philips., J.F Roulet. et T. Imfeld. Komposit - Klassifikation und Wertung. *Schweiz Mschr Zahnheilk*, 93, pp. 914-29. (1983)
- [13] Willems G., Lambrecht P., Braem M., Celis J.P. et Van Herle G  
A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dental Materials*, 8, pp. 310-19. . (1992)
- [14] Dietschi D. et Spreafico R. Restaurations esthétiques collées : Composites et céramique dans les traitements esthétiques des dents postérieures. *Quintessence International*, Paris. 215 p. (1997)
- [15] Willems G., Lambrecht P., Braem M. et Van Herle G Three-year follow-up of five posterior composite: in vivo wear. *Journal of Dentistry*, 21, pp. 74-78. . (1993)
- [16] Moszner N. Nanotechnology for dental composites. *International Journal of Nanotechnology*, 1, pp. 130-56. (2004)
- [17] VREVEN (J.) et al. - EMC (Elsevier SAS, Paris), *Odontologie*, 23-065-E-10, 2005.
- [18] FERRACANE (J.L.) - *Dental Materials*, 29, p. 51-58 (2013).

## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

---

- [19] C. Davidson. Les matériaux de Domain seront-ils intelligents? Les cahiers de lead. 11(2001).
- [20] Peutzfeld A. Resin composites in Dentistry: the monomer systems. European Journal of Oral Sciences, 105, pp. 97-106. (1997)
- [21] Rawls H.R. "Dental Polymers". dans Phillips' science of dental materials K.J. Anusavice, editor, Saint-Louis. pp. 143-69. (2003)
- [22] Anseth K.S., Kline L.M., Walker T.A., Anderson K.J. et Bowman C.N. Reaction kinetics and volume relaxation during polymerization of multiethylene glycol methacrylates. Macromolecules, 28, pp. 2491-99. (1995)
- [23] Bowen R.L. Dental filling material comprising vinyl-silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl methacrylate. Patent n° 3.066.112, . (1962).
- [24] Peutzfeld A., Resin composites in dentistry ; the monomer systems .Eur .J .Oral. Sci ; 105, 97 – 116, 1997.
- [25] Craig R.G. Chemistry, composition and properties of composite resins. Dental Clinics of North America, 25, pp. 219-39. (1981)
- [26] Geutens W. Biocompatibility of resin-modified filling materials. Critical review in oral biology and medicine, 11, pp. 333-55. (2000)
- [27] S. Bayou , synthèse de monomères acrylates application dans les résines dentaires , thèse magister , pp 55, N° 02/2002 M/CH
- [28] Ilie N, Hickel R – Resin composite restorative materials. Aust Dent J , ; 56 Suppl 1:59-66. 2011
- [29] Hervas-Garcia A, Martinez-Lozano MA, Cabanes-Vila J, Barjau-Escribano A, Fos-Galve P Composite resins : A review of the materials and clinical indications. Med Oral Patol Oral Cir Bucal, ; 11:11:E215-20 , 2006
- [30] Bowen R.L. et Reed L.A. Semiporous reinforcing fillers for composite resins: II. Heat treatments and etching characteristics. Journal of Dental Research, 55, pp. 748-56. (1976)
- [31] Ehrnford L. A method for reinforcing dental composite restorative materials. Odontol Revy, 27, pp. 51-54. (1976)
- [32] K. Söderholm . Degradation of glass filler in experimental composites. Journal of Dental Research, 60, pp. 1867-75. (1981)
- [33] Vers une chimie plus douce: de nouveaux systèmes photoamorceurs hautes performances pour la polymérisation radicalaire, cationique et anionique dans des conditions plus respectueuses de l'environnement. 20 Septembre 2017

## Chapitre I: Synthèse bibliographique des biomatériaux dentaires

---

- [34] J.P. Fouassier, J. Lalevée. Photosensitive systems in Photoinitiators for Polymer Synthesis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 103. 2012
- [35] J.P. Fouassier. Photoinitiation Photopolymerization and Photocuring, Hanser Publishers, Munich, New York, 1995.
- [36] S. Telitel. Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 2015.
- [37] Fouassier J.P., Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring. Hanser Publisher, New-York, 1995
- [38] J.P. Fouassier. Radiation curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods, Eds., J.P.Fouassier, J.F. Rabek, Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, 1, 49, 1993
- [39] D.J. Lougnot. Techniques d'utilisation des photons, Eds., J.C. André, A.B. Vannes, Collection Electra, Dopee Diffusion, Paris, 245. 1992
- [40] M Lechkov. S.Prandzheva. Dental polymer composite, Chapter in : Encyclopedia of Polymer Composites: Properties, Performance and Applications. Nova Science Publishers, Inc. NY 11788 USA, p. 593-619 (2010).
- [41] VAIDYANATHAN (T.K.) et al. - Dental Materials, 33, p. 1-11 (2017).
- [42] A. Raskin, Les résines composites. Société Francophone de Biomateriaux Dentaires, (2009-2010).
- [43] Hofman N., Hugo B., Schubert K., Klaiber B., Comparison between a plasma arc light Source and conventional halogen curing units regarding flexural strength, modulus, and Hardness of photoactivated resin composites. Clin. Oral. Investig. 4, 3: 140-7, 2000.
- [44] Stahl F., Ashworth S.H., Jandt K.D., Mills R.W., Light-emitting (LED) diode polymerisation of dental composites: flexural properties and polymerisation potential, Biomat. 21: 1379-85, 2000.
- [45] Bausch J. R., K. de Lange, C.L. Davidson, A. Peters, A. J. de Gee, Clinical signification of polymerization shrinkage of composite resins, J. Prost. Dent., 48: 59-67, 1982.
- [46] Atai M., Watts D.C., A new kinetic model for the photopolymerisation shrinkage-strain of dental composites and resins, Dent. Mat., 1-7, 2006.
- [47] Vanhoven B.A.M., A.J. De Gee, A. Werner, C.L. Davidson, Polymerization contraction and conversion of light curing BisGMA- based methacrylate resins, Biomat. 14, 11, 1993.
- [48] Cattani-Lorente M., Godin Ch., Bouillaguet S., Meyer J.M., Linear polymerization shrinkage of new restorative composite resins, Eur. Cells Mat., 5, 1: 40-41, 2003.
- [49]. J. Vreven, A. Raskin, J. Sabbagh, G. Vermeersch, G. Leloup ; Résines composites; SAS. 2005.

**Chapitre II:**  
**Le Comportement d'un**  
**composite dentaire dans**  
**le milieu buccal.**

### **II .1-Introduction:**

Le milieu buccal a des effets mécaniques et électrochimiques néfastes .En effet ces effets peuvent aller de la simple altération superficielle des biomatériaux à la rupture finale, en passant par la déformation irréversible, invisible et d'autant plus perfide.

Le comportement en milieu buccal des composites dentaires repose sur un mécanisme à double sens : les effets du biomatériau sur le milieu (biocompatibilité) mais également les effets du milieu sur le biomatériau (biodégradation). L'environnement buccal est particulièrement favorable à la corrosion. Celle-ci est principalement de type électrochimique et la salive joue le rôle d'électrolyte. Les variations de température (repas chauds, froids), de pH, et de composition participent à ce phénomène.

Dans ce chapitre, nous étudierons le milieu buccal et ses composants (la salive, les bactéries), leur acidité (pH), et comment ces derniers affectent les composés dentaires.

### **II .2- Le milieu buccal:**

La cavité buccal est ouverte, et sur l'extérieur et sur notre organisme via le tube digestif et l'appareil respiratoire. Ce milieu buccal conditionne la physiologie orale ; il est composé d'éléments propres et de constituants inconstants tous éphémères (les sécrétions exocrines salivaires, le fluide gingival, la flore, les gaz, il constitue le premier rempart contre les agressions auxquelles il est exposé.(microbienne ou physiques) [1].

Des phénomènes de dégradation prennent cours particulièrement lorsque des appareils orthodontiques sont placés dans cet environnement électrolytique hostile fourni par la cavité buccale. Des facteurs tels que la température, la qualité et la quantité de salive, la plaque bactérienne, le pH, les protéines, les propriétés physiques et chimiques de la nourriture solide/liquide et les conditions orales peuvent influencer les processus de dégradation.

### **II .3-Dégradation des matériaux dentaires dans le milieu buccal:**

La biodégradation est définie comme la dégradation des caractéristiques d'un biomatériau créée par l'environnement biologique dans lequel il fonctionne. L'origine de la dégradation peut être d'ordre électrochimique (corrosion) ou d'ordre biologique, par attaque microbienne, principalement (biocorrosion ou corrosion bactérienne). Le biomatériau ne peut plus remplir sa fonction correctement et il peut devenir dangereux (libération de produits de dégradation) [2].

La perte de la matière des matériaux dentaires se produit par microlabourage, microcoupure, microfissuration et microfatigue [3]. Cependant, pour différents matériaux, la dégradation peut être due à un ou plusieurs mécanismes, telles que la fatigue, L'usure et la corrosion [4]. N'importe lequel de ces mécanismes peut fonctionner seul ou en combinaison avec les constitutions du milieu buccal.

### II.4 -Formes de dégradation :

On distingue plusieurs formes de dégradation :

#### II.4.1-La Fatigue :

La fatigue est un processus (succession de mécanismes) qui sous l'action de contraintes ou déformations cycliques, répétées ou alternées modifie les propriétés locales d'un matériau et peut entraîner la formation de fissures et éventuellement la rupture de la pièce. La fatigue laisse des marques caractéristiques sur la surface rompue [5].

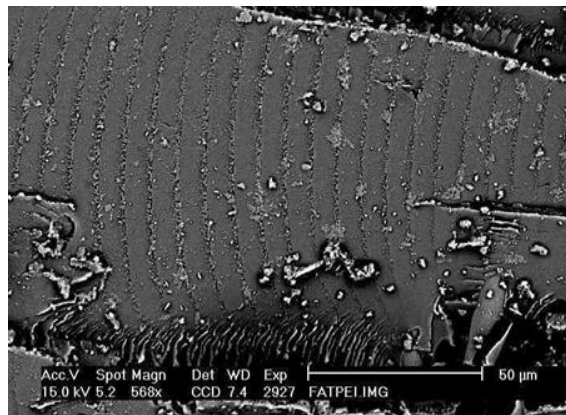


Figure [II.1]:Vue au microscope d'une rupture par fatigue sur un polymère.

#### II.4.1.1-Essais de fatigue :

Il existe plusieurs types d'essais de fatigue. Certains essais utilisent de petites éprouvettes et se déroulent en laboratoire pour déterminer les caractéristiques de fatigue de divers matériaux.

On distingue alors:

- Les essais de durée de vie en fatigue qui mesurent essentiellement le nombre de cycles pour amorcer une fissure de fatigue.
- Les essais de propagation de fissure qui mesurent la vitesse de propagation de la fissure (en termes de variation de longueur par cycle) en fonction de la sévérité de la charge appliquée [5].

### II.4.1.2-Facteurs influant sur la durée de vie en fatigue :

La fatigue est un phénomène très complexe qui dépend de nombreux paramètres. Pour en tenir compte on introduit des facteurs de correction. Ces paramètres sont :

- Concentration de contraintes.
- Effet d'échelle : Plus les dimensions d'une pièce croissent, plus sa résistance à la fatigue diminue.
- Etat de surface et Contraintes résiduelles.
- Environnement : Il apparaît des phénomènes comme le fluage ou la corrosion
- Défauts métallurgiques.
- Taille des grains : Les structures à grains fins présentent une meilleure tenue en fatigue que les structures à gros grains.
- Traitement thermique : Suivant que le traitement thermique provoque un adoucissement ou un durcissement du matériau, la tenue en fatigue sera diminuée ou augmentée [5].

### II.4.2- La corrosion :

Les restaurations directes en composite sont de plus en plus utilisées également pour restaurer les dents postérieures en raison leur faible coût et leur besoin moindre d'enlever la substance dentaire saine par rapport à des restaurations indirectes, ainsi qu'à leur performance clinique acceptable [6].

La dégradation des composites dentaires peut entraîner une détérioration de la matrice et/ou du matériau de remplissage, en raison les charges mécaniques et/ou environnementales, le décollement inter facial, la microfissuration et/ou le remplissage fracture des particules. Une application continue de charges mécaniques et environnementales finit par conduit à une dégradation progressive et à l'amorçage et à la croissance de fissures, ce qui entraîne de l'échec des restaurations dentaires [6,7].

Les polymères utilisés dans les résines composites sont susceptibles d'absorber des solvants, notamment l'eau, et la perte de composants solubles. La molécule de solvant force les chaînes de polymères à l'écart, ce qui provoque un gonflement. Lorsque la force de la liaison diminue, le polymère devient plus mou, la température de transition vitreuse est réduite et la résistance peut être abaissée. Sorption de l'eau est un facteur qui contribue à la décoloration des restaurations et à la dégradation hydrolytique de l'interface résine-charge. Le deuxième processus de dégradation de base de la matrice polymère implique la scission ou la rupture

des liens covalents. La scission de la chaîne polymère réduira le poids moléculaire du polymère, ce qui entraîne une perte importante de propriétés.

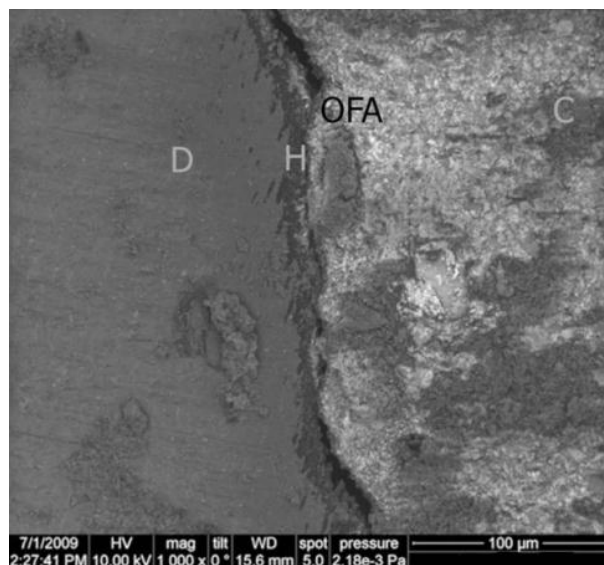
Tous ces processus de dégradation peuvent conduire à la nucléation et à la croissance de microfissures. Sur temps, le lessivage des composants solubles, le gonflement et la dégradation de matrice polymère dans le composite dentaire, et hydrolyse des interfaces silane de la matrice de charge contre la corrosion entraînent une diminution des propriétés mécaniques. En ce qui concerne la ténacité à la rupture, l'eau semble diminuer la limite d'élasticité, libérer la contrainte interne accumulée pendant le polymère ôte de la fissuration, et augmente la zone plastique en amont de la fissure, ce qui provoque l'augmentation dans la résistance à la fracture observée. D'autres théories quant à la cause de la dégradation de la comprennent la formation de microfissures par des cycles répétés de sorption/désorption, conduisant à une dégradation hydrolytique du polymère [7]. L'importance de l'absorption d'eau dépend sur la formulation du monomère et une diminution prometteuse de l'absorption d'eau sont observés pour les systèmes à base de silane déjà utilisés par les praticiens comme alternative de remplissage aux composites à base de Diméthacrylate. Mais comme les nouvelles formulations de composites sont conçues pour être auto-adhésives, ils seront très probablement encore plus hydrophiles que les résines actuelles [6-8].

La biotribocorrosion est un processus de dégradation des matériaux dû à l'effet combiné de la corrosion et l'usure. Trop peu d'attention a été accordée à la dégradation corrosive des composites à base de résine dans la littérature dentaire jusqu'à présent. La plupart des recherches ont porté sur les implications cliniques de l'usure corrosive dans le phénomène d'usure globale des dents et des matériaux de restauration [9,10]. Usure des dents et des matériaux de restauration est le résultat de différents processus complexes qui dépendent principalement sur la nature abrasive des aliments, les propriétés du matériau antagoniste, l'épaisseur et la dureté de l'émail, le comportement de mastication ainsi que les habitudes para fonctionnelles, et les forces neuromusculaires. Différents phénomènes d'usure peuvent se produire dans la cavité buccale. Un site La synthèse des types d'usure, regroupés sous le terme de biotribocorrosion

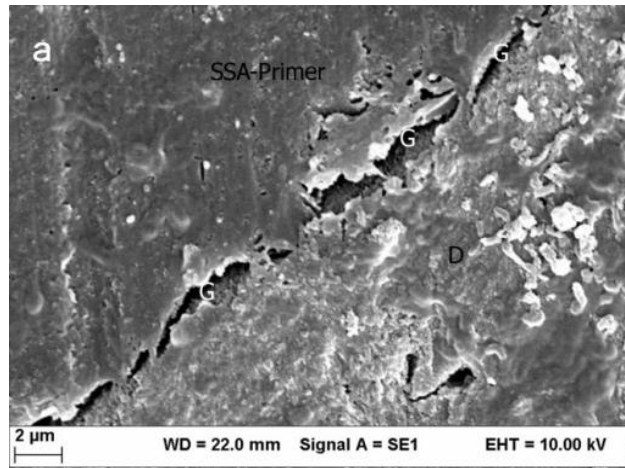
Des améliorations des propriétés des composites de résine dentaire sont constamment recherchées. Donnée que les caries et les fractures secondaires sont les deux principales raisons invoquées pour le remplacement d'une prothèse dentaire composites, il est justifié de continuer à chercher des améliorations en matière de résistance à l'usure, ainsi que le

rétrécissement et le stress qui l'accompagne. Le stress de rétraction est souvent considéré comme le plus important.

Le problème des restaurations actuelles et l'un des principaux facteurs d'échec prématuré dans les restaurations en composite, car il est capable de déformer les structures dentaires et de provoquer des micro-fissures et défaillance de l'adhésif [11]. Ce processus est en outre facilité par les vides introduits au cours de le traitement des matériaux, les interfaces imparfaites et les contraintes résiduelles, ce qui rend la résistance à la fissuration l'initiation et la croissance : une considération importante pour une évaluation fiable de la restauration dentaire tions. Les écarts entre la dentine et le système adhésif ne pouvaient pas être attribués également à la contrainte de retrait qui accompagne le processus de polymérisation, mais à la moindre efficacité du mécanisme d'auto-gravure de l'adhésion [11] (figure II.2 et II.3).



**Figure [II.2]: Images FE-SEM d'une restauration sectionnée 1000X. Interface restauration/dentine du fond de la cavité du diméthacrylate composite à base de résine de thacrilate. D-dentine, C-composite, OFA-adhésif OptiBond FL, couche H-Hybride, G-gap [12,13].**



**Figure [II.3]:** Images FE-SEM d'une restauration sectionnée 1000X. Interface restauration/dentine du fond de la Cavite en composite à base de résine de diméthacrylate. D-dentine, composite C, adhésif OFA OptiBond FL, couche H-Hybride, espace G [12-13].

### II.4.3- L'usure

Ces dernières années, on a constaté une préférence pour les couleurs de dents composites en résine sur des amalgames dentaires métalliques pour la restauration dents postérieures.[14-15] L'une de leurs limites est toutefois leur résistance insuffisante à l'usure [16-17].

L'usure est un ensemble complexe de phénomènes difficiles à interpréter, de type érosion d'une surface solide sous l'action d'un autre solide, amenant une émission de débris avec perte de masse, de cote, de forme et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des surfaces. L'usure peut être due aux processus d'éraillure (usure d'adhérence), d'abrasion, de corrosion. Les facteurs à prendre en compte pour évaluer le phénomène d'usure sont:

- La nature des surfaces en contact,
- Les effets dus à la pression des surfaces l'une contre l'autre,
- Les effets de la lubrification,
- La résistance à l'usure des différentes combinaisons de matériaux [18].

On distingue deux catégories principales d'usure :

- L'usure due aux impacts et aux fluides,
- L'usure due au frottement entre corps solides, ce qui est le cas lors de la coupe fil de ligature à l'aide d'une pince coupante.

Le frottement entre les corps solides dissipe de l'énergie et use les surfaces en contact. L'étude de ces phénomènes appartient au domaine de la tribologie : il s'agit de l'étude des

aspects scientifiques et technologiques liés au frottement, à la lubrification et à l'usure des matériaux [19].

### II.5-Les facteurs qui influencent en milieu buccal sur les matériaux dentaires:

#### II.5.1-La salive:

La salive est un liquide incolore, insipide et légèrement alcalin [20], qui est continuellement sécrétée, (0,7 à 1 L par jour). Cette sécrétion salivaire est régulée par l'activité des nerfs sympathiques et parasympathiques. Elle est composée à 99 % d'eau. Le 1 % restant est représenté par des constituants organiques tel que les protéines et inorganiques tel que les ions sodium, potassium, calcium, hydrogène ( $H^+$ ), chlorures ... [21]. Le pH de la salive compris entre (6,75 et 7,25).

Le tableau (II.1) regroupe la composition de salive naturelle.

**Tableau (II.1): composition de salive naturelle [22].**

Composition	Ca <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	CO (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HS <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	CN <sup>-</sup>	Prot	Ph
salive naturelle	2	10	3.3	20	20	25	0.07	2	4	0.001	2.7	-

#### II.5.2-Les enzymes salivaires [20] :

Elles sont nombreuses et ont un rôle important dans le milieu buccal.

On retrouve l'alpha amylase ou ptyaline, des peroxydases dont le lysozyme, et bien d'autres enzymes tel que les galactosidases, les lactoperoxydases .....

Il existe d'autres facteurs qui influencent en milieu buccal sur les matériaux dentaires tel que le pH-mètre, la température.

### II.6- Influence du milieu buccal sur les matériaux dentaires :

La force mordante moyenne d'une personne avec une dentition naturelle est d'environ 77 kg dans la partie postérieure de la bouche. Il représente environ 0,193 GPa sur une seule cuspide de la dent molaire. De même que la température dans la bouche fluctue rapidement. Quand boisson d'un café immédiatement après la crème glacée, changement de température est aussi grande que 65°C et le pH change aussi largement dans la bouche [23].

Beaucoup d'études ont examiné les caractéristiques en vitro de corrosion de différents alliages commerciaux ou expérimentaux, dont certains ont étudié en même temps la corrosion électrochimique et le relargage [24].

### II.6.1- Influence de la salive :

La salive a très tôt été étudiée en tant que facteur pouvant influencer la minéralisation de l'émail par sa composition et les flux qu'elle génère. La cavité buccale est donc protégée de la carie dentaire par des constituants d'origine salivaire, soit organiques, soit inorganiques. Cependant, la nature instable de la salive normale le rend insatisfaisant pour des études *in vitro* normalisées et la salive artificielle est fréquemment employée [25].

La salive d'une manière générale, est capable d'influencer le comportement de la corrosion, les molécules organiques peuvent se lier aux ions libérés par la corrosion, entraînant un déplacement de l'équilibre.

### II.6.2-Influence de pH

Elle joue un rôle plus important que le pH salivaire lui-même. Bien qu'elle possède des systèmes d'équilibre servant de « tampons » (les carbonates neutralisent les acides de l'alimentation) la fermentation à ce niveau dans les zones de rétention alimentaire, à salive stagnante, modifiera localement le pH. A ce niveau la salive est plus acide et rend plus important les courants galvaniques [26-28].

Les matériaux composites dentaires constituent un groupe important de matériaux dans la dentisterie restauratrice moderne [29]. La longévité clinique acceptable des matériaux composites a été démontrée, bien que problèmes dus à des fractures, à une rugosité de surface accrue et des micro-fuites ont été signalées [30]. Les défaillances dues à la détérioration des propriétés mécaniques et à l'usure peuvent être expliquées par l'influence de l'humidité de l'environnement oral sur les matériaux composites et de liaison, ce qui entraîne une dégradation et l'érosion [31,32].

L'humidité dans l'environnement buccal peut provoquer la dégradation et l'érosion des matériaux en résine composite en raison d'hydrolyse ou hydrolyse enzymatique [33].

Bien que les propriétés physiques et mécaniques des résines composites sont des indicateurs qui permettent de prédire le comportement des restaurations en composite, d'autres aspects, tels que le matériau biodégradation, doit être prise en compte dans l'exécution de ce type de procédure de réparation. Le point critique les conditions de l'environnement oral, c'est-à-dire les changements de pH et l'humidité, peut augmenter la biodégradation des composites de résine au fil du temps [34].

Ce phénomène est un processus complexe qui peut conduire le matrice polymère composite à s'effondrer, provoquant plusieurs problèmes tels que le décollement de la matrice de polymère de charge [35], les monomères résiduels [36], ainsi que l'usure et l'érosion causées par les aliments, la mastication et l'activité bactérienne [37]. Ce processus peut se détériorer les propriétés mécaniques du matériau [31], et réduire la vie clinique des restaurations en résine composite. En outre, la désintégration de la surface des résines composites peut accroître l'usure et la rétention de la plaque, ce qui diminue la longévité de la restauration [38], et augmentant potentiellement le risque de caries.

Certains médicaments, considérés comme acides en raison de leur faible pH et acidité élevée, peuvent agir comme des agents extrinsèques d'érosion dentaire, surtout si elle est consommée fréquemment [39].

### **II.6.3-Influence des bactéries [2]:**

La corrosion microbienne a été remarquée depuis des années dans l'industrie. En effet, les microorganismes affectent la corrosion des métaux et des alliages immergés dans un environnement aqueux. Sous des conditions similaires, les effets des bactéries dans l'environnement oral sur la corrosion des matériaux métalliques dentaires restent inconnus.

La corrosion microbienne se présente lorsque les déchets acides produits par les bactéries corrodent les surfaces métalliques. Li et al, pointent la corrosion microbienne comme l'une des formes les plus corrosives des alliages dentaires. La production de métabolites, dont des acides organiques et inorganiques, affectent le pH de la surface ou de l'interface métallique, créent un milieu chimiquement favorable au développement de la corrosion.

### **II.6.4-Influence de la variation de la température:**

La température variée largement en raison de l'ingestion de la nourriture et de la boisson chaudes ou froides. En outre, les différents secteurs de la cavité buccale ont montré la température différente. Néanmoins, elle peut être raisonnablement rapprochée dans les cadres expérimentaux entre 35°C et 37°C si nous considérons la température environnementale en tant que 25°C [40].

Généralement l'application de vieillissement artificiel des spécimens d'essai in vitro est basé sur la fluctuation thermique cyclique qui a lieu à 5 °C à 55 °C et est répété pendant 6000 fois de simuler les conditions orales [41].

### **II.6.5- Influence des forces masticatoires [42]:**

La mastication représente une sollicitation mécanique importante entraînant une usure du matériau. La multiplicité de ces sollicitations dans le temps peut provoquer des micro-dégradations ou des ruptures par fatigue.

Différentes machines ont été mises au point pour tester cette influence, le but étant de simuler au mieux la mastication en conditions de pression, de température et de contexte salivaire afin de rendre les résultats les plus extrapolables possibles.

### **II.7-Dégradation des composites dentaires:**

L'ajout des particules inorganiques dures à une matrice de résine molle devrait augmenter la résistance globale du matériel à l'abrasion. Un facteur important est la dimension des particules. Dans la gamme des composites courants, la plus petite dimension des particules est souhaitable. Les essais d'usure in vitro ont indiqué que les composites ayant les plus petites particules sphériques ont montré une résistance à l'usure sensiblement plus élevée comparée à ceux ayant les plus grosses particules. A côté de l'addition des particules de chargement à la matrice du composite, les interactions entre la matrice et les charges semblent avoir le grand effet sur augmentation de la résistance. Apparemment, la capacité pour qu'une résine composite résiste à l'action abrasive est une interaction des différents facteurs mécaniques.

Les études cliniques ont montré que les composites moins chargés (moins de 60% en volume) donnent une usure inacceptable, et qu'aucun rapport direct existe entre la teneur en particules et la résistance d'abrasion car la tribologie est multifonctionnelle et complexe [43].

A côté du type des particules et la fraction du volume de chargement, l'espacement inter particule et la distribution des charges influencent les propriétés physiques et le comportement à l'usure des composites dentaires.

La taille moyenne des particules et le volume de remplisseur ont été déterminés pour améliorer les propriétés de l'usure des composites dentaires. Les composites avec de plus petites particules de chargement et des fractions de volume élevées de remplissage ont été suggérés pour diminuer la dégradation [44].

### **Conclusion:**

L'objectif principal de ce chapitre été d'étude le comportement des matériaux dentaires dans le milieu buccal .Nous avons présenté les formes de dégradation des matériaux dentaires (la fatigue, la corrosion, l'usure) et les éléments provoquant la dégradation de ces matériaux dans la bouche.

Nous avons également discuté de l'influence du milieu buccale sur les matériaux dentaires en termes de salive, de température, de bactéries et de pH...

Parmi les matériaux dentaires, les résines acryliques et les résines composites sont une alternative acceptable pour beaucoup de remplacements et restaurations dentaires. Les améliorations des propriétés physiques et mécaniques ont permis aux biomatériaux de jouer un rôle plus important dans l'art dentaire.

### Références

- [1] [https://www.medespace.fr/Facultes\\_Medicales\\_Virtuelles/le-milieu-buccal](https://www.medespace.fr/Facultes_Medicales_Virtuelles/le-milieu-buccal)
- [2] L.Bahije, W.Rerhrhaye, N.Merzouk, F.Zaoui, Orthodontie 5, N° : 1, (2010).
- [3] S.D. Heintze, G. Zellweger, A. Cavalleri, J. Ferracane. Influence of the antagonist material on the wear of different composites using two different wear simulation methods. Dental Materials 22(2006), 166–175.
- [4] E.S Say, A Civelek, M.Ersoy. Wear and microhardness of different resin composite materials. OperativeDentistry 28(2003), 628-634.
- [5] S. Ghoggali, Mémoire de Magister, Université de Batna : Simulation du Comportement de la Fatigue des Matériaux Utilisés en Biomécanique .Application à un Implant Dentaire(2010).
- [6] Ferracane JL. Composite de résine - État de l'art. Dent Mater 2011;27(1):29-38
- [7] Drummond JL. Dégradation, fatigue et défaillance des matériaux composites dentaires en résine als. J Dent Res 2008;87(8):710-719
- [8] Sarrett DC. Les défis cliniques et la pertinence des essais de matériaux pour les restaurations en composite. Dent Mater 2005;21:9-20
- [9] Lambrechts, P., Debels, E., Van Landuyt, K., Peumans, M., Van Meerbeek, B., 2006.Comment simuler l'usure ? Aperçu des méthodes existantes. Dent. Mater. 22, 693–701.
- [10] Carallici RR, Gatin E, Matei E, Didilescu A, Nicola C, Patrascu I. Déviation de la cuspideet l'intégrité de l'interface adhésive des restaurations postérieures en composite à faible retrait. Acta StomatolCroat. 2010;44(3):142-51
- [11] Komine T, Tomic M, Gerds T, Strub JR, Influence des différents ciments résineux adhésifssur la résistance à la fracture des couronnes postérieures en céramique d'oxyde d'aluminium. J. Prosthet.Dent, 2004, 92, 359 - 364 .
- [12] Gatin E, Luculescu C, Birjega R, Ciobanu L, Patrascu I, Alumina versus zirconiacom-étude parative des influences thermiques lors de la fabrication de noyaux de céramique dentaireprocess, Part Scie Tech, 2013, 31 (2), 156 - 161 ;
- [13] Gatin E, Luculescu C, Iordache S, Patrascu I, Enquête morphologique complètepar la technique AFM appliquée aux céramiques dentaires sous traitement thermique, 2013,JOAM, 15 (9 - 10), 1136 - 1141.
- [14]. Ferracane JL. Tendances actuelles dans le domaine des composites dentaires. CritRev Oral. Biol Med 1995;6:302-318.
- [15] Willems G, Lambrechts P, Braem M, Vanherle G. Compositeau XXIe siècle. Quint Int 1993;24:641-658.
- [16] Roulet JF. Les problèmes liés à la substitution des résines compositesrésines pour amalgame : un rapport sur l'état des composites postérieurs. JDent 1988;16:101-113.
- [17] Swift EJ Jr Usure des résines composites dans les dents. JADA 1987;115:584-588.
- [18] Berradja A, Willems G, Celis JP. Tribologicalbehaviour of orthodontic archwires under dry and wet sliding conditions *in vitro*. II Wear patterns. AustOrthod J 2006;22:21–29.
- [19] O. George, Thèse de doctorat, Université Henri Poincare : Etude de la corrosion et de l'usure des pinces a couper les ligatures au cours de la stérilisation, (2011).

- [20] Comportement des matériaux cosmétiques céramiques et composites dans le milieu salivaire :étude expérimentale.Th. Chir. Dent. Nancy-1, 2000, n° 28 : 155f
- [21] Bradley RM. Salivary secretion. In : Getchell TV ed. Smell and taste in health and disease. New York : Raven Press, 1991.
- [22] R. Singh, B. N. Dahotre, J Mater Sci: Mater Med 18, P. 725–751, (2007).
- [23] D . Upadhyay, A . P .Manoj , R.S. Dubey , V.K. Srivastava,Materials Science and Engineering A 432,P.1–11,(2006).
- [24] R .Rafah. Al-Hity, Heinrich F. Kappert, StephaneyViennot, Francis Dalard, Brigitte Grosogeat, Dental Materials 23, P. 679–687,( 2007 ).
- [25] S. G. Duffó, S. B. Farina, Materials Chemistry and Physics115, P.235–238, (2009).
- [26] J. Brugirard. Etude du comportement électrochimique des métaux et alliages dentaires. Paris : Julien Prélat : 1974.
- [27] G. Burdairon. Abrégé des biomatériaux dentaires. Paris : Masson, 1990.
- [28] J-M. Cheylan, C. Archien. Biocompatibilité des métaux, alliages et céramiques dentaires. Réalités cliniques 2005; 16(2) :169-176.
- [29] Geurtzen W, Schoeler J. Une étude clinique rétrospective de 4 ans sur la classe I et II des obturations composites. Journal of Dentistry 1997;25:229-32.
- [30] Jokstad A, Mjør IA, Qvist V. The age of restorations in situ. Acta Odontologica Scandinavica 1994;52(4):234-42.
- [31] Øysaed H, Ruyter IE. Composites destinés à être utilisés pour les dents postérieures. Propriétés mécaniques testées dans des conditions sèches et humides. Journal of Biomedical Materials Research 1986;20:261-71.
- [32] Geurtzen W. Substances libérées par les composites de résine dentaire etciments verre ionomère.Journal européen des sciences orales1998;106:687–95.
- [33] Larsen IB, Munksgaard EC. Effet de la salive humaine sur la dégradation de la surface des résines composites. Scandinavian Journal of Dental Research1991;99:254–61.
- [34] Söderholm KJ, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M. Dégradation hydrolytique des composites dentaires. J Dent Res. 1984;63:1248-54.
- [35] Söderholm KJ, Mukherjee R, Longmate J. Lixiviation des charges de les composites stockés dans de l'eau distillée ou de la salive artificielle. J Dent Res. 1996;75:1692-9.
- [36] Ruyter IE. Aspects physiques et chimiques liés aux substances libérés par les matériaux polymères dans un environnement aqueux. Adv Dent Res. 1995;9:344-7.
- [37] Oilo G. Biodégradation des composites dentaires/verre ionomère ciments. Adv Dent Res. 1992;6:50-4.
- [38] De Witte AMJC, De Maeyer EAP, Verbeeck RMH. Surface la rugosité des ciments verre ionomère par des solutions neutres de NaF. Biomateriaux. 2003;24:1995-2000.
- [39] Costa CC, Almeida ICS, Costa LC Filho. Effet érosif des sirops contenant des antihistaminiques sur l'émail primaire et sa réduction par le dentifrice fluoré. Int J Paediatr Dent. 2006;16:174-80.
- [40] D .Mareci, A. Cailean, G. Ciurescu , D. Sutiman, The Open Corrosion 3, P.45-53 (2010).
- [41] M. Zhang, Jukka Pekka Matinlinna, Open access, (2011).

- [42] P. Compain, Thèse doctorat, Université de Henri Poincaré - Nancy 1 : comportement des matériaux prothétiques dentaires en solution saline - approche expérimentale, (2010).
- [43] P. Lambrechts, K. Goovaerts, D. Bharadwaj, J. De Munck, Van Meerbeek. Degradation of tooth structure and restorative materials. *Wear* (2006).
- [44] B.A. Venhoven, A.J. de Gee, A. Werner, C.L. Davidson, Influence of filler parameters on the mechanical coherence of dental restorative resin composites. *Biomaterials* 17(1996), 735–740.

**Chapitre III :**  
**La photopolymérisation**  
**des résines composites**  
**dentaires élaborées**

# La photopolymérisation des résines composites dentaires élaborées

## III.1- Introduction:

Dans ce chapitre expérimentale, nous allons préparer quatre résines dentaire à base de monomère Bis-GMA et différent type des diluants :le TEGDMA, le DEGDMA, le TMPTMA et le MMA .Le choix des diluants dépend de la structure, de la longueur des chaines et de nombre de groupements méthacrylates.

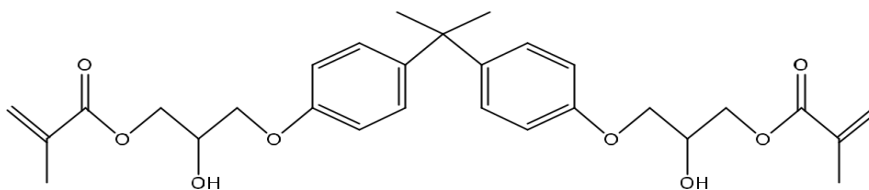
Le système d'amorçage pour amorcer la réaction de photopolymérisation de quatre résines est composé de la : camphoroquinone (CQ) / méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (DMAEMA).

Ce chapitre sera plus précisément consacré à l'étude cinétique de la réaction de photopolymérisation de ces résines élaborées. Nous étudierons ainsi l'influence de la composition chimique de la formulation et nous déterminons les paramètres cinétique de la réaction de photopolymérisation de la résine dentaire optimale.

## III.2- Protocole expérimentale:

### III.2.1-Les produits utilisés:

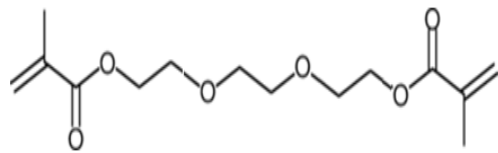
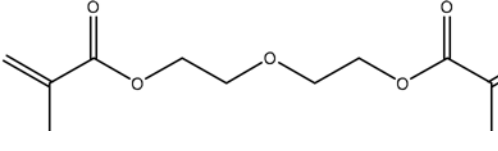
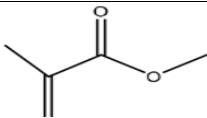
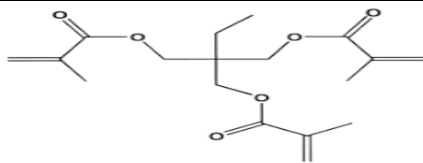
Les produits utilisés dans ce travail pour la réaction de polymérisation sont des monomères commerciaux bifonctionnels de type méthacrylate : le Bis-GMA qui est le monomère de base des composites dentaires et qui présente une grande viscosité.



**La formule de Bis-GMA (Bisphénol-A diglycidyl diméthacrylate)**

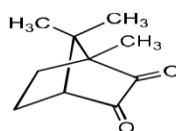
Les choix des diluants utilisés pour baisser le taux de la viscosité de Bis-GMA sont représentés dans le tableau (III.1)

**Tableau (III.1) : Structure chimique de différents diluants**

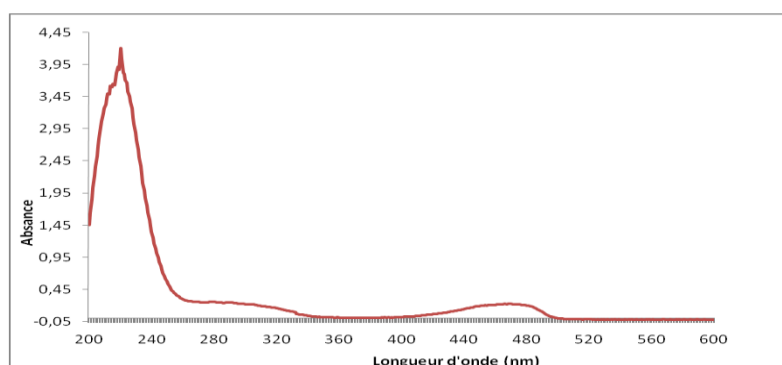
Noms de monomère	Les formules
TEGDMA: Triéthylène Glycol DiMéthacrylate	
DEGDMA :DiéthylèneGlycol Diméthacrylate	
MMA: Méthacrylate deMéthyle	
TMPTMA: Triméthylène propane tri Méthacrylate	

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

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



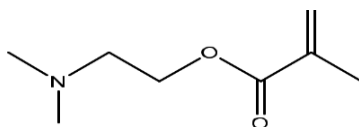
Camphoroquinone: **CQ**



**Figure [III.1]: Spectre UV-visible de CQ**

## La photopolymérisation des résines composites dentaires élaborées

- Le DMAEMA est une amine tertiaire qui représente le co-amorceurs ou photo accélérateurs son rôle est d'activer le système amorceur en donnant un hydrogène. Sa structure chimique est représentée comme suit.



Méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (DMAEMA)

La figure [III.2] présente le mécanisme de décomposition de la camphoroquinone [1] :

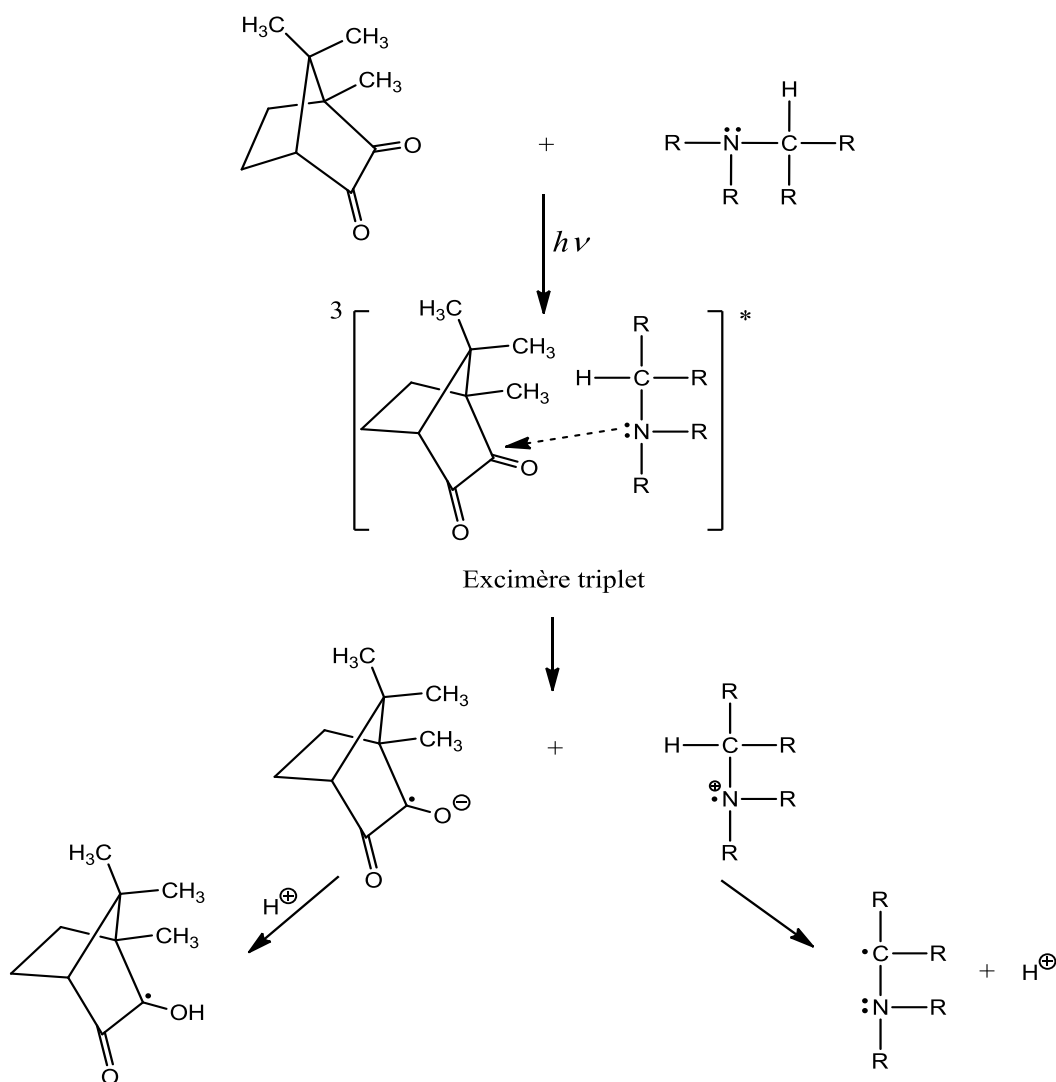


Figure [III.2]: Mécanisme de décomposition de la camphoroquinone en présence d'une amine tertiaire

Après absorption d'un quantum d'énergie lumineuse, la camphoroquinone CQ se retrouve dans un état excité et s'associe avec l'amine pour former un excimère. Ce dernier finit par se décomposer après transfert de l'hydrogène en  $\alpha$  de l'amine pour former un radical amine amorceur et un radical camphoroquinone. Le radical cétyle (camphoroquinone) n'amorce pas la réaction de polymérisation [30]. Il se recombine en général avec un autre radical cétyle, par contre le déclenchement de la réaction de polymérisation se fait par le radical amine.

### III.2.2-Matériels utilisés:

#### III.2.2.1-Les appareillages:

Les appareillages utilisés dans ce travail sont : Agitateur magnétique de marque M5, Thermomètre électronique (VELP), balance analytique, sèche-cheveux, la lampe à DEL bleues, spectroscopie FTIR .

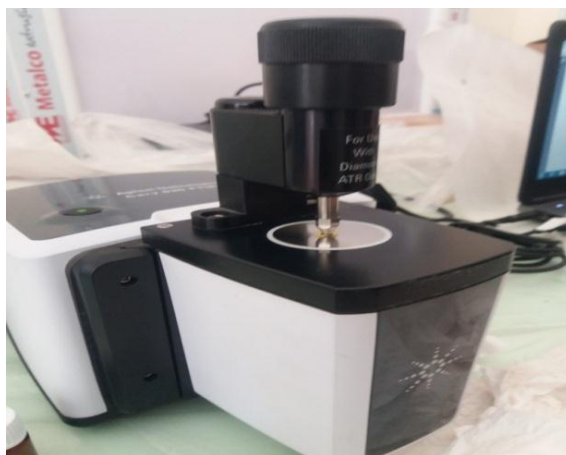
#### III.2.2.2- les verreries:

- Un récipient de 300ml.
- Feuilles de verre.
- Une spatule.
- 4 bouteilles en verre.
- Papier d'aluminium.
- Une seringue médicale.
- Un support.

#### ➤ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'étude du degré de conversion de la photopolymérisation des résines élaborées ont été réalisées à l'aide d'une Spectroscopie Infrarouge FTIR en mode ATR (figure [III.3]).

Cette technique consiste à exposer l'échantillon simultanément à une source lumineuse, qui amorce la polymérisation et à un faisceau d'analyse IR, permettant de suivre en continu la décroissance de l'absorbance de la fonction méthacrylate et de calculer le taux de conversion.



**Figure [III.3]: Appareil de spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode ATR.**

### III.2.3-Préparation de résines composites expérimentales:

#### ❖ Resine1: Bis-GMA/TEGDMA

La résine 1 est constituée d'un mélange de monomère : 75% Bis-GMA/25%TEGDMA en poids et d'un système d'amorçage : 1% CQ /1%DMAEMA en poids.

La quantité massique des composants pour la préparation de 2 g de la résine1 sont représentés dans le tableau (III.2).

**Tableau (III.2): Masse de chaque composant d'une résine 1**

Les composants	La masse(g)
75% Bis-GMA	1.47g
25% TEGDMA	0.49g
1% CQ	0.02g
1% DMAEMA	0.02g

## La photopolymérisation des résines composites dentaires élaborées

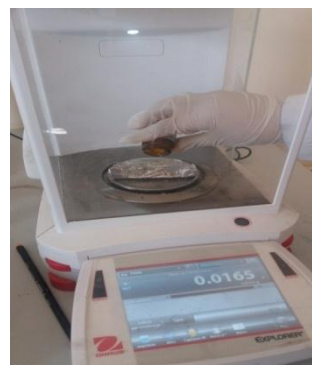
Les différentes étapes de préparation de cette résine 1 photopolymérisable sont :

- Dans un petit flacon nous avons pesé 1,47g du monomère de base BIS-GMA et 0,49g de diluant TEGDMA.



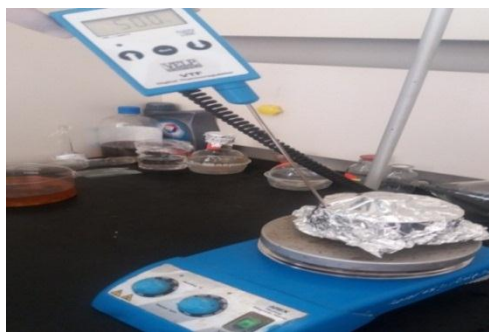
**Figure [III-4]: Poids des BISGMA et le TEGDMA**

- ensuite 0,02g de CQ et 0,02g de DMAEMA ont été ajouté au mélange de monomères.



**Figure [III.5]:Poids de CQ et DMAEMA**

- Puis on met notre mélange au bain marie à  $T= 50^{\circ}$  et on le laisse sous agitation magnétique pendant 30 min à 200 rmp à l'abri de la lumière.



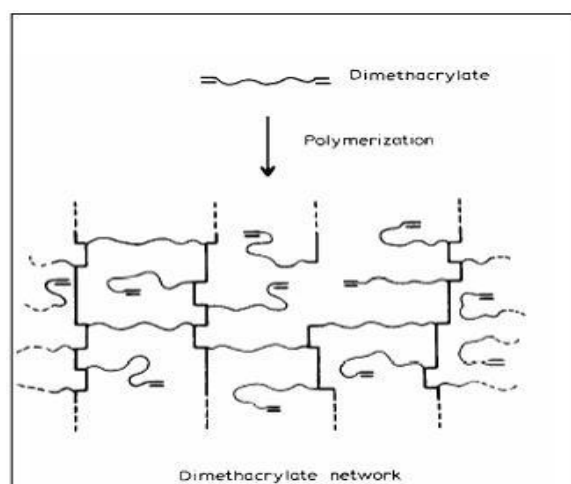
**Figure [III.6]: Protocole de préparation le résine**

Les autres résines 75%Bis-GMA/25%DEGDMA noté résine2, 75%Bis-GMA25%/TMPTMA (résine3) et 75%Bis-GMA/25%MMA (résine4) sont préparées de la même manière et avec les mêmes conditions opératoires.

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

### **III.2.4-Mode opératoire de la polymérisation des résines élaborée :**

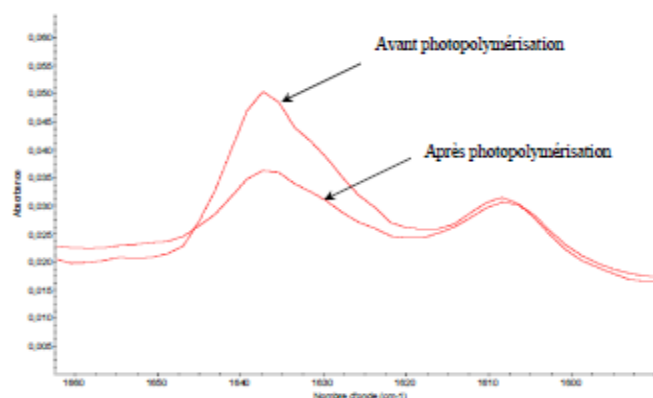
Avant l'analyse par IR. Une couche mince de résine élaborée est positionnée directement sur ATR de IR et polymérisés à température ambiante pendant 2 min par une source de lumière visible. La source lumineuse utilisé pour amorcer la réaction de polymérisation est une lampe de cabinet dentaire, d'une intensité de rayonnement égale à  $500 \text{ mW/cm}^2$  (lampe halogène de type LA 500 Blue light). On peut schématiser la réaction de photopolymérisation par la figure [III.4].



**Figure [III.7]: Formation de réseau tridimensionnel par photopolymérisation**

### III.3-Détermination du degré de conversion et la vitesse de polymérisation par FTIR- ATR[3]

La détermination du degré de conversion de la réaction de polymérisation a été effectuée en utilisant un appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR en mode ATR. L'analyse a été réalisée dans un domaine de nombre d'ondes se situant entre 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , la plage d'étude qui nous intéresse est comprise entre 1800 et 1550  $\text{cm}^{-1}$ , figure (III.5), correspondant aux pics de vibrations d'élongations des doubles liaisons des méthacrylates à 1640  $\text{cm}^{-1}$  et des groupements phényles à 1607  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure [III.8] : Spectre FTIR de la résine 1 dans la région 1800-1550  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux pics de vibrations d'élongation des doubles liaisons des méthacrylates à 1640  $\text{cm}^{-1}$  et des phényles à 1607  $\text{cm}^{-1}$ , avant et après photo-polymérisation.**

Le degré de conversion est le pourcentage de doubles liaisons  $[\text{C}=\text{C}]$  qui se convertit en  $[\text{C}-\text{C}]$  lors de la réaction de polymérisation. La conversion en doubles liaisons méthacryliques peut être calculée en mesurant l'absorbance

à avant et après la réaction de photopolymérisation et en utilisant la formule suivante :

$$C_{(t)}^{\text{méthacrylate}} (\%) = \frac{\frac{A_0^{1640} - A_t^{1640}}{A_0^{1607} - A_t^{1607}}}{\frac{A_0^{1640}}{A_0^{1607}}} \times 100$$

$C_{(t)}^{\text{méthacrylate}} (\%)$ : Le degré de conversion des doubles liaisons méthacryliques.

$A_0$  : l'absorbance initiale des groupes méthacrylates avant photopolymérisation.

$A_t$ : l'absorbance à l'instant t des groupes méthacrylates après photopolymérisation

## La photopolymérisation des résines composites dentaires élaborées

La vitesse de la réaction à l'instant  $t$  est la dérivée de la conversion ( $C_t$ ) par rapport au temps  $t$ , la relation se présente de la forme suivante :

$$V_p(t) = \frac{dC(t)}{dt}$$

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

### III.4 Etude du degré de conversion des résines dentaires élaborées

#### III.4.1 L'influence de la structure de diluant réactif

L'étude du degré de conversion a été réalisé sur quatre résines dentaires avec différent type de diluant mentionné précédemment. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (III.3).

**Tableau (III.3): Degré de conversion finale de polymérisation des résines dentaire.**

Les résines (diluants)		hauteur de pic C=C de méthacrylate à 1640 $\text{cm}^{-1}$	hauteur de pic C=C de phényle à 1607 $\text{cm}^{-1}$	C%
Résine 1 (TEGDMA)	A <sub>0</sub> Avant polymér.	3,25cm	2.6cm	85.71%
	A <sub>t</sub> Après polymér.	1.75cm	2.6cm	
Résine 2 (DEGDMA)	Avant	3.85cm	2.8cm	79.06%
	Après	2.15cm	2.8cm	
Résine 3 (TMPTMA)	Avant	3.7cm	2.8cm	32.14%
	Après	2.8cm	2.8cm	
Résine 4 (MMA)	Avant	4.4cm	3.2cm	91.5%
	Après	2.3cm	3.2cm	

Après avoir comparé les résultats du tableau, nous constatons que la résine 4 qui contient le diluant MMA a donné le meilleur résultat, un degré de polymérisation plus élevé. Ceci peut être dû à la petite taille de la molécule MMA qui lui a permis de pénétrer et réagi facilement avec la double liaison de Bis-GMA ou d'une autre molécule de MMA au moment de la formation du réseau polymère. La grande mobilité de ce diluant dans le milieu réactionnel favorise l'augmentation du degré de conversion par rapport aux autres diluants. Malgré les caractéristiques favorables de MMA la littérature montre que la contraction volumique de MMA est plus grande ( $\Delta V = 21\%$ ) par

## La photopolymérisation des résines composites dentaires élaborées

rapport au TEGDMA ( $\Delta V = 14\%$ ), et la contraction de ce dernier est plus faible par rapport au diluant DEGDMA et TMPTMA . De plus le diluant TEGDMA a trois fonction interactives par rapport à DEGDMA qui ne contient que deux. Donc on peut conclure que le TEGDMA est le diluant idéal pour la composition de la formulation dentaire. Et pour cela nous avons choisi la résine 1 pour compléter l'étude.

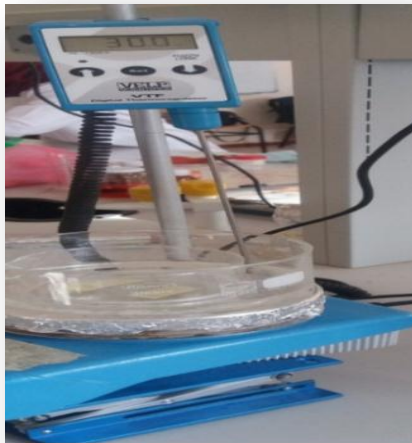
### III.4.2 L'influence de la température :

Afin d'étudier l'effet de la température sur la polymérisation de la résine 1 élaboré, on a polymérisé une série d'échantillons à différentes températures : 20, 30, 40 et 50°C.

Le mode opératoire pour polymériser la résine 1 à différentes températures est présenté comme suit :

Photopolymérisation de la résine 1 à  $T = 30^\circ\text{C}$

- On fixe un bain marie sur une plaque chauffante à  $T=30^\circ\text{C}$ , dans lequel se trouve un récipient qui porte l'échantillon (résine1) et on le couvre par une plaque en verre

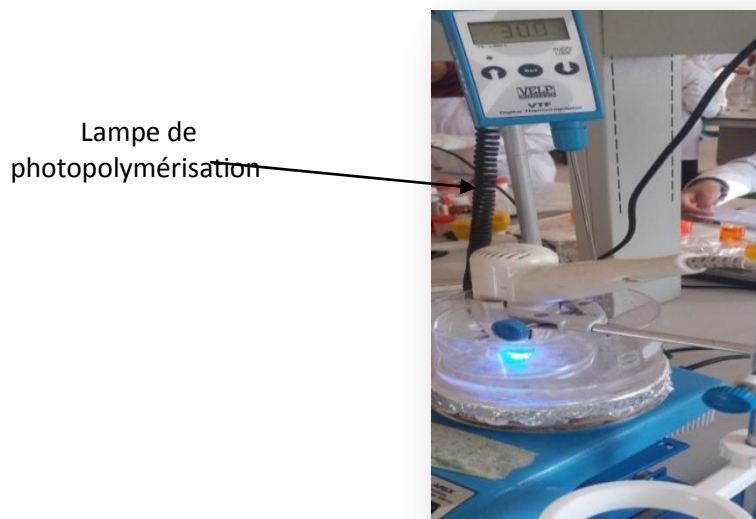


**Figure [III.9]:gagner de résine 1 la température 30°C**

- L'échantillon est laissé à cette température pendant 2 minutes pour qu'il s'étale dans le but d'obtenir une couche mince sur la surface du récipient.

## La photopolymérisation des résines composites dentaires élaborées

- A la même température, nous effectuons un processus de photopolymérisation par la lampe du cabinet dentaire. L'échantillon est éclairé pendant 2 min par la lampe du cabinet dentaire à fin de déclencher la réaction de polymérisation.



**Figure [III.10]: la photopolymérisation de résine 1 à 30°C**

Les mêmes étapes sont suivies avec les températures 40 et 50°C. Par contre pour  $T=20^{\circ}\text{C}$  on ajoute de la glace. Ensuite les résines polymérisées sont analysées par IR. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (III.4).

**Tableau (III.4): Degré de conversion finale de polymérisation de la résine 1 pour différentes températures.**

Résine 1	Température T (°C)	Conversion C (%)
Bis-GMA/TEGDMA	20	49.429
	30	54.30
	40	58.42
	50	62.99

D'après le tableau (III.4), la photopolymérisation de la formulation 75% Bis-GMA/25% TEGDMA conduit à des conversions inférieures à 100% et qui augmentent avec la température de la réaction.

## La photopolymérisation des résines composites dentaires élaborées

Cette conversion incomplète est liée à la vitrification très rapide du système qui ralentit de façon significative la vitesse de polymérisation.

### III.5-Modèles cinétiques de la polymérisation:

Une étude cinétique consiste à déterminer une équation cinétique appropriée au système analysé, à mesurer les ordres réactionnels, les énergies d'activation et les paramètres de la réaction. Il est en général conseillé de réaliser cette étude cinétique à l'aide de méthodes de suivi et de traitement de la réaction en mode isotherme. En effet, ces méthodes isothermes sont plus efficaces pour distinguer différents types de réaction, élucider des mécanismes réactionnels souvent complexes ou encore, pour détecter la transition entre le contrôle chimique et le contrôle diffusionnel de la réaction.

#### III.5.1-Modèle autocatalytique:

Le modèle autocatalytique a déjà été utilisé dans la littérature pour décrire la polymérisation des monomères méthacryliques multifonctionnels [2-4].

Le modèle autocatalytique (phénoménologique) est basé sur l'équation de vitesse :

$$V_p = \frac{dC}{dt} = kC^m(1-C)^n \quad (1)$$

où :

$C$  est le degré de conversion,

$n$  et  $m$  sont les ordres cinétique de la réaction,

$k$  est la constante de vitesse.

#### III.5.2-Application du modèle sur la polymérisation de la résine 1

##### III.5.2.1-Détermination des paramètres cinétiques

Pour déterminer les paramètres  $n$ ,  $m$  et  $k$ , il faut suivre la réaction de photopolymérisation de la résine 1 par FTIR-ATR et calculer la conversion et la vitesse de polymérisation à chaque instant  $t$ . Cette étude a été déjà réalisée par l'étudiante HENNI Meriem, elle a suivi la cinétique de la photopolymérisation de formulation 75% Bis-GMA/25% TEGDMA en poids et d'un système d'amorçage : 1% CQ /1% DMAEMA en poids à différentes températures 20, 30, 40, 50°C, les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur la figure III.6 et 7. En se basant sur ces résultats on peut calculer les valeurs des paramètres cinétiques.

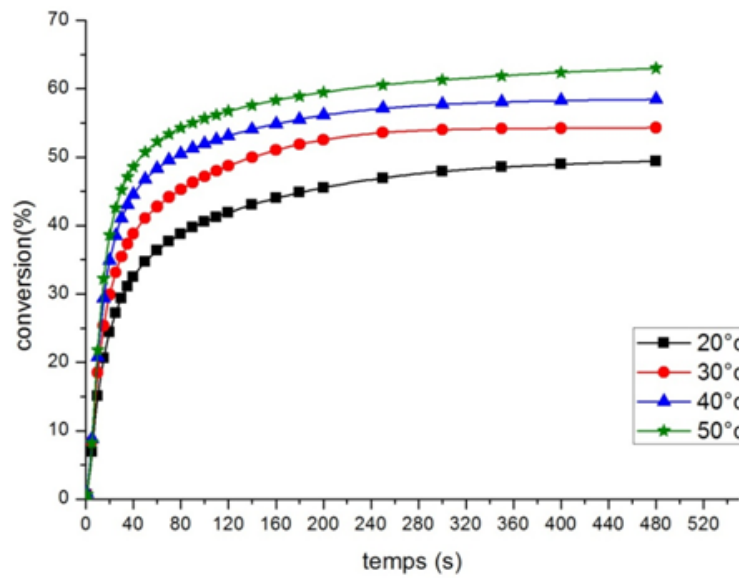


Figure [III.11]: Evaluation de la température sur la cinétique de la formulation.

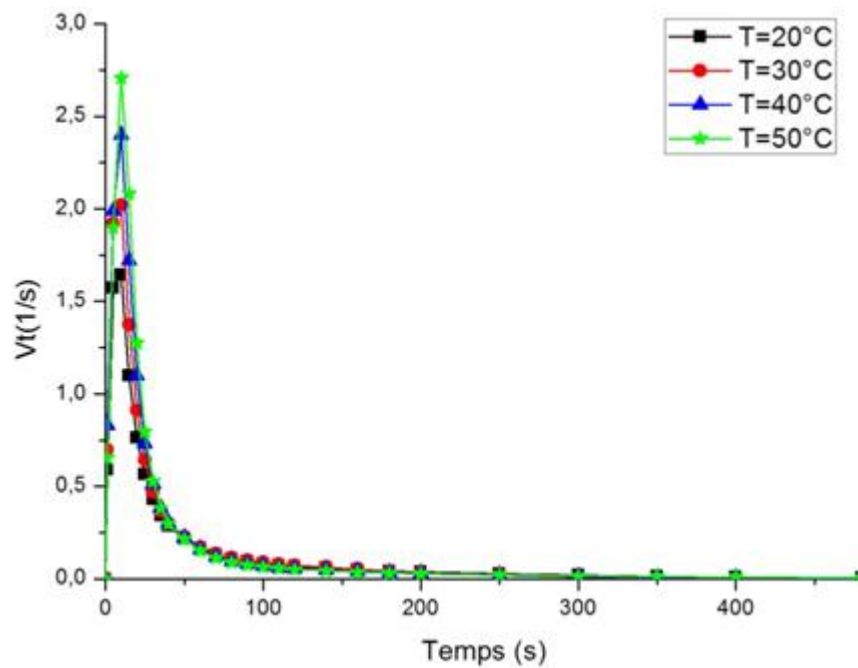


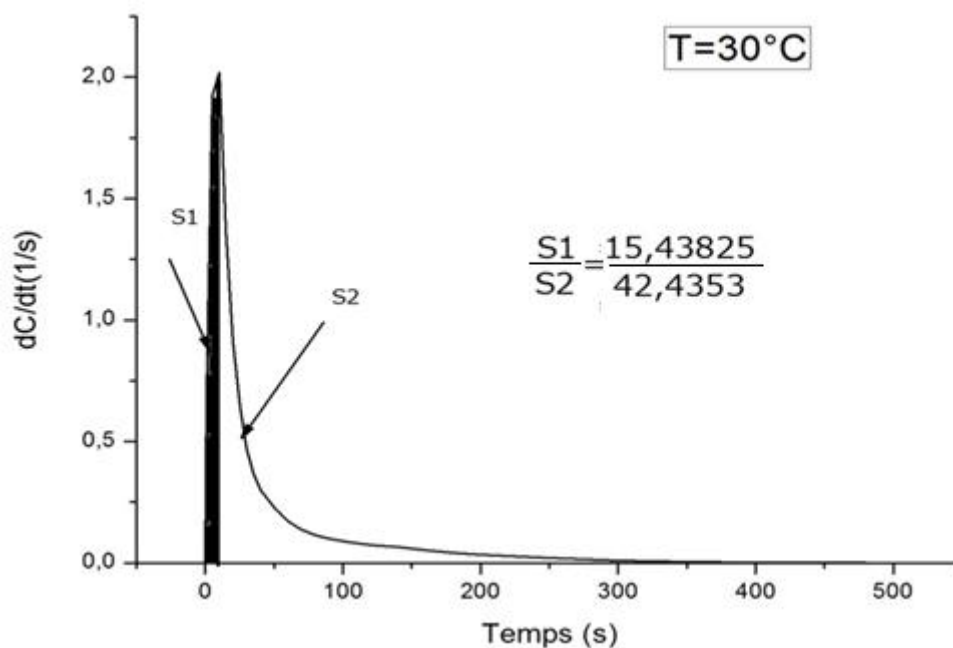
Figure [III.12]: Evaluation de la température sur la vitesse de polymérisation de la formulation.

## La photopolymérisation des résines composites dentaires élaborées

Une fois la conversion déterminée en fonction du temps, nous pouvons représenter l'équation (1) sous sa forme logarithmique :

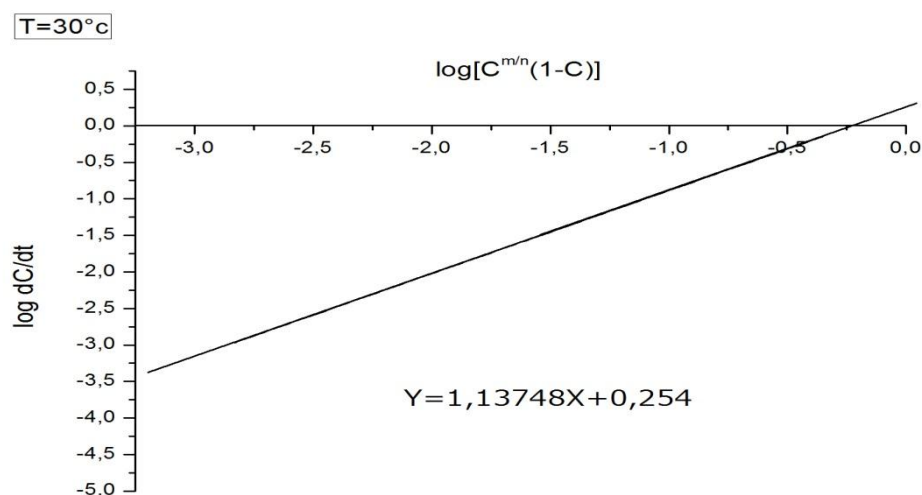
$$\frac{dC}{dt} = kC^m(1-C)^n \Leftrightarrow \frac{dC}{dt} = k \left[ C^{\frac{m}{n}}(1-C) \right]^n \Leftrightarrow \log \frac{dC}{dt} = \log k + n \log \left[ C^{\frac{m}{n}}(1-C) \right] \quad (2)$$

le tracé de  $\log(dC/dt)$  en fonction de  $\log[C^{m/n}(1-C)]$  de l'équation (2), permet de déterminer les valeurs  $m$ ,  $n$  et  $k$ . Les valeurs de  $C$  et  $V_p$  aux temps  $t$  sont obtenues directement à partir des figures III.5 et 6. Le rapport  $\frac{m}{n}$  étant dans un premier temps estimé par le rapport des aires situées à gauche et à droite du sommet du pic exothermique de la vitesse (figure 8).



**Figure[ III.13] : Méthode de calcul du rapport m/n**

La figure 9 montre la représentation graphique de l'équation (2) pour la photopolymérisation de la résine 1 : Bis-GMA/TEGDMA ( $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $I = 40 \text{ mW/cm}^2$ , 1% en masse CQ/DMAEMA (1/1)).



**Figure [III.14]:** Courbe de  $\log(dC / dt)$  en fonction de  $\log [C^{m/n} (1-C)]$  pour la photopolymérisation de la résine 75% Bis-GMA/25% TEGDMA à  $T=30^{\circ}\text{C}$

L'analyse de la partie linéaire de la courbe nous permet alors d'obtenir les valeurs des coefficients  $m = 0,41$ ,  $n = 1.289$  et  $k = 1.794 \text{ s}^{-1}$ .

Les valeurs des paramètres cinétiques pour la résine1 amorcé par 1% en poids de CQ/DMAEMA à différentes températures de réaction sont reportées dans le tableau (III.5).

**Tableau (III.5):** Valeurs des paramètres cinétiques de réaction

Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$m$	$n$
20	1.749	0.43	1.357
30	1.794	0.41	1.289
40	2.391	0.476	1.255
50	4.063	0.542	1.596

Nous avons remarqué que les paramètres  $m$  et  $n$  varient peu avec la température et avoisinent les valeurs respectives de 0,45 et de 1.25. Seule la constante de vitesse  $k$  varie avec la température de la réaction.

### III.5.2.2-L'énergie d'activation de polymérisation:

L'énergie d'activation intervient dans la relation d'Arrhenius [5], qui lie la constante de vitesse à la température de la réaction:

$$k = A_r e^{-(E_a/RT)} \dots (3)$$

où  $k$  : constante de vitesse d'un système autocatalytique.

$A_r$ : facteur pré-exponentiel ( $s^{-1}$ )

$E_a$ : Energie d'activation (KJ/mole.K)

$R$ : constante des gaz parfait (8.31J/mole.K).

La représentation graphique de l'équation (3) en fonction de la température:

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \dots (4)$$

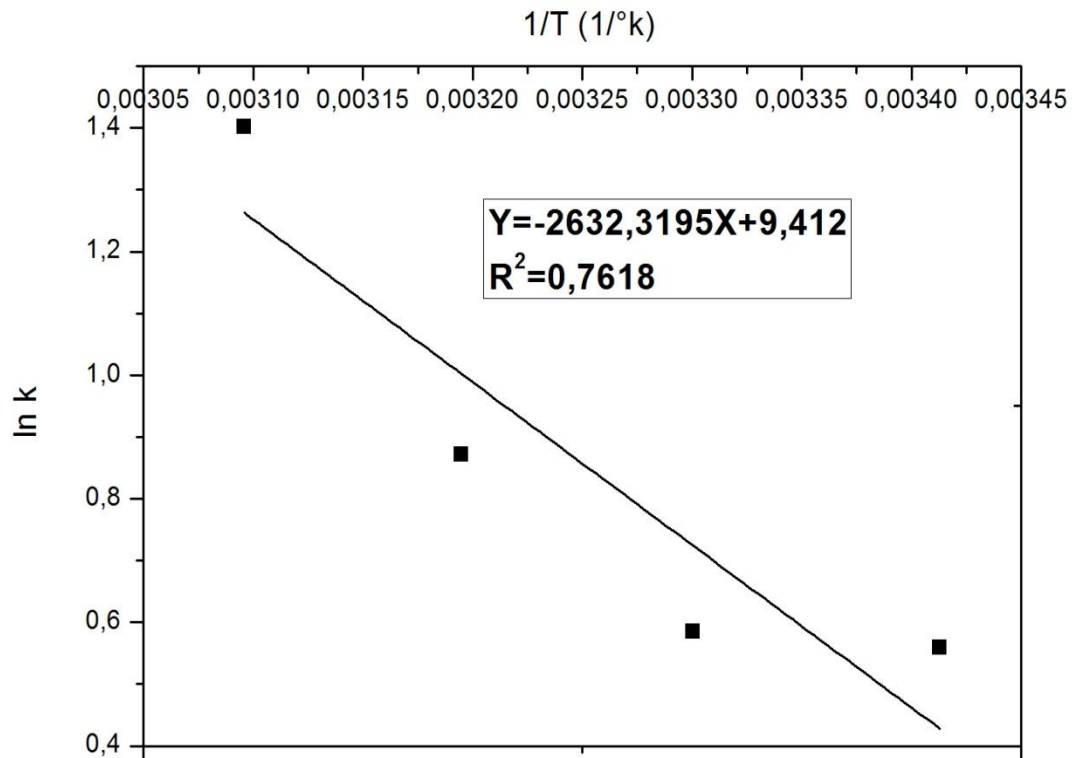


Figure [III.15]: Détermination graphique des paramètres du modèle d'autocatalyse.

L'application de la loi d'Arrhénius aux valeurs de k permet de déterminer une valeur d'énergie d'activation égale à  $2.297 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et un facteur préexponentiel A égal à  $12088 \text{ s}^{-1}$ .

### Conclusion:

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié le degré de polymérisation de la réaction de photopolymérisation de différentes résines par FTIR-ATR, d'après cette étude la résine 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA a donné des résultats satisfaisant.

L'étude de la cinétique à différentes températures sur cette résine a permis de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction photochimique en utilisant le modèle autocatalytique.

L'application d'un modèle autocatalytique, basé sur la relation  $V_p = \frac{dC}{dt} = kC^m(1-C)^n$  a conduit à la détermination d'ordres de réaction indépendants de la température réactionnelle et égaux respectivement à 0,24 et 0.71 pour  $m$  et  $n$ . La dépendance vis-à-vis de la température est observée dans l'évolution de la constante de vitesse globale  $k$  qui suit une loi d'Arrhénius jusqu'à 50°C.

L'énergie nécessaire à la réaction de photopolymérisation de la résine Bis-GMA/TEGDMA a été trouvée égale à 9.61 kJ.mol<sup>-1</sup>.

### Références :

- [1] Neumann M.G., Schmitt C.C., Ferreira G.C., Corrêa I.C., The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. *Dental Materials*, 22, 576-584, 2006.
- [2] Bayou S., Mouzali M., Abadie M.J.M., Etude de la photoréticulation par DPC de deux Systèmes TEGDMA / photoamorceur et Bis-GAA / photoamorceur. *C. R. Chimie* 8, 905-910, 2005
- [3] Lecamp L., Youssef B., Bunel C., Lebaudy P. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 2. Kinetic studies. *Polymer*, 40, 1403-1409, 1999
- [4] Morancho J.M., Cadenato A., Fernandez-Francos X., Salla J.M., Ramis X., Isothermal kinetics of photopolymerization and thermal polymerization of Bis-GMA/TEGDMA resins. *J. Therm. Anal. Cal.*, 92, 513-522, 2008.
- [5] Scherzer T., Depth profiling of the degree of cure during the photopolymerization of acrylates studied by real-time FT-IR attenuated total reflection spectroscopy, *Appl. Spectro.*, 56, 1403- 1412, 2002.

# **Conclusion général**

## Conclusion général

---

### Conclusion général:

Les composites dentaires peuvent être définis comme un matériau de remplissage esthétique constitué d'au moins deux composants: une matrice organique polymérisable et des charges qui améliorent la résistance mécanique, réduisent la dilatation thermique, confèrent des propriétés de rayonnement, etc. Liés les uns aux autres par un processus de couplage comme la silanisation.

Le comportement en milieu buccal des composites dentaires repose sur un mécanisme à double sens: les effets du biomatériau sur le milieu (biocompatibilité) mais également les effets du milieu sur le biomatériau (biodégradation).

Le durcissement de ces composites par la technique de la photopolymérisation est une voie intéressante en raison de la rapidité du processus. Néanmoins, l'obtention de matériaux dentaires parfaits pour la réparation des dents par cette méthode nécessite un contrôle de l'homogénéité des matériaux formés, et par conséquent, la connaissance approfondie de l'influence des divers paramètres de fabrication sur l'évolution de la réaction, ainsi que des mécanismes réactionnels qui gouvernent cette réaction.

La première partie de ce travail a été consacrée à élaborer des résines dentaires durcissable qui entre dans la formulation de composites dentaire. Ces résines sont constituée d'un monomère de base Bis-GMA et différent diluant réactif (TEGDMA, DEGDMA, TMPTMA, MMA), et un système d'amorçage: CQ/amine tertiaire.

Dans la deuxième partie, l'influence de diluant réactif sur l'évolution de la réaction de photopolymérisation de résines élaborées a été étudiée par spectroscopie FTIR-ATR. Les résultats obtenus montrent que la résine 1 comporte le diluant TEGDMA nous a donné une vitesse et un rendement de réaction maximum, malgré le diluant MMA atteint un rendement plus élevé est défavorable à cause de sa grande contraction volumique.

L'effet de la température de la réaction sur la résine 1 a été aussi réalisé. Malgré la conversion de la polymérisation qui augment avec la température, la conversion final optimal reste inférieure à 100% en raison du passage à l'état vitreux qui cause le blocage des espèces réactives et stop la polymérisation.

Une étude cinétique a également été effectuée à l'aide du modèle phénoménologique a permis d'établir une équation de l'évaluation de la vitesse au cours de la réaction photochimique. Cette étude a permis de déterminer les ordres cinétiques et l'énergie d'activation de la réaction.

# *Annexe*

## Annexe

### Annexe de chapitre III : Modèles cinétiques

#### ➤ Détermination de la conversion et la vitesse pour différente température

Temps (s)	La température.							
	T=20°C		T=30°C		T=40°C		T=50°C	
	C(%)	dC/dt(1/s)	C(%)	dC/dt( (1/s)	C(%)	dC/dt( (1/s)	C(%)	dC/dt( (1/s)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0.5899	1.5899	0.698	0.698	0.830	0.830	0.655	0.655
5	6.8723	1.5705	8.380	1.9205	8.788	1.9895	8.248	1.8981
10	15.094	1.6443	18.48	2.0204	20.78	2.3986	21.79	2.7091
15	20.590	1.0991	25.35	1.3739	29.38	1.7203	32.21	2.0837
20	24.400	0.7621	29.90	0.9106	34.87	1.0992	38.59	1.2770
25	27.227	0.5653	33.11	0.6422	38.53	0.7318	42.56	0.7938
30	29.372	0.4290	35.46	0.4702	41.08	0.5097	45.20	0.5270
35	31.081	0.3418	37.29	0.36621	43.00	0.3826	47.12	0.3836
40	32.500	0.2836	38.79	0.2991	44.52	0.3038	48.60	0.2974
50	34.687	0.2186	41.06	0.2269	46.74	0.2219	50.74	0.2138
60	36.342	0.1654	42.77	0.1707	48.32	0.1588	52.25	0.1512
70	37.657	0.1315	44.13	0.1364	49.52	0.1194	53.39	0.1131
80	38.752	0.1095	45.27	0.1139	50.47	0.0947	54.27	0.0885
90	39.694	0.0941	46.27	0.0999	51.26	0.0795	55.01	0.0739
100	40.516	0.0822	47.16	0.0890	51.95	0.0690	55.65	0.0639
110	41.236	0.0719	47.97	0.0806	52.55	0.0598	56.21	0.0559
120	41.884	0.0648	48.71	0.0738	53.09	0.0540	56.71	0.0504
140	43.024	0.0569	49.98	0.0638	54.04	0.0474	57.58	0.0431
160	43.992	0.0484	51.04	0.0528	54.84	0.0401	58.30	0.0362
180	44.816	0.0412	51.86	0.0410	55.53	0.0344	58.92	0.0310
200	45.533	0.0358	52.52	0.0326	56.12	0.0293	59.47	0.0271
250	46.935	0.0280	53.57	0.0210	57.12	0.0200	60.55	0.0215
300	47.924	0.0197	54.01	0.0088	57.71	0.0118	61.29	0.0149
350	48.536	0.0122	54.16	0.0030	58.05	0.0067	61.90	0.0120
400	48.953	0.0083	54.22	0.0011	58.27	0.0044	62.40	0.0101
480	49.429	0.0059	54.30	0.0010	58.42	0.0018	62.99	0.0072

## Annexe

- Détermination de rapport m/n à partir des courbes cinétiques de la vitesse de polymérisation à différente température

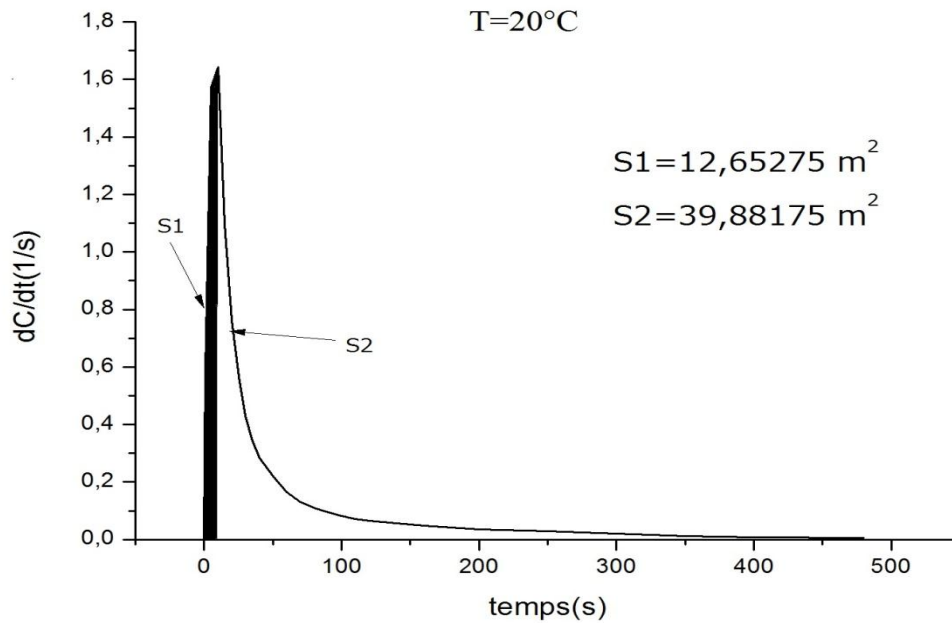


Figure 1: L'évolution de la vitesse de polymérisation de la résine 1 à  $T=20^{\circ}\text{C}$

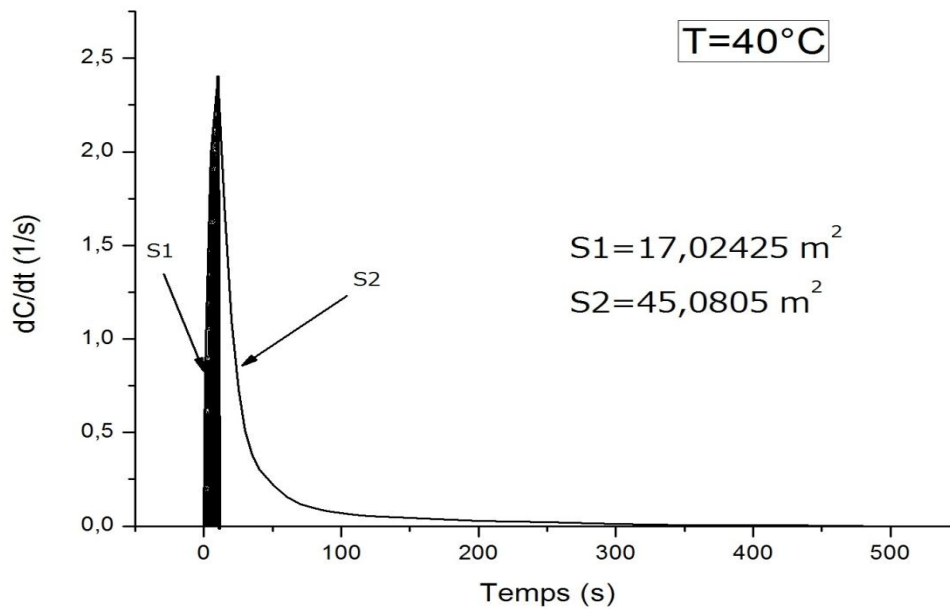


Figure 2: L'évolution de la vitesse de polymérisation de la résine 1 à  $T=40^{\circ}\text{C}$

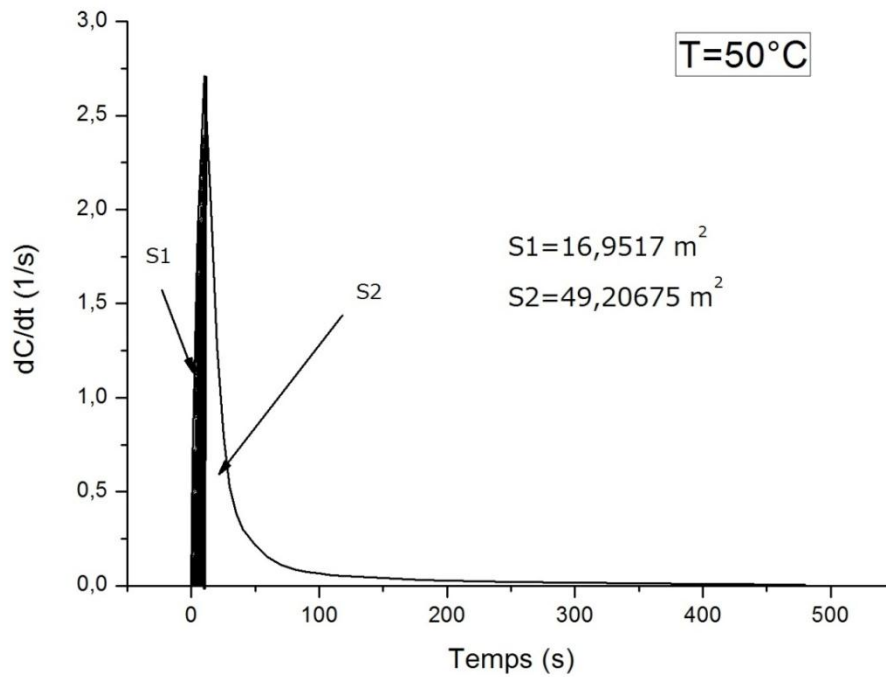


Figure 3: L'évolution de la vitesse de polymérisation de la résine 1 à  $T=50^{\circ}\text{C}$

➤ Détermination graphique des paramètres du modèle d'autocatalyse

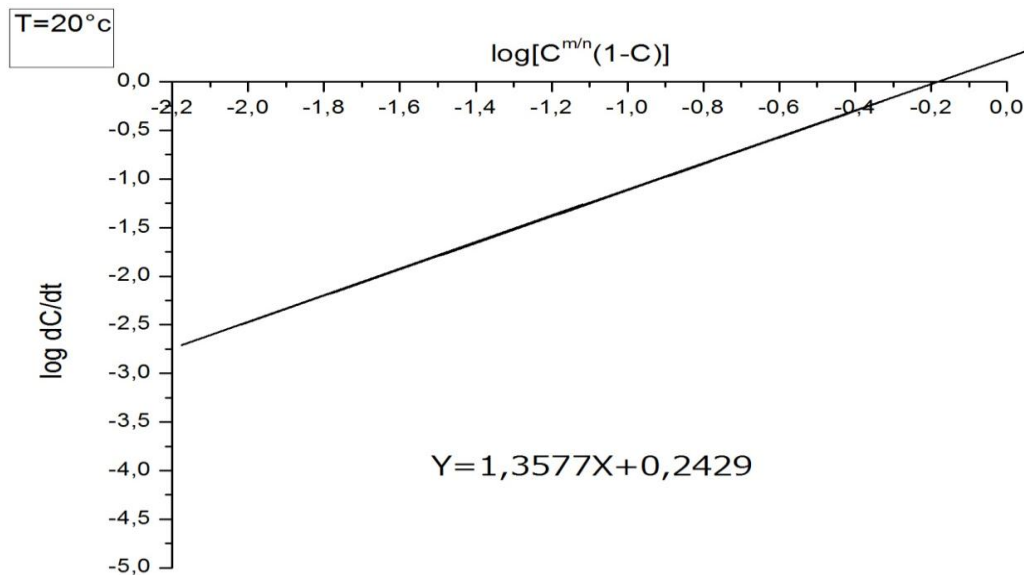


Figure 1 : Courbe de  $\log(dC / dt)$  en fonction de  $\log [C^{m/n} (1-C)]$  pour la photopolymérisation de la résine 1 à  $T=20^{\circ}\text{C}$

## Annexe

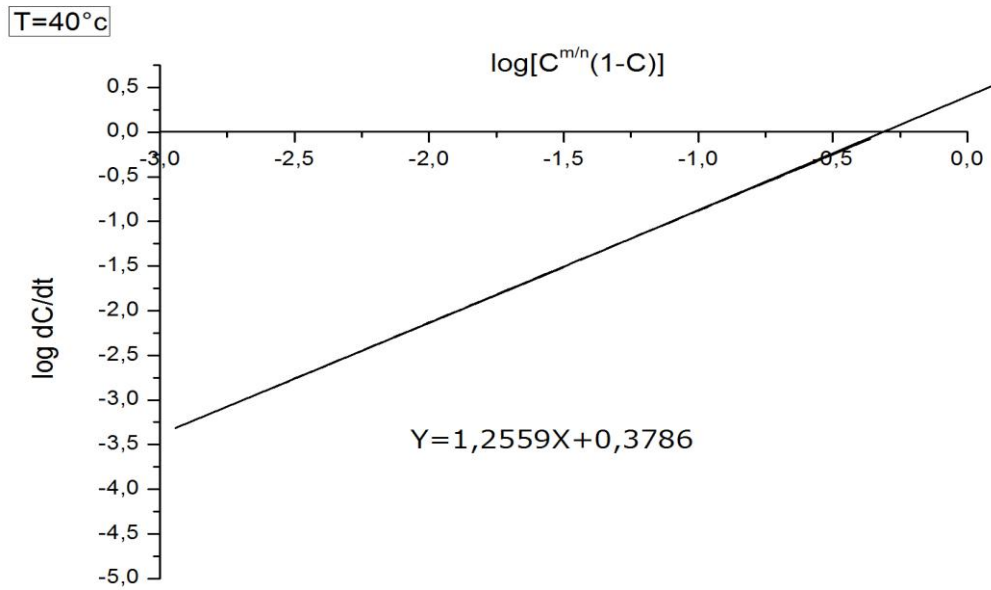


Figure 2 : Courbe de  $\log(dC / dt)$  en fonction de  $\log [C^{m/n} (1-C)]$  pour la photopolymérisation de la résine 1 à  $T=40^\circ\text{C}$

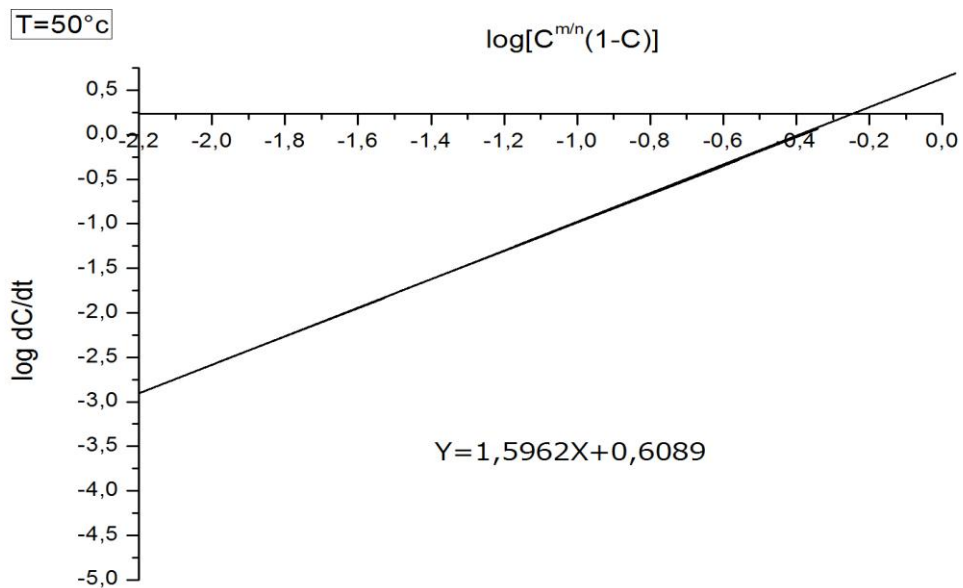


Figure 3 : Courbe de  $\log(dC / dt)$  en fonction de  $\log [C^{m/n} (1-C)]$  pour la photopolymérisation de la résine 1 à  $T=50^\circ\text{C}$

## Annexe

➤ Les valeurs de  $\log(dC/dt)$  en fonction de  $\log[C^{m/n}(1-C)]$  à différente température

**T = 20°C**

**T = 30°C**

**T = 40°C**

**T = 40°C**

log dC/dt	log[C <sup>m/n</sup> (1-C)]
0.20137	-0.62064
0.196038	-0.33922
0.215981	-0.3231
0.041037	-0.35571
-0.11799	-0.39365
-0.24772	-0.43046
-0.36754	-0.46405
-0.46623	-0.49487
-0.54729	-0.52362
-0.66035	-0.57465
-0.78146	-0.61989
-0.88107	-0.66094
-0.96059	-0.69935
-1.02641	-0.73613
-1.08513	-0.77159
-1.14327	-0.80572
-1.18842	-0.83934
-1.24489	-0.90675
-1.31515	-0.97482
-1.3851	-1.04361
-1.44612	-1.11477
-1.55284	-1.30428
-1.70553	-1.52074
-1.91364	-1.74566
-2.08092	-2.01772

logdC/dt	log[C <sup>m/n</sup> (1-C)]
-0.15614	-0.68636
0.283414	-0.36496
0.305437	-0.34919
0.137955	-0.39225
-0.04067	-0.4407
-0.19233	-0.48601
-0.32772	-0.52634
-0.43627	-0.56285
-0.52418	-0.59678
-0.64417	-0.65661
-0.76777	-0.71029
-0.86519	-0.7599
-0.94348	-0.80755
-1.00043	-0.8551
-1.05061	-0.90314
-1.09366	-0.95277
-1.13194	-1.00437
-1.19518	-1.11228
-1.27737	-1.23126
-1.38722	-1.3546
-1.48678	-1.48959
-1.67778	-1.87359
-2.05552	-2.27324
-2.52288	-2.58908
-2.95861	-2.83194

logdC/dt	log[C <sup>m/n</sup> (1-C)]
-0.08092	-0.70826
0.298744	-0.38341
0.379958	-0.3615
0.235604	-0.417
0.041077	-0.47973
-0.13561	-0.53662
-0.29269	-0.58563
-0.41726	-0.62905
-0.51741	-0.66839
-0.65384	-0.73593
-0.79915	-0.79357
-0.923	-0.84445
-1.02365	-0.89034
-1.09963	-0.93323
-1.16115	-0.97503
-1.2233	-1.0154
-1.26761	-1.05562
-1.32422	-1.13795
-1.39686	-1.22311
-1.46344	-1.31404
-1.53313	-1.41146
-1.69897	-1.65633
-1.92812	-1.91732
-2.17393	-2.19941
-2.35655	-2.59089

logdC/dt	log[C <sup>m/n</sup> (1-C)]
-0.18376	-0.67877
0.278319	-0.36114
0.432825	-0.34112
0.318835	-0.41004
0.106191	-0.48423
-0.10029	-0.5469
-0.27819	-0.5981
-0.41612	-0.64156
-0.52666	-0.67951
-0.66999	-0.74307
-0.82045	-0.79587
-0.94654	-0.84142
-1.05306	-0.88076
-1.13136	-0.91727
-1.1945	-0.95187
-1.25259	-0.98486
-1.29757	-1.01682
-1.36552	-1.07933
-1.44129	-1.13952
-1.50864	-1.19954
-1.56703	-1.26122
-1.66756	-1.41772
-1.82681	-1.57286
-1.92082	-1.76442
-1.99568	-2.02981

## *Annexe*

---

### ➤ Détermination de l'énergie d'activation de photopolymérisation de la résine 1

Les valeurs de  $T(k^{\circ})$ ,  $1/T$ ,  $k$ ,  $\ln k$  pour chaque température dans le tableau suivant:

$T(k^{\circ})$	$1/T$	$K$	$\ln k$
293	0.003412969	1.75	0.559615788
303	0.00330033	1.794	0.584447764
313	0.003194888	2.391	0.871711688
323	0.003095975	4.063	1.401921617

## Résumé

Les composites dentaires ont suivi de très nombreuses améliorations au cours de ces dernières années. Les résines composites à base de monomères méthacrylates sont des biomatériaux fréquemment employés en dentisterie où la matrice est synthétisée par voie photochimique.

Ce travail porte sur la photopolymérisation radicalaire d'une résine organique qui entre dans la fabrication des composites dentaires. La rapidité et l'exothermie de cette réaction engendre des défauts qui altèrent fortement la restauration dentaire obtenus par cette méthode. Une étude du degré de conversion sur des résines puis une transposition à des réseaux polymère réticulés ont été réalisées dans le but de pouvoir contrôler l'homogénéité des matériaux ainsi formé.

Une spectroscopie infrarouge en mode ATR a été utilisé pour suivre la réaction de photopolymérisation radicalaire et caractériser l'influence de la température et du diluant réactif qui entre dans la formulation de la résine.

Un modèle cinétique a été appliqué. Ce dernier prend en compte une équation de la vitesse au cours de la réaction et totalement phénoménologique qui permis à la détermination les paramètres cinétique de la réaction photochimique.

**Les mots clés :** Composites dentaires, monomère méthacrylate, étude cinétique, photopolymérisation radicalaire, spectroscopie FTIR-ATR.

## الملخص

خضعت تركيبات الأسنان للعديد من التحسينات في السنوات الأخيرة. الراتنجات المركبة القائمة على مونومر الميثاكريلات هي مواد حيوية, كثيرا ما تستخدم في طب الأسنان حيث يتم تصنيع المصفوفة عن طريق بلمرة ضوئية .

يركز هذا العمل على البلمرة الضوئية الجذرية لراتنج عضوي يستخدم في تصنيع مركبات الأسنان. تؤدي سرعة هذا التفاعل وناشر الحرارة إلى حدوث عيوب و تغير بشكل كبير على ترميم الأسنان التي تم الحصول عليه بهذه الطريقة.

تم إجراء دراسة لدرجة التحويل على الراتنجات متنوعة بالانتقال إلى شبكات بوليمر متشابكة من أجل التمكن من التحكم في تجانس المواد المكونة, على هذا النحو.

تم استخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء في وضع ATR لمراقبة تفاعل البلمرة الضوئية للجذور الحرة ووصف تأثير درجة الحرارة والمخفف التفاعلي الذي يدخل في تركيبية الراتنج.

تم تطبيق النموذج الحركي. يأخذ هذا الأخير في الاعتبار معادلة المعدل أثناء التفاعل والظواهر التي تسمح بتحديد المعلمات الحركية للتفاعل الكيميائي الضوئي

**الكلمات المفتاحية :** مركبات الأسنان , مونومر الميثاكريلات , دراسة حركية , البلمرة الضوئية الجذرية , التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء