

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Hamma Lakhdare - EL-Oued

Faculté des Sciences exactes



Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Organique Analytique**

Par : **M^{elle} GUEDIRI IMANE**

Thème

**FONCTIONNALISATION DES NANOCHARGES
MÉNIRALES DES COMPOSITES DENTAIRE PAR
PHOTOPOLYMERISATION SOL-GEL**

Soutenu publiquement le 20/10/2015, devant le jury composé de :

Mme .N. BENCHIKHA	M.C. /A	Université d'EL-Oued	Présidente
Mr. S. BAYOU	M.C. /B	Université d'EL-Oued	Directeur de mémoire
Mr. M. DEHAMCHIA	M.C. /B	Université d'EL-Oued	Examinateur
Mr .N. CHAABIA	M.A. /A	Université d'EL-Oued	Examinateur

Année Universitaire 2014/2015

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université d'El-oued au sein de laboratoire de recherche VTRS et à l'aide de laboratoire de recherche PCMAE, de la Faculté de Chimie de l'Université des Science et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB).

*Avant tout, Je remercie **Allah** le tout puissant, qui m'a donné la force et la patience pour l'accomplissement de ce travail.*

*Je tiens à exprimer mon profond respect et gratitude **Madame BENCHIKHA Naïma** de présider le jury de cette mémoire.*

*Je remercie vivement **Monsieur le docteur DEHAMCHIA Mohammed** pour l'honneur qu'il m'a faite en accepté d'examiner et de juger notre travail.*

*Je tiens à remercier particulièrement **Monsieur CHAABIA Naaser** pour avoir accepté de faire partie du jury de soutenance et d'examiner ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à m'a encadreur **Monsieur le docteur BAYOU Samir** pour son aide, son suivi, son support, ses encouragements et ses précieux conseils durant m'a travail malgré ses obligations et ses préoccupations.*

*Je remercie infiniment **Mr. TLIBA Ali** et **Mis wahida** pour leurs attentions pendant les analyses afin d'obtenir de bons résultats.*

Enfin, Je remercie chaleureusement tous mes collègues et amies, de loin ou de près qui m'ont aidé et encouragé tout au long de ce travail.

Sommaire

<i>Introduction général</i>	01
-----------------------------------	----

Chapitre I: Composite dentaire

I. Introduction.....	03
I.1. Matériau de restauration dentaire.....	03
I.2. Les composites dentaires.....	03
I.3. Composition et structure des composite.....	04
I.3.1. Phase organique (matrice).....	04
I.3.1. 1. La base oligomérique.....	04
I.3.1.2. Les contrôleurs de viscosité.....	06
I. 3.1.3. Les agents de la polymérisation.....	07
a) Les agents de chémpolymérisation.....	07
b) Les agents de photopolymérisation.....	08
I. 3.2. Phase inorganique.....	10
I. 3.2.1. La nature et la forme des charges.....	10
a- Les charges minérales.....	10
b- Les charges organiques.....	11
c- Les charges organo-minérales.....	11
I. 3.2.2. Taille des Charges.....	11
I. 3.2.3. Taux de charge.....	11
I. 3.3. Agent de couplage organo-silanes.....	12
I.4. Différentes générations de composites.....	14
I.4.1. Composites de première génération.....	14
I.4.2. Composites de deuxième génération.....	14
I.4.3. Composites de troisième génération.....	14
I.4.4. Les composites actuels.....	14
a) Les résines composites microhybrides.....	15
b) Les composites nanochargés.....	15
b-1- Le procédé sol-gel pour la synthèse des matériaux dentaires hybrides nanocomposites.....	15
I.5. Les propriétés mécanique des composites dentaires.....	18

I.6. Photopolymérisation des résines composites dentaires.....	19
I.6.1.Mécanisme de polymérisation radicalaire.....	20
I.6.2.Degré de conversion.....	20
I.6.2.1. Les lampes utilisé en odontologie.....	21
I.7. La résine composite et les tissus dentaires.....	22
I.7.1.Tissus dentaires: rappels.....	22
I.7.2.L'interface dent-résines composites.....	22
Conclusion.....	24
Références bibliographiques.....	25

Chapitre II : Fonctionnalisation des nanocharges

II. Introduction.....	28
II.1. Protocole expérimental.....	28
II.1.1.Les produits utilisés.....	28
II.1.2 .Fonctionnalisation des charges.....	29
II.1.2.1. Mode opératoire.....	30
II.1.2.1.a. procédé sol-gel conventionnel.....	30
II.1.2.1.b. procédé sol-gel photoamorcé.....	30
II.2.Caractérisation de nanocharge fonctionnalisée.....	30
II.2.1.La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.....	30
II.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	32
Conclusion.....	35
References bibliographiques.....	36

chapitre III : étude physico-chimique des composites dentaires expérimentales

III. Introduction.....	37
III.1.Protocole expérimental.....	37
III.1.1.Les produits utilisés.....	37
II-1-2- Préparation des composites expérimentaux.....	38
III.2.Etude cinétique de composite expérimentale.....	39

III.2.1. Technique d'analyse.....	39
III.2.2. Mode opératoire d'échantillon analysé par IR.....	39
III.2.3. Exploitation du spectre IR de formulation photopolymérisation.....	39
III.2.4. Détermination de la conversion.....	40
III.2.5. Influence de la fonctionnalisation des charges.....	40
III.3. Propriétés mécaniques.....	41
Conclusion.....	44
Références bibliographiques.....	45
Conclusion générale	46
Annexe	47

LISTE DES FIGURE

Figure N°	Titre	Page
Chapitre I : Composite dentaire.		
(1)	Différents composites de restauration.	03
(2)	Représentation schématique de la polymérisation en chaîne, mécanisme de polymérisation radicalaire.....	07
(3)	Amorceurs chimiques.....	07
(4)	Mécanisme de décomposition de peroxyde de dibenzoyle en présence d'une amine tertiaire.....	08
(5)	Photoamorceurs radicalaires qui absorbent dans le Visible.....	09
(6)	Mécanisme de décomposition de la camphoroquinone en présence d'une amine tertiaire.....	09
(7)	Réactions du radical cétyle.....	10
(8)	Schéma interface résine – charge.....	12
(9)	Hydrolyse et condensation de molécules d'organo-silane sur une surface inorganique.....	13
(10)	Différents types d'agents de couplage réactifs ou polymérisables.....	13
(11)	Réaction de formation d'un réseau nano-structuré Si-O-Si à partir d'un alcoxysilane par procédé sol-gel.....	16
(12)	Formation d'un réseau tridimensionnel par polymérisation des fonctions méthacrylate.....	17
(13)	Exemple de précurseurs hybrides à structure linéaire.....	18
(14)	Exemple de précurseur hybride à structure cyclique.....	18
(15)	Structure générale de polysilsesquioxane tridimensionnel Formé à partir de précurseur hybride 3-MPS.....	18
(16)	Formation de réseau tridimensionnel par photopolymérisation.....	19
(17)	Mécanisme général de polymérisation radicalaire.....	20
(18)	Coupe schématique d'une dent.....	22
(19)	Microphotographies(10x) de restaurations en résine composite, d'aprèsDietschi D.et Spreafico R.....	22

Chapitre II :Fonctionnalisation des nanocharges

(1)	La structure de 3-MPS.....	28
(2)	(4-méthylphényl) [4-(2- méthylpropyl)phényl] iodoniumm hexafluorophosphate.....	29
(3)	Procédés de greffage du 3-MPS sur la charge.....	29
(4)	Spectres IR de 3-MPS.....	31
(5)	Spectres FTIR de la zircone avant et après fonctionnalisation.....	31
(6)	Spectre FTIR de l'alumine avant et après fonctionnalisation.....	31
(7)	Thermogramme ATG d'Al ₂ O ₃ fonctionnalisée par les deux procédés.....	32
(8)	Thermogramme ATG de ZrO ₂ fonctionnalisée par les deux procédés.....	33
(9)	Thermogramme ATG de 3-MPS seul et du 3-MPS condensé sur lui même.....	33

Chapitre III: Etude physico-chimique des Composites dentaires expérimentales

(1)	Spectre FTIR du mélange Bis-GMA/DEGDMA.....	39
(2)	Spectre FTIR pour suivi la Cinétique des charges ZrO ₂ fonctionnalisée et non fonctionnalisée.....	41
(3)	Spectre FTIR pour suivi la Cinétique des charges Al ₂ O ₃ fonctionnalisée et non fonctionnalisée.....	41
(4)	Dureté Persoz des composites à base de Bis-GMA/TEGDMA renfermant différents teneurs et natures de charges fonctionnalisées ou non.....	42

LISTE DES TABLEAUX

Figure N°	Titre	Page
Chapitre I: Composite dentaire		
(1)	Les différents types de monomère de contrôleur viscosité.....	06
(2)	composition moyenne des principales familles de composite....	12
(3)	Propriétés mécaniques des composites	19
(4)	Avantages et inconvénients de chaque lampe de photopolymérisation.....	21
Chapitre II : Fonctionnalisation des nanocharges		
(1)	Caractéristiques physicochimiques des charges utilisées.....	28
(2)	Calcul du taux de greffage du 3-MPS en fonction du procédé utilisé.....	34
Chapitre III: Etude physico-chimique des Composites dentaires expérimentales		
(1)	Formules chimiques et principales caractéristiques des produits utilisés.....	38

Abréviations

Bis-GMA	2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3 methacryloxypropoxy)phenyl]propane.
MMA	MéthAcrylate de Méthyle.
EGDMA	Ethylène Glycol DiMéthAcrylate.
DEGDMA	DiEthylène Glycol diMéthAcrylate.
TEGDMA	TriEthylène Glycol DiMéthAcrylate.
DMPT	diméthyle-para-toluidine.
EPD	Ethyle 4 – (diméthylamino) benzoate.
DMB	2- (diméthylamino) éthyl benzoate.
DMAEMA	DiMéthylAminoEthylMéthAcrylate.
CQ	Camphoroquinone.
PQ	Phénanthrénoquinone.
3-MPS	3- méthacryloxypropyl-triméthoxysilane.
I250®	l'irgacure250®.
FTIR	spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
ATG	analyse thermogravimétrique.

Introduction générale

Depuis plusieurs années, différents chercheurs ont tenté d'élaborer, grâce aux progrès de la chimie organique et au développement des résines de synthèse, des matériaux nouveaux ayant une bonne biocompatibilité, des propriétés physicochimiques améliorées et variées, une intégration esthétique remarquable et une manipulation acceptable. Les matériaux composites, bien qu'existant depuis plus d'une trentaine d'années, sont présentés comme étant des matériaux modernes qui respectent la santé et l'environnement.

Les matériaux polymères à base de résines sont de plus en plus utilisés dans des applications biomédicales et plus spécialement dans le domaine de la dentisterie où ils sont incorporés dans la denture et dans les matériaux de restauration.

Ces matériaux composites, qui tendent à se substituer aux amalgames mercuriques, utilisés depuis plus d'un siècle comme matériaux de restaurations dentaires, présentent des avantages tels que, l'absence de mercure, connu pour être toxique, résistance à la corrosion, et la non-conductivité thermique.

Les matériaux dentaires de restauration sont constitués de deux phases: Une matrice organique, constituée en général d'une résine thermodurcissable qui met en jeu des fonctions méthacrylique et tétracétylique qui permettent d'obtenir un matériau fortement réticulé après photopolymérisation des doubles liaisons. La deuxième phase inorganique est constituée de charges renforçantes de différentes natures (minérales ou organique) qui assure la tenue mécanique du matériau. L'interface de ces deux phases (résine/charge) est réalisée par un agent de couplage qui permet d'assurer la cohésion du matériau.

En effet, les charges minérales ou organiques, afin qu'elles ne se comportent pas comme des défauts ou des concentrateurs de contrainte dans le réseau polymère, doivent être fonctionnalisées, c'est-à-dire subir un traitement de surface appelé ensilage (ou silanisation) par l'intermédiaire d'un agent de couplage bi-fonctionnel qui présente un pôle organophile et un pôle minéralophile. Les organo-silanes comme le méthacryloxypropyl-triméthoxy-silane, l'octyltriméthoxy-silane ou l'acryloxypropyl-triméthoxy-silane sont généralement utilisés pour rendre la surface de ces charges organophile. En effet, à une extrémité, les groupements méthoxy liés à l'atome de silice s'hydrolysent facilement et permettent la liaison avec les fonctions OH libres de la surface de la charge, à l'autre extrémité un groupement méthacrylate réagit avec les doubles liaisons de la matrice organique.

La principale évolution récemment constatée réside en l'apport de la nanotechnologie, c'est-à-dire en l'utilisation de nanocharge. Celle-ci a permis l'apparition d'une nouvelle famille de matériau : les composites microhybrides nanochargés. La réduction de la taille des particules permet en effet d'augmenter le taux de charge et, par suite, de limiter la contraction de volume observée lors de la polymérisation de la matrice organique.

Le frein majeur à l'utilisation des nanocharges préparées ex situ est la difficulté à compatibiliser ces nanocharges dans la matrice organique par la voie classiquement : la silanisation.

L'objectif général de cette étude est de trouver une voie de compatibilisation nanocharges/matrice par fonctionnalisation de la surface des nanoparticules minérales, et l'influence de l'incorporation ces nanocharge fonctionnalisés sur la cinétique de photopolymérisation et sur la dureté du matériau.

Ce travail s'articule selon trois chapitres:

Le premier chapitre représentera une étude bibliographique suivant 2 axes principaux. Le premier axe portera sur une étude descriptive des composites dentaires en montrant brièvement les différentes compositions possibles, leurs classifications et leurs propriétés. Ensuite nous allons présenter les nouveaux composites qui apparurent avec la nanotechnologie.

Un deuxième axe s'intéresse à l'étude de la réaction de photopolymérisation. Nous présenterons les principaux généraux de la photochimie et les différents types de lampes utilisés en odontologie. Nous discuterons ensuite sur les tissus dentaires qui peuvent être en contact avec le composite dentaire.

Le deuxième chapitre est consacré à la fonctionnalisation des nanocharges minérales des composites dentaires. Pour cela deux méthodes de synthèse ont été effectuées : le Procédé sol-gel conventionnel et le procédé sol-gel photoamorcé. L'agent de couplage 3-MPS est le précurseur hybride utilisé pour le traitement de ces charges, et l'efficacité de la fonctionnalisation des charges va être caractérisée par différentes techniques.

Le troisième chapitre, est consacré dans un premier temps, d'abord à l'étude de la polymérisation des composites dentaires élaborés dans le but de déterminer l'influence de la présence de la nanocharges fonctionnalisés sur la réaction de photopolymérisation. Ensuite dans un deuxième temps à l'étude des propriétés mécaniques des composites élaborés.

CHAPITRE I
Composite dentaire

I. Introduction:

Dans ce chapitre bibliographique nous nous intéresserons à l'évolution de la composition des matériaux composites utilisés dans le domaine d'odontologie au cours de ces dernières années et plus particulièrement, à la nouvelle génération liée à l'essor récent de la nanotechnologie, qui est basé sur le procédé sol-gel pour la synthèse des matériaux dentaires hybrides nanocomposites. Ensuite, Après un bref rappel sur la photopolymérisation des composites dentaires, nous décrirons les trois tissus dentaires qui peuvent être en contact avec la résine composite dentaire.

I.1. Matériau de restauration dentaire:

Au début du 19^{ème} siècle, l'amalgame apparu comme le premier biomatériau dentaire utilisé pour restauration et esthétique des dents, Il est composé d'un alliage comprenant principalement l'argent, l'étain, le cuivre et du mercure. Avec le temps ils ont découvert que la présence de l'amalgame dans la cavité buccale peut créer un dégagement de vapeur de mercure connu pour sa grande toxicité sur le plan de la santé. Après un autre biomatériau est apparu : le ciment silicates ou scellement des sillons qui est un mélange d'acides, ce dernier a crée aussi un problème au niveau de la gencive dentaire à cause de sont acidité élevé. L'ensemble de ces inconvénients a poussé les chercheurs à mettre un nouveau biomatériau qui résistent aux contraintes agressives du milieu buccal, ont vu le jour ces dernières années: les matériaux composites dentaires. (Figure I.1)



Figure I.1: Différents composites de restauration [1].

I.2. Les composites dentaires :

Les composites dentaires répondent aux propriétés générales des composites [2].

Une résine composite comporte une phase inorganique de haut résistance (charges ou fibres, minérales ou organique), une phase organique (matrice) de plus faible résistance, une interface matrice/charge réalisée par des agents de couplage et différents adjuvant (amorçeurs, accélérateurs, agent diluants, inhibiteurs, colorants et stabilisants) [3].

I.3. Composition et structure des composite:

I.3.1. Phase organique (matrice) :

La matrice organique entre dans le composite dentaire avec une proportion de (25 à 50%) en volume. Elle se compose [4]:

- D'une base oligomérique dont la nature peut varier.
- Des contrôleurs de viscosité.
- Les agents de la polymérisation.
- Les pigments et adjuvant.

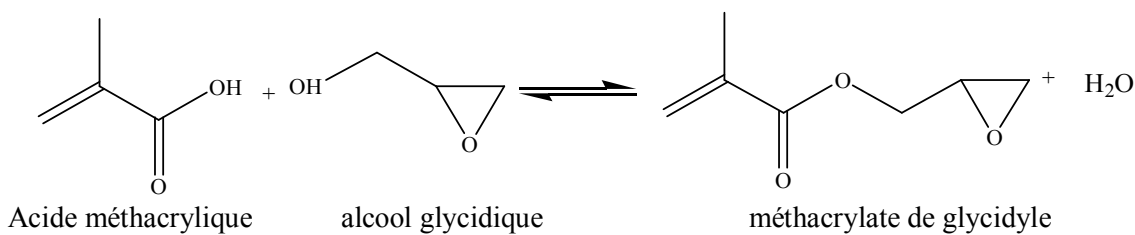
I.3.1. 1. La base oligomérique:

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

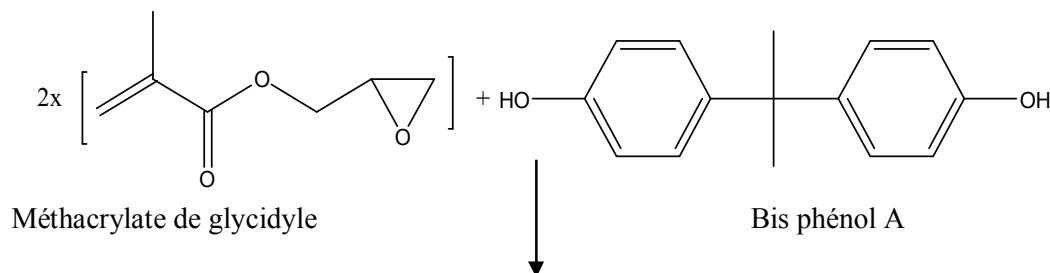
- **Bis-GMA (Bisphénol-A diglycidylméthacrylate)**

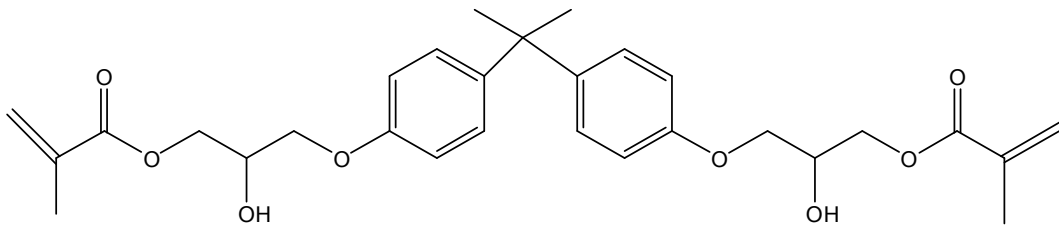
Le Bis-GMA et ses dérivés constituent la base de la plupart des résines matricielles. Sa synthèse s'effectue en deux parties [5]:

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



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





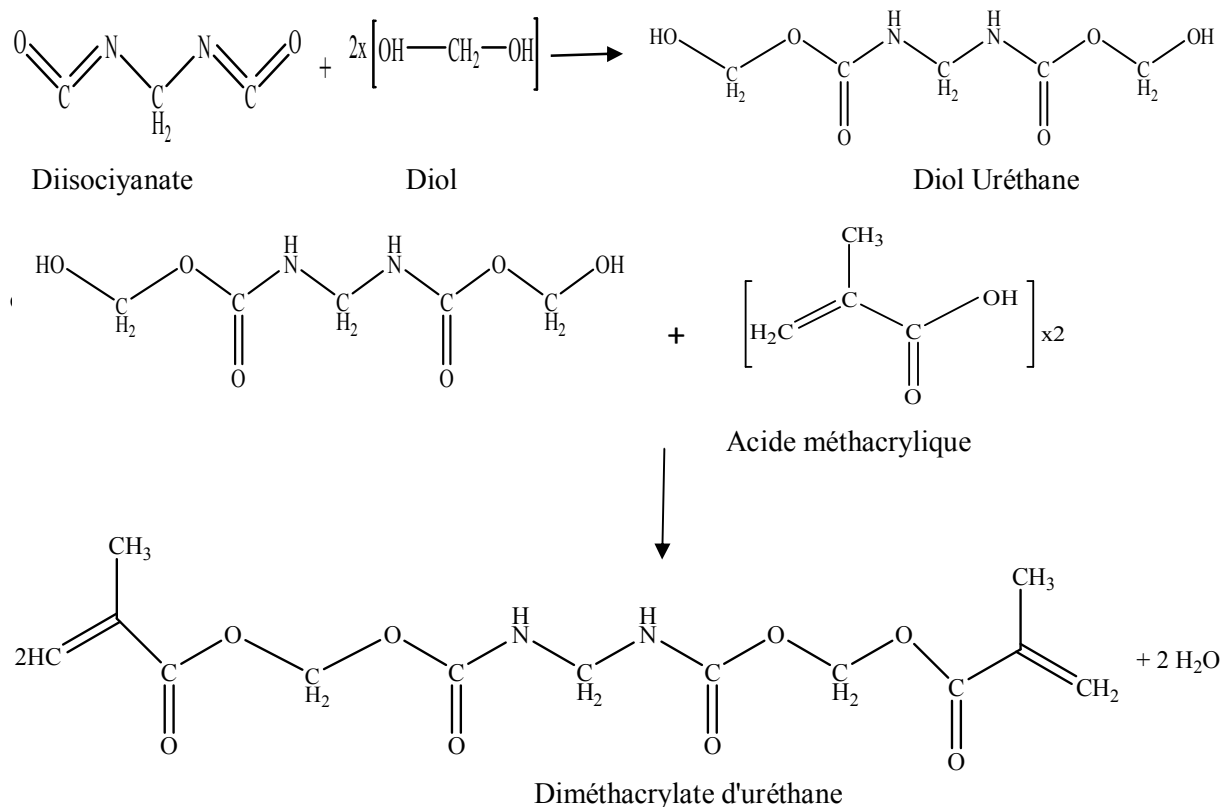
Bis-GMA (ou 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3méthacryloxy-propyloxy) phényle] propane)

Les caractéristiques de la résine Bis-GMA sont :

- Les cycles aromatiques rigidifient la molécule.
- La présence d'un cycle phénol permet de diminuer la rétraction de prise mais entraîne une viscosité importante.
- Les hydroxyles entraînent une viscosité importante de la matrice non polymérisée.

• **Les uréthanes [5]:**

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

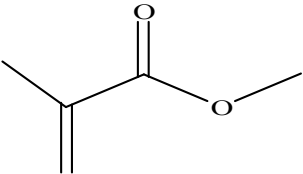
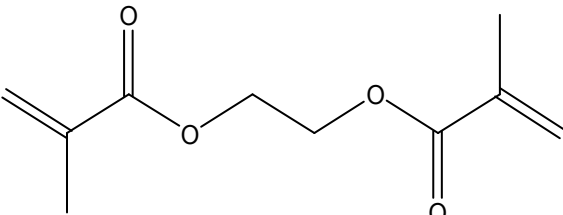
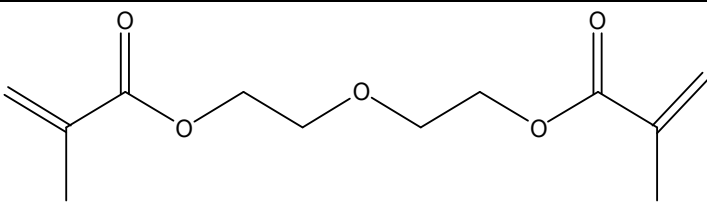
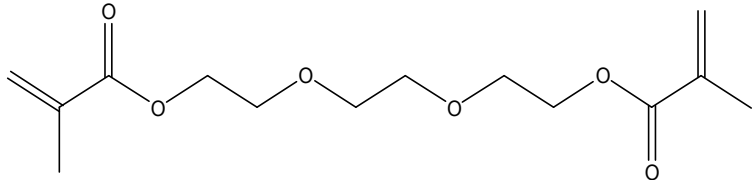


L'UDMA est un monomère de grande masse moléculaire plus flexible qui a le même rôle que le Bis-GMA dans la matrice. Ce composé contient des groupements uréthane caractérisés par les groupements NH qui peuvent former des liaisons hydrogène.

I.3.1.2. Les contrôleurs de viscosité:

Les monomères de Bis-GMA et de diuréthane diméthacrylate sont des liquides très visqueux suite à leur poids moléculaire élevé. L'addition d'une grande quantité de charges provoque la formation d'un matériau de consistance trop épaisse. Par conséquent, pour contrebalancer ce problème, des monomères de viscosité plus faible sont ajoutés pour diminuer la viscosité du mélange, Ils favorisent également la réticulation en augmentant la conversion des fonctions acryliques. Ces molécules de faible masse molaire, nommées contrôleur de la viscosité. Le tableau (I.1) représente les différents types de monomère de contrôleur de viscosité.

Tableau (I.1): les différents types de monomère de contrôleur viscosité

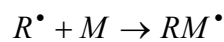
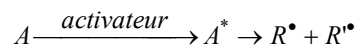
Noms des monomères de faible viscosité	Formule
MMA: MéthAcrylate de Méthyle	
EGDMA: Ethylène Glycol DiMéthAcrylate	
DEGDMA: DiEthylène Glycol diMéthAcrylate	
TEGDMA: TriEthylène Glycol DiMéthAcrylate (le plus utilisé)	

I. 3.1.3. Les agents de la polymérisation

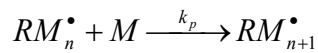
Le processus par lequel le composite sous forme pâteuse se transforme en matériau dur est la polymérisation de la matrice résineuse [6].

La polymérisation du monomère ou de l'oligomère implique la libération de radicaux libres qui sont formés par transformation de l'initiateur ou amorceur (A) par des activateurs ou catalyseurs. Les radicaux libres provoquent l'ouverture de la double liaison vinylique de monomère (M) et la formation et l'allongement du polymère (figure I.2).

- Amorçage:

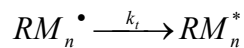


- Propagation:



- Terminaison:

- monomoléculaire:



- bimoléculaire:

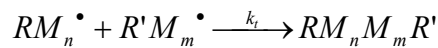


Figure [I.2] : Représentation schématique de la polymérisation en chaîne, mécanisme de polymérisation radicalaire [7].

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

a) Les agents de chémpolymérisation

Les principaux amorceurs de la chémpolymérisation sont des peroxydes. Les plus connus sont représentés dans la figure I.3:

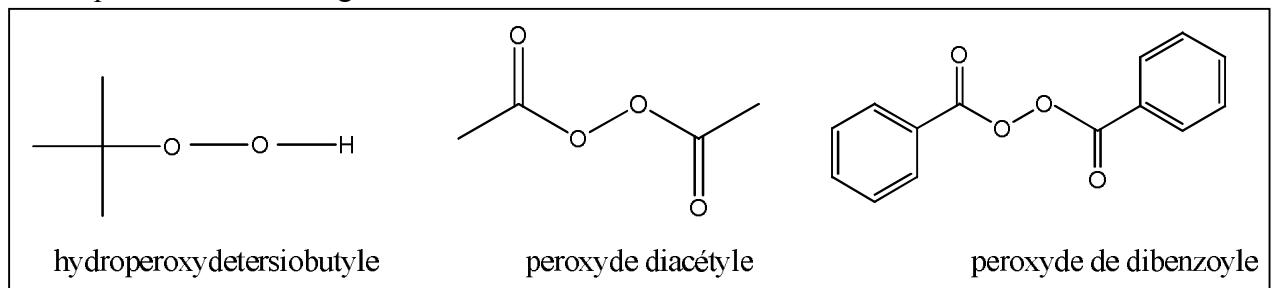
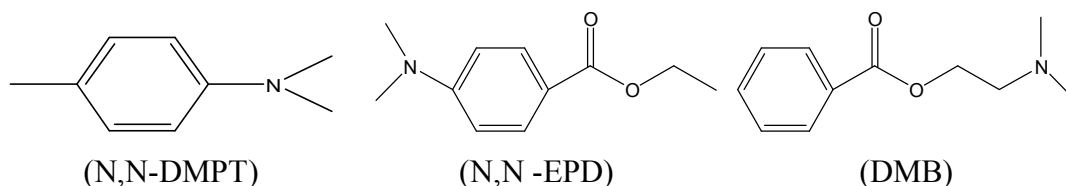


Figure [I.3]: Amorceurs chimiques [3].

L'activateur chimique utilisé dans la formulation chimopolymérisable sont des amines tertiaires telles que la N,N-diméthyle-para-toluidine [8], Ethyle 4 – (diméthylamino) benzoate, 2- (diméthylamino) éthyl benzoate [3].



Un exemple de la décomposition de peroxyde de dibenzoyle est schématisé sur la figure I.4.

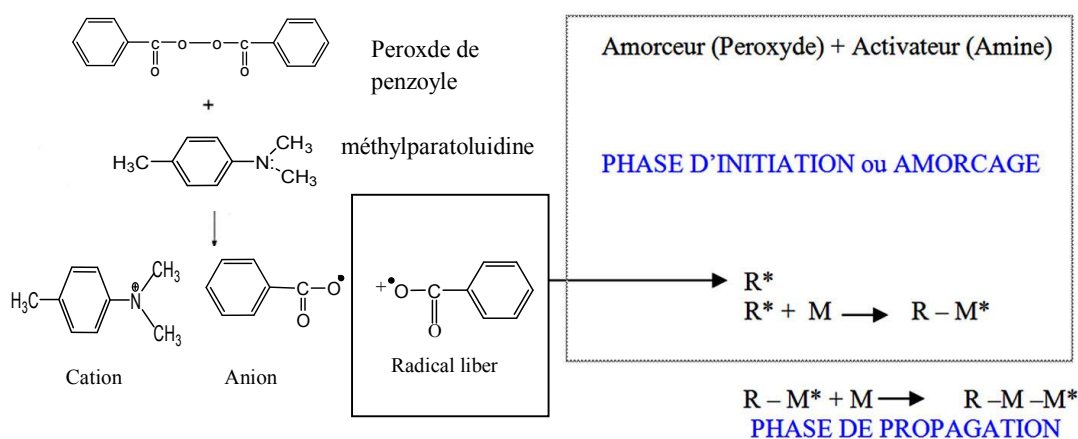


Figure [I.4]: Mécanisme de décomposition de peroxyde de dibenzoyle en présence d'une amine tertiaire [5].

Les systèmes activés chimiquement se présentent sous forme de deux pâtes : la pâte « base » contient un amorceur et la pâte « catalyseur » contient un activateur.

L'amorceur et l'activateur sont mis en présence l'un de l'autre par le mélange de quantités équivalentes des deux pâtes. La vitesse de formation des radicaux libres est en relation directe avec la concentration en amorceur et en activateur [9].

b) Les agents de photopolymérisation:

Dans les composites dentaires photopolymérisables les principaux activateurs, Ce sont des photons lumineuse à une certaine longueur d'onde, et le système d'amorçage est composé un photoamorceur (Photosensibilisateur) et une amine tertiaire la DMAEMA (DiMéthylAminoEthylMéthAcrylate).

Les photo-sensibilisateurs utilisés dans les formulations de résines dentaires ont la particularité d'absorber dans le visible. Il s'agit de la camphoroquinone (CQ) et de la phénanthrénoquinone (PQ) qui sont toutes les deux des photoamorceurs de type II (Figure[I.5])

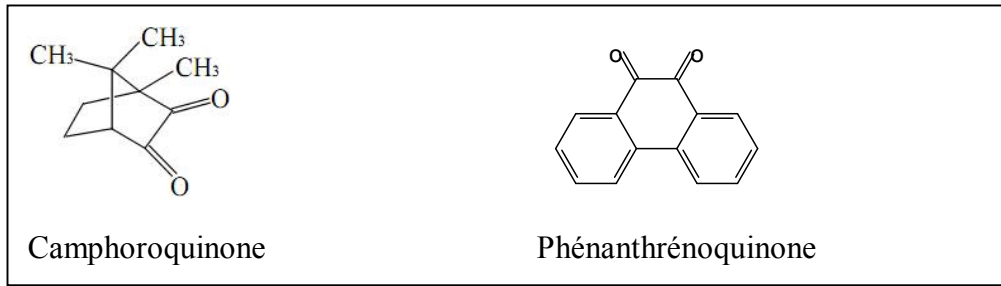


Figure [I.5]: Photoamorçeurs radicalaires qui absorbent dans le Visible [10].

La figure [I.6] représente le mécanisme de décomposition de la camphoroquinone [11]:

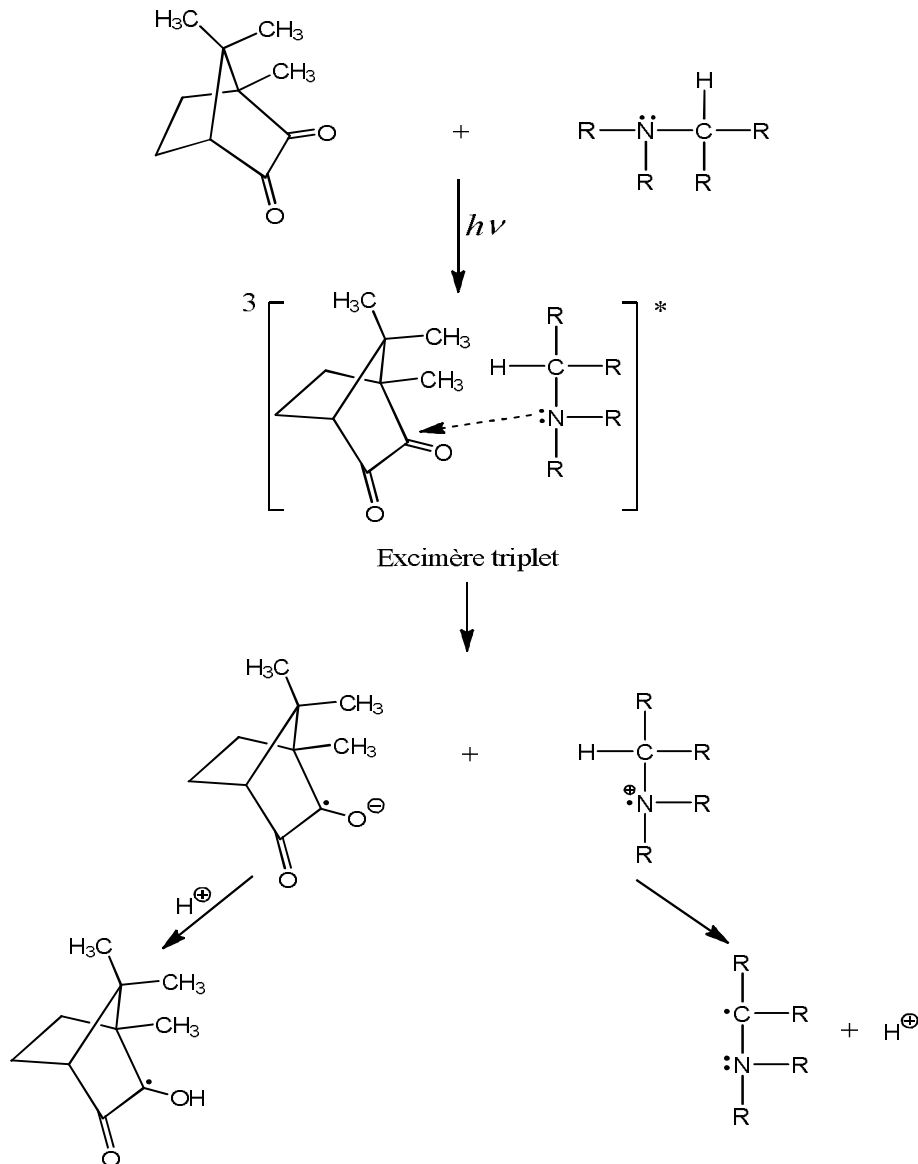


Figure [I.6]: Mécanisme de décomposition de la camphoroquinone en présence d'une amine tertiaire. Après absorption d'un quantum d'énergie lumineuse, la camphoroquinone se retrouve dans un état excité et s'associe avec l'amine pour former un excimère. Ce dernier finit par se

décomposer après transfert de l'hydrogène en α de l'amine pour former un radical amine amorceur et un radical camphoroquinone. Le radical cétyle (camphoroquinone) n'amorce pas la réaction de polymérisation [3]. Il se recombine en général avec un autre radical cétyle pour former un pinacol ou retourne sous sa forme première ou même forme l'alcool secondaire (Figure I.7).

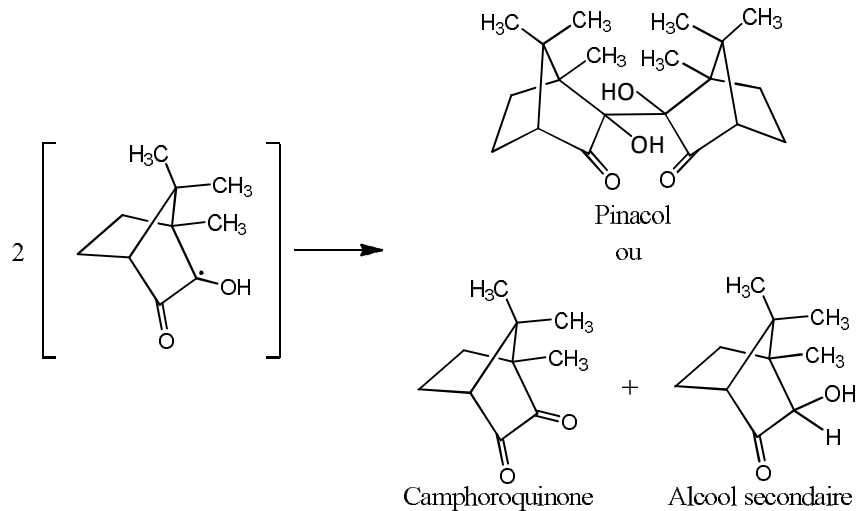


Figure [I.7] : Réactions du radical cétyle [11].

I. 3.2.Phase inorganique:

La phase inorganique (ou phase dispersée) est constituée par les charges qui renforcent le matériau. La charge représente 35 à 70 % du volume de composite [12-13]. Ces charges sont liées à la matrice par l'intermédiaire d'un silane.

Les charges contiennent une grande diversité de particules variant par la nature et la forme, la taille et le pourcentage, qui déterminent la structure du matériau [3] et surtout la classe de restauration qu'ils permettent de réaliser.

I. 3.2.1. La nature et la forme des charges: Elles peuvent avoir trois origines [5]:

a- Les charges minérales :

Sont formées de :

- Silice (SiO₂) sous différentes formes :
 - ✓ sous formes cristallines (cristobalite, tridymite, quartz) : ces formes sont dures et résistantes.
 - ✓ sous forme non cristalline (verre boro-silicaté) : qualités mécaniques et esthétiques intéressantes.

- Verres de métaux lourds qui confèrent au matériau sa radio opacité, par exemple:
 - ✓ silicate de verre de baryum ou de strontium.
 - ✓ verre de dioxyde de zirconium.
 - ✓ yttrium ou ytterbium trifluorés (YbF₃).

b- Les charges organiques:

Actuellement, on trouve des charges « organiques » : certains fabricants utilisent des charges à base de céramique organiquement modifiée, ce sont les *OrMoCers*. Il s'agit de macromonomères composés d'un noyau en silice inorganique greffé de groupements multifonctionnels de méthacrylate.

c-Les charges organo-minérales:

Les charges organo-minérales possèdent un noyau minéral (silice vitreuse ou aérosil) et une matrice résineuse polymérisée qui enrobe le noyau. Les micro-charges sont utilisées exclusivement sous cette forme.

I. 3.2.2. Taille des Charges :

On discerne des charges traditionnelles ou macrocharges (1 à 50 µm) composées de particules de verre ou de quartz de taille importante, et des microcharges (0,04 µm) constituées de silice (SiO₂). Des techniques ont été développées pour fractionner les macrocharges afin que leur taille se rapproche de celle des microcharges (midi- (1-10 µm) et mini- (0,1-1 µm) particules); (Tableau I.2).

Actuellement les recherches se tournent vers les nanotechnologies, et vers la commercialisation de composite contenant des nanoparticules (nanocharges) de 2 à 70 nm [14] .

I. 3.2.3. Taux de charge:

La proportion de charges peut être exprimée en fraction massique (% en poids) ou en fraction volumique (% en volume) [5]. Les résines composites dentaires modernes présentent un pourcentage moyen en charges d'environ 60 % en volume (valeurs limites : 20 à 90 %) et 80% en poids (valeurs limites : 30 à 90 %) [15]; (Tableau I.2).

Tableau (I.2): composition moyenne des principales familles de composite [16].

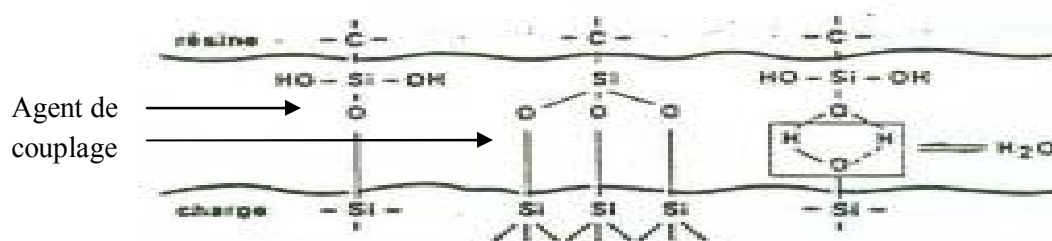
Propriétés	Macrocharges Conventionnels	Microcharges hétérogènes Copeaux	Hybrides midi	Hybrides mini microhybrides	Hybrides fluides	Hybrides compactables
Taille moyenne μm	1-50 verre quartz	• 0,04 SiO_2 • prépolymérisé : 5-50	1-10 verre 0,04 SiO_2	0,1-2,0 verre 0,04 SiO_2	0,4-1 verre 0,04 SiO_2	0,4-20 0,04 SiO_2
% volume	60-70	20-60	65-77	60-65	30-55	48-67
% poids	70-80	35-70	80-90	75-80	45-60	65-81

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

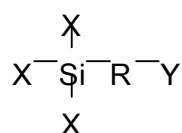
Il y a tout intérêt à augmenter les charges et à diminuer leur dimension mais ces deux points augmentent la viscosité du composite [5].

I. 3.3. Agent de couplage organo-silanes:

Les agents de couplage sont des molécules bi fonctionnelles utilisées afin de lier les charges à la résine (figure I.8).

**Figure I.8.** Schéma interface résine – charge [15].

La modification de surface de la charge est réalisée par un agent de couplage organo-silane de structure générale RYSiX_3 . Cette méthode appelée silanisation ou fonctionalisation.



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

R-Y = Groupe fonctionnel qui peut réagir avec phase organique

Le mécanisme général de greffage d'organo-silane à la surface de la charge est réalisé en trois étapes (Figure.I.9).

Etape 1 : La réaction d'hydrolyse en solution aqueuse de l'agent de couplage conduit, d'une part, à la formation de silanols et, d'autre part, à l'alcool correspondant au groupe alcoxy.

Etape 2 : La condensation intermoléculaire des silanols mène à la formation de polyorganosiloxanes. Cette réaction peut se poursuivre si le silane possède plusieurs fonctions hydrolysables. Dans ce cas, des oligosiloxanes de différentes tailles sont obtenus.

Etape 3 : La condensation des silanols avec les sites hydroxyles présents à la surface de la charge conduit à la formation de liaisons covalentes.

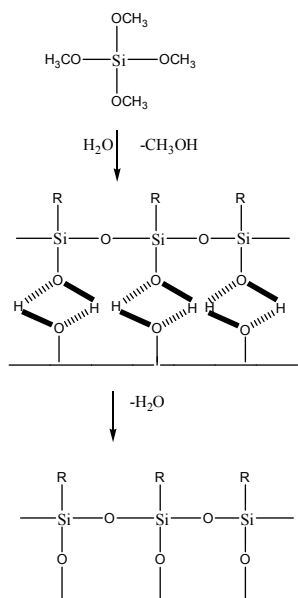


Figure I.9. : Hydrolyse et condensation de molécules d'organo-silane sur une surface inorganique [17].

Il existe actuellement, une grande variété d'agents de couplage disponibles sur le marché (Figure I.10).

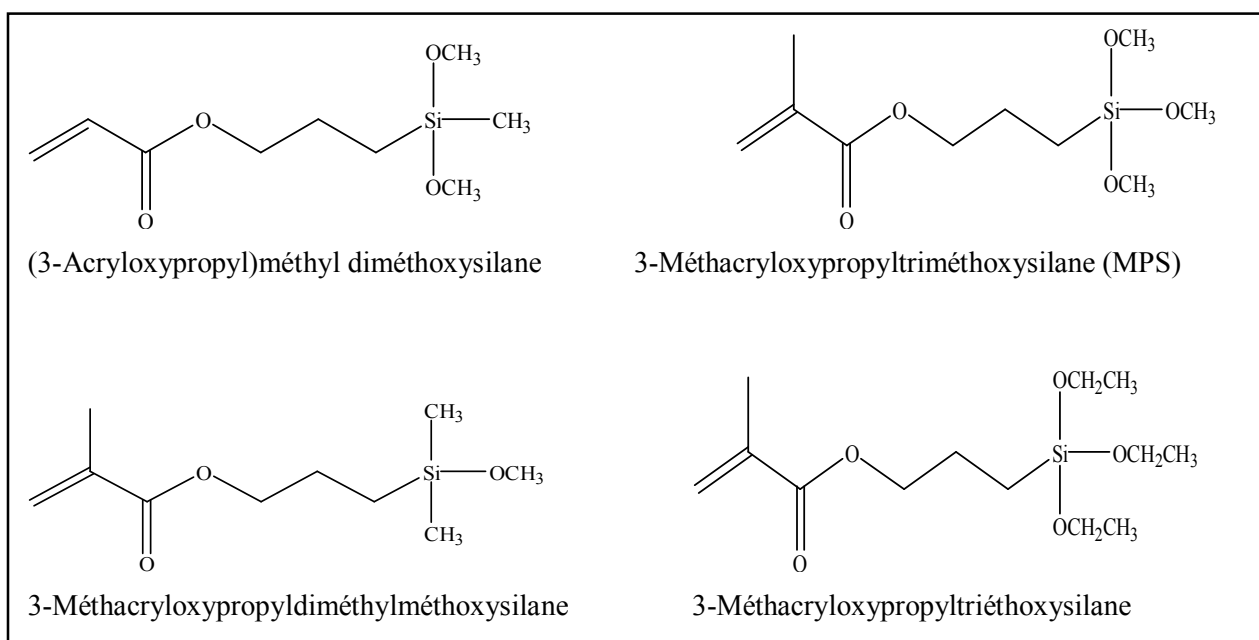


Figure I.10: Différents types d'agents de couplage réactifs ou polymérisables [18].

1.4. Différentes générations de composites:

1.4.1. Composites de première génération [4]:

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

1.4.2. Composites de deuxième génération

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

1.4.3. Composites de troisième génération:

C'est en 1979 que les composites de troisième génération apparaissent afin de corriger les principaux défauts des générations précédentes, notamment un rendu esthétique insatisfaisant, une résistance à l'attrition et à l'abrasion faible ainsi qu'un polissage difficile et de mauvaise qualité diminuant leur esthétique et leur pérennité. L'ensemble de ces inconvénients a poussé la communauté scientifique à mettre au point des composites de troisième génération « les composites microfins ».

La principale modification apportée aux composites précédents est la nature submicronique, des particules de charges, dont la taille moyenne est de 0,04 microns (au lieu des 40 microns des composites de première et deuxième générations). On distingue différents composites de troisième génération. Les charges de ces composites sont des particules de silice amorphe.

- ✓ Les composites microfins homogènes,
- ✓ Les composites microfins hétérogènes
- ✓ Les composites hybrides simples ou complexes.

1.4.4. Les composites actuels:

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

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

a) Les résines composites microhybrides:

Le début des années 80 a vu l'introduction des composites dits « hybrides », destinés à se substituer à l'amalgame pour les restaurations en secteur postérieur. Ces composites contiennent des charges de verre d'une taille moyenne de 1 à 3 μm ainsi qu'une petite quantité de silice colloïdale (0,01 à 0,03 μm).

b) Les composites nanochargés:

Récemment, un nouveau type de résine composite a été présenté sur le marché : les composites nanochargés. Pour se faire, les fabricants ont employé la nanotechnologie afin d'améliorer les propriétés des composites. Les objectifs de cette nanotechnologie sont de retrouver dans ces nouveaux composites l'esthétique des composites microchargés et les propriétés des composites hybrides. La taille des nanocharges est de 10^{-9} m.

La faible dimension des charges permet d'améliorer l'état de surface, le polissage et la résistance à l'usure. Le comportement spécifique des nanoparticules sur le plan de la viscosité des mélanges résines-charges autorise une augmentation significative du pourcentage des charges. Ceci permet de diminuer la rétraction de prise et d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques.

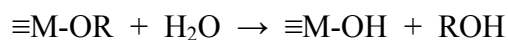
Le frein majeur à l'utilisation des nanocharges préparées ex situ est la difficulté à compatibiliser ces nanocharges dans la matrice organique par la voie classiquement employée pour les microcharges : la silanisation. L'utilisation de matériaux hybrides organominéraux obtenus par le procédé sol-gel peut permettre de résoudre ce problème.

b-1- Le procédé sol-gel pour la synthèse des matériaux dentaires hybrides nanocomposites:

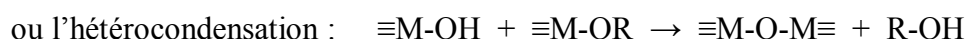
Les matériaux sol-gel hybrides organique-inorganique ont ainsi été largement étudiés ces dernières années pour l'élaboration de nanocomposites [19-20-21]. Généralement ces matériaux combinent des structures organiques, comme des oligomères et des polymères, à

des oxydes inorganiques de taille nanométrique provenant de précurseurs hybrides de la formule $M(OR)_z$ avec $M = Si, Sn, Ti, \dots$ et $OR =$ un groupement alcoxyde. Le procédé sol-gel de la synthèse de ces matériaux se déroule en deux étapes :

Il consiste en une succession de réactions d'hydrolyse des groupements alcoxydes du précurseur :



et de condensation des groupements hydroxyles formés selon deux mécanismes :



Le procédé sol-gel est généralement réalisé en milieu aqueux et en présence d'un catalyseur (acide ou basique). En solution, le procédé sol-gel va créer une quantité croissante d'espèces condensées menant à un sol visqueux (agrégation d'oligomères ou de polymères inorganiques réticulés formant une solution colloïdale) puis à un gel (réseau solide).

Dans les composites dentaires le précurseur hybride utilisé pour la synthèse des matériaux hybrides organique-inorganique est de type organotrialkoxysilane de formule $R-Si(OR')_3$ dans lesquels OR' est un groupement alcoxyde et R un groupement organique susceptible de réagir ultérieurement dans une étape de polymérisation[22-23].

Après hydrolyse et polycondensation ces précurseurs forment un réseau d'oxyde de taille nanométrique (Figure I.11) [24].

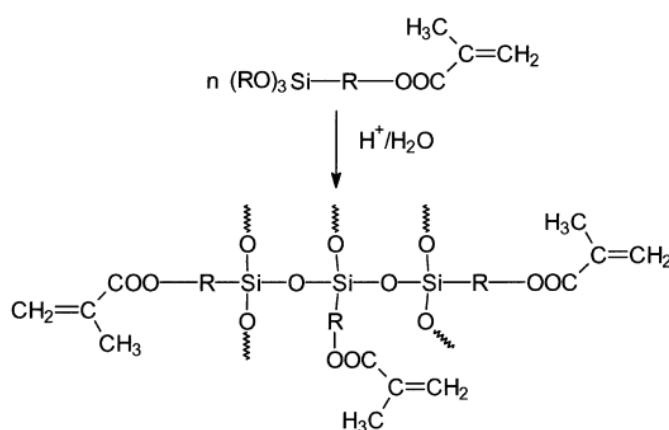


Figure I.11: Réaction de formation d'un réseau nano-structuré Si-O-Si à partir d'un alcoxysilane par procédé sol-gel.

Enfin une réaction de polymérisation permet de lier chimiquement la structure organique aux oxydes inorganiques (Figure I.12).

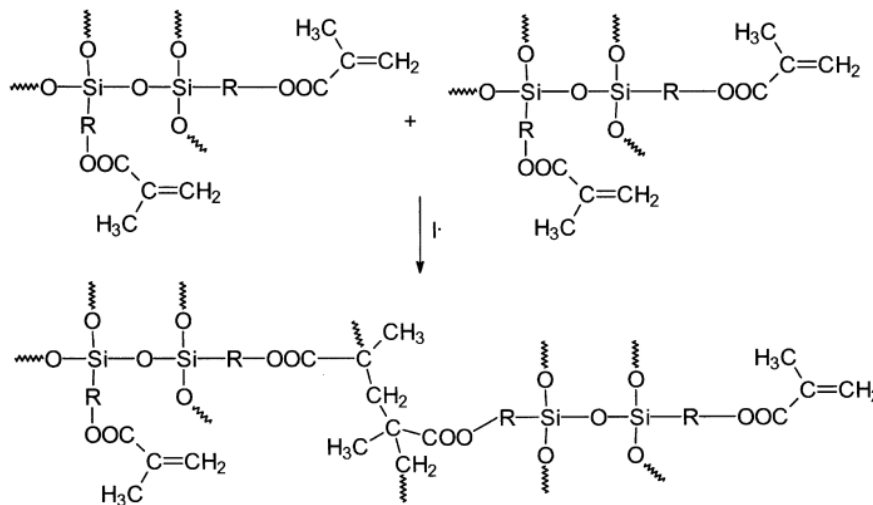
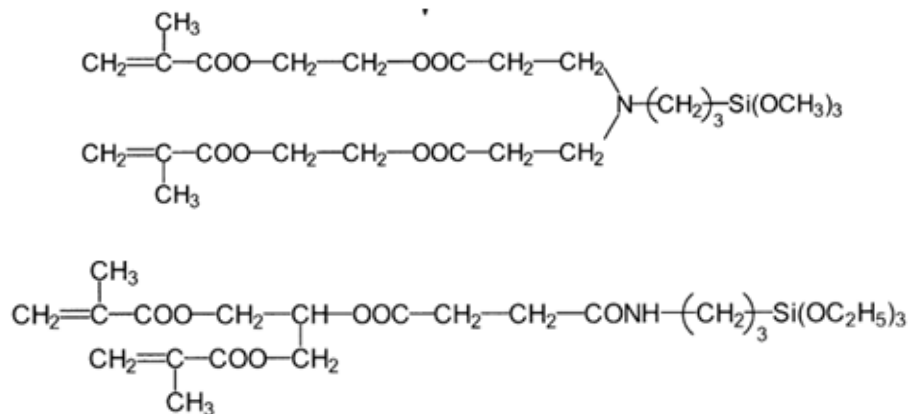


Figure I.12 : Formation d'un réseau tridimensionnel par polymérisation des fonctions méthacrylate [24].

Wei et al. [25] Ont montré l'intérêt de ces matériaux pour les applications dentaires puisqu'ils permettent d'obtenir une matrice polymérisable à faible retrait volumique.

Des exemples de précurseurs hybrides utilisés dans la méthode sol-gel pour la synthèse des matériaux dentaires hybrides nanocomposites sont présentés Figures (I.13) à (I.15). Ces matériaux peuvent présenter différentes structures : linéaires (Figure I.13), cycliques (Figure I.14), polyédriques ou constitués d'un cœur inorganique entouré de bras polymérisables [26-27] (Figure I.15). La polymérisation sol-gel de ces précurseurs organosilanes donne naissance à des structures hybrides dites « polysilsesquioxanes (POSS) ».



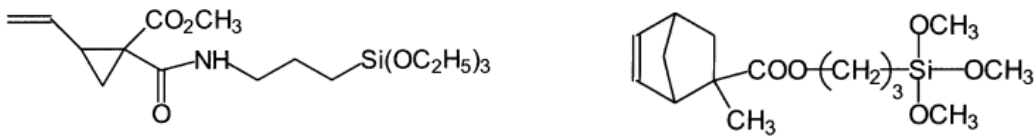


Figure I.13: Exemple de précurseurs hybrides à structure linéaire [24] .

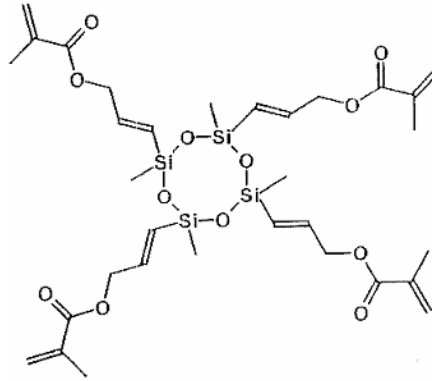


Figure I.14 : Exemple de précurseur hybride à structure cyclique[24] .

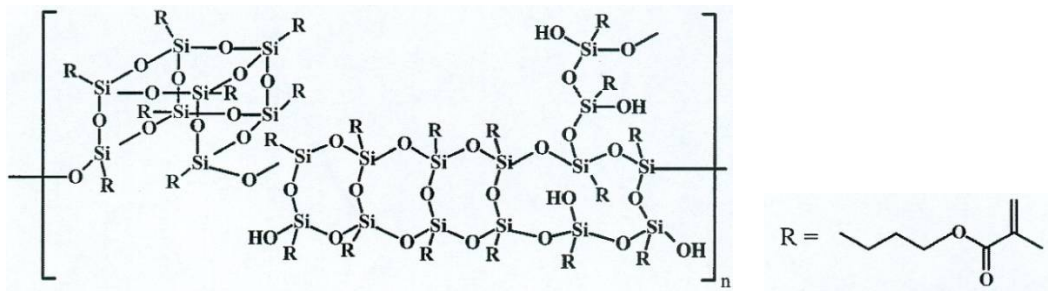


Figure I.15: Structure générale de polysilsesquioxane tridimensionnel formé à partir de précurseur hybride 3-MPS [17]

Les nanoparticules générées par le procédé sol-gel ont des propriétés très différentes des particules obtenues par les procédés classiques: elles se comportent plus comme un liquide que comme un solide, ce qui permet d'augmenter leur pourcentage dans les résines sans augmentation majeure de leur viscosité.

1.5. Les propriétés mécanique des composites dentaires:

Un matériau destiné à remplacer une perte tissulaire dentaire doit avoir des propriétés identiques, ou se rapprochant le plus possible de celles de la substance à remplacer. Des exemples de propriétés mécaniques des composites dentaires sont représentés dans le tableau.

Tableau 1.3 : Propriétés mécaniques des composites dentaires [5].

Famille	Viscosité	Nb	Taille des particules de charges	% charges (poids)	% charges (volume)	Module d'élasticité (GPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Dureté Vickers	Rétraction de prise
Macrochargé	Moyenne	1	1 à 40 µm	78,0	67,0	12,3	109,7	62,3	1,8 - 2,4
Microchargés et	Moyenne	9	Particules prépolymérisées de 10 à 50 µm. Microcharges de 0,04 µm	57,1 (46,0 - 77,0)	42,7	5,2 (2,3 - 9,2)	66,3 (48,4 - 90,0)	30,8 (15,4 - 54,7)	3,08
	Fluide	2		52,0 (45,0 - 59,0)	38,1	4,4	96,0	30,0	Non disponible
Microchargés renforcés	Moyenne	2		72,8 (69,0 - 76,5)	58,5	6,8 (6,0 - 7,7)	90,4 (78,0 - 102,8)	35,0	3,15
	Compactable	1		77,0	46,0	6,5	125,0	41,5	2,7
Hybrides	Moyenne	45	1 à 1,5 µm / Macrocharges de 10 à 15 µm et microcharges de 0,04µm	Microhybrides : 0,6 à 1µm 78,0 (72,0 - 86,0)	60,0	9,3 (3,6 - 17,7)	109,8 (58,0 - 204,0)	57,0 (25,8 -	3,04
	Fluides	26		Nanochargés : < 0,4µm. Nanochargés 64,5 (45,0 - 76,0)	45,9	4,5 (1,9 - 5,9)	88,0 (42,8 - 114,3)	20,6 (8,5 - 30,0)	4,68
	Compactable	15		79,1 (66,0 - 86,0)	66,1	9,5 (2,9 - 14,6)	112,1 (51,2 - 150,0)	50,2 (24,2 - 74,0)	2,58
Ormocers	Moyenne	3	< 1 à 1,5 µm + Nanoparticules	76,7 (76,0 - 77,0)	59,4	6,9	100,4 (90,8 - 110,0)	49,1 (32,3 - 65,8)	2,05
	Fluide	1		63,0	Non disponible	4,4	86,7	20,6	2,92

I.6. Photopolymérisation des résines composites dentaires:

Une réaction de photopolymérisation est par définition une réaction en chaîne dont l'étape d'amorçage est de nature photochimique. Le principe d'une réaction de photopolymérisation consiste à produire des espèces actives pour amorcer la polymérisation. Une fois la réaction amorcée, le monomère fluide est transformé en un polymère solide. Si le monomère est multifonctionnel (possédant au moins deux fonctions réactives), on obtient un réseau tridimensionnel réticulé (figure I.16) [28-29-30].

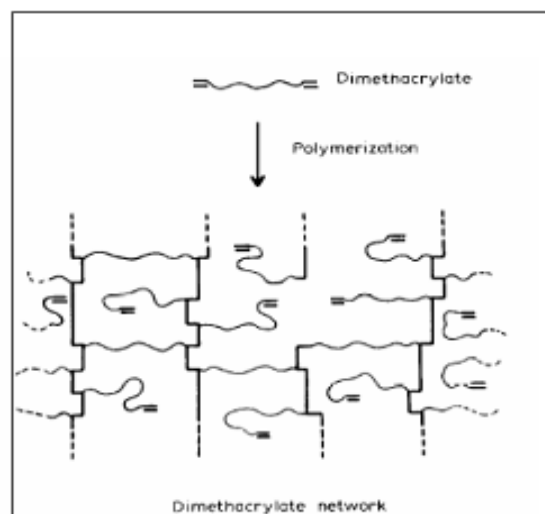


Figure I.16: Formation de réseau tridimensionnel par photopolymérisation.

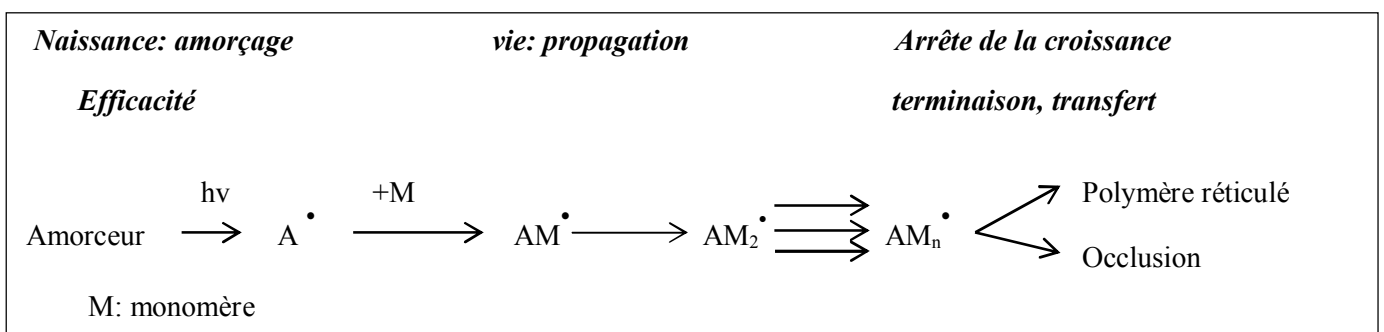
Les espèces actives lors de l'étape d'amorçage peuvent être de trois sortes :

- ✓ radical : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.
- ✓ carbanion: donnant lieu à une polymérisation anionique.
- ✓ carbocation: donnant lieu à une polymérisation cationique [31].

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

1.6.1.Mécanisme de polymérisation radicalaire:

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



FigureI.17 : mécanisme général de polymérisation radicalaire.

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

1.6.2.Degré de conversion:

Le degré de conversion est le pourcentage de doubles liaisons C=C des monomères (méthacrylate) qui se convertit en simple liaison C-C lors de la réaction de Polymérisation. La conversion n'est jamais totale (100%) et varie généralement de 50 à 60% [5] pour les résines composites dentaires.

Le taux de conversion dépend de plusieurs paramètres:

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

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

I.6.2.1. Lampes utilisées en odontologie:

À ce jour, la photopolymérisation des résines composites peut s'effectuer avec quatre types de lampes : les lasers, les lampes à arc plasma (ou lampes au xénon), les lampes halogènes et les lampes à diodes électroluminescentes [32-36]. Le tableau I.4 résume les avantages et inconvénients de chaque lampe de photopolymérisation.

Tableau I.4: Avantages et inconvénients de chaque lampe de photopolymérisation.

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

I.7. La résine composite et les tissus dentaires:

I.7.1. Tissus dentaires: rappels

Les résines composites dentaires en peuvent être contact avec trois tissus dentaires différents : l'émail, la dentine et le cément.

Une dent est une structure vivante qui comprend, du centre vers la périphérie, la pulpe dentinaire entourée par la dentine elle-même recouverte d'émail dans la partie coronaire et de cément dans la partie radiculaire [3]. La figure I.18 montre une coupe schématique d'une dent.

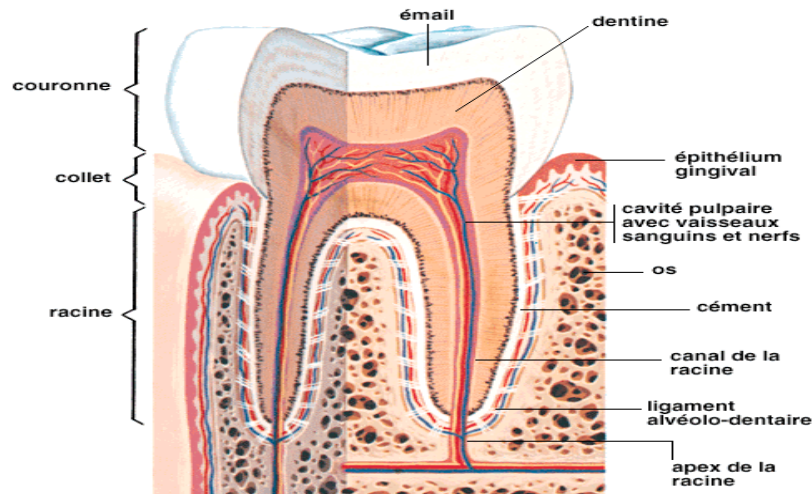


Figure I.18: coupe schématique d'une dent.

I.7.2. L'interface dent-résines composites [37]:

L'interface est la zone intermédiaire entre la dent et la restauration. Elle permet de définir l'étanchéité de la restauration. C'est à son niveau que toutes les liaisons mécaniques, physiques, et chimiques se font entre les tissus durs de la dent et les matériaux de restauration (figure I.19).

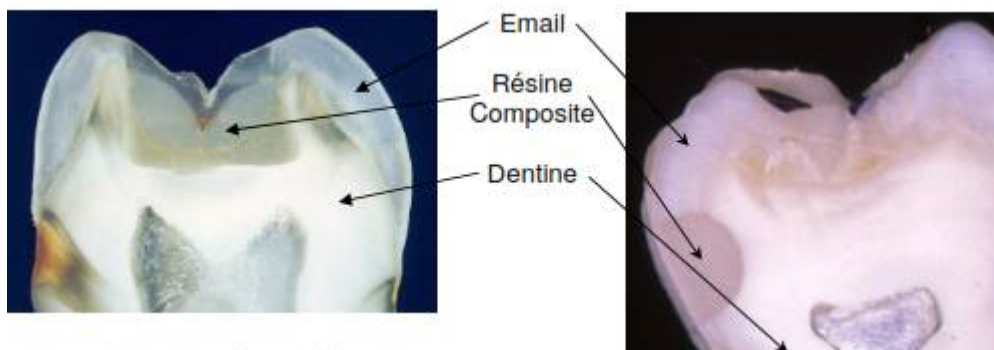


Figure I.19: microphotographies (10x) de restaurations en résine composite, d'après Dietschi D. et Spreafico R [15].

Ces tissus présentent des structures fondamentalement différentes, ce qui, implique une mise au point sur la problématique de l'interface biomatériau/substrat dentaire.

Une bonne maîtrise de l'interface contribue au succès des restaurations aux résines composites, donc peuvent reconstituer tout ou une partie de l'odontologie a cause :

- en respectant un cahier des charges adaptées aux conditions de sollicitations rencontrées dans le milieu buccal.
- en étant biocompatibles.
- en présentant une certaine pérennité.

Conclusion

De nombreuses générations de résines composites se sont succédées pour arriver à la mise au point d'un matériau de restauration proche de l'idéal. L'évolution structurale des composites a surtout été marquée par l'augmentation du pourcentage de charges, la diminution de leur taille, la modification de leur forme, l'amélioration de l'agent de couplage (silane), les résines composites actuelles se rapprochent des céramiques dentaires. Cependant elles représentent une classe de matériaux bien distincte.

Les résines composites se sont fortement développées. Le passage Des composites macrochargés à la « nano » technologie permis utilisé Les matériaux hybrides organominéraux sont synthétisés par des procédés sol-gel.

Références bibliographiques

- [1] G. Burdairon, Abrégé de matériaux dentaires. Editions Masson, 1981.
- [2] CRAIG R.G., POWWERS J.M., WATAHA J.C. Properties and manipulation – 7ième ed. Dent. Mater. St Louis: Moby, 2000, p. 57-68.
- [3] M. Rouby, Étude de systèmes d'amorçage photochimique appliqués aux résines dentaires. Thèse doctorat 1995.université montpellier II, France.
- [4] A. Eichelberger, Détermination des coefficients d'absorption de la lumière des couleurs dentines par une résine composite - Signum ceramis® - et une céramique dentaire – Hera Ceram Press®: Comparaison de deux méthodes d'évaluation. Thèse, diplôme d'état en chirurgie dentaire 1985. Université henri poincare-Nancy1, Paris.
- [5] A. Raskin, Les résines composites. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires , (2009-2010).
- [6] Van Noort R. Structure of polymers. In: Van Noort R, editor. Introduction to dental materials. St. Louis: CV Mosby; 2002. p. 33-41.
- [7] Pappas S.P., « UV Curing: science and technologie », II, Technologie Marketing Corporation, New York, 1985, 3.
- [8] http://albemarle.com/fw/filemanager/fm_file_manager_download.asp
- [9] Rawls HR, Esquivel-Upshaw J. Restorative resins. In: Anusavice KJ, editor. Phillips' science of dental materials. St. Louis: WB Saunders; 2003. p. 399-441.
- [10] Chen Y.C., Ferracane J.L., Prahl S.A., Quantum yield of conversion of the photoinitiator camphoroquinone. Dental Materials, 23, 655-664, 2007.
- [11] 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.
- [12] J. Qu, C.P. Wong, IEEE Trans. On Components and Packaging Technology, 25, (2002) 53. 7) 2023.
- [13] Les cours des biomatériaux dentaires de 2année chirurgie dentaire.
- [14] F. Cyril, restauration esthétique antérieure : de la résine composite a la facette ceramique, comparaison et criteres de choix. Thèse doctorat 2013, Université clude bernard-lyon . France.
- [15] C. charton, matrices expérimentales usage odontologique: formulation, élaboration, caractérisation et influences sur les contraintes de contraction, thèse doctorat 2009, Nancy-université, France.

- [16] J. Vreven, A. Raskin, J. Sabbagh, G. Vermeersch, G. Leloup, «Résines composite». EMC (Elsevier SAS, Paris). Odontologie, 23-065-E-10, 2005.
- [17] Antonucci J.M., Dickens S.H., Fowler B.O., Xu H.H.K., McDonough W.G., Chemistry of Silanes : Interfaces in Dental Polymers and Composites. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 110, 541-558, 2005.
- [18] N. Giang, Nanoparticules Hybrides Oxydes Metalliques/ Polymeres: Synthèse Et Caractérisation, Thèse Doctorat 2011, Université du Sud Toulon-Var, France.
- [19] Pellice S., Galliano P., Hybrid Sol-Gel coatings produced from TEOS and γ -MPS, J. Sol Gel Sci. Technol., 28, 81-86, 2003.
- [20] Czarnobaj K., Sol-Gel-processed silica/polydimethylsiloxane/calcium xerogels as polymeric matrices for metronidazole delivery system. Polym. Bull., 66, 223-237, 2011.
- [21] Li F., Zhou S., Wu L., Preparation and characterization of UV-curable MPS-modified silica nanocomposite coats. J. Appl. Polym. Sci., 98, 2274-2281, 2005
- [22] Belon C., Synthèse de revêtements hybrides organique-inorganique par photopolymérisation Sol-Gel. Thèse de Doctorat, U.H.A. de Mulhouse, 2010
- [23] Malucelli G., Priola A., Sangermano M., Amerio E., Zini E., Fabbri E., Hybrid nanocomposites containing silica and PEO segments: preparation through dual-curing process and characterization. Polymer, 64, 2872-2879, 2005
- [24] Moszner N., Salz U., New developments of polymeric dental composites, Prog. Polym. Sci., 26, 535-576, 2001
- [25] Wei Y., Jin D., Xu J., Baran G., Qui K.Y., Mechanical properties of interface-free polyacrylate-silica hybrid sol-gel materials for potential dental applications. Polym. Adv. Technol., 12, 361-368, 2001
- [26] Zech J., Lechner G., Hardenable mass with silane dendrimers, US Patent 6 335 413, ESPE Dental AG, 2002.
- [27] Weinmann W., Thalacker C., Guggenberger R., Siloranes in dental composites. Dental Materials, 21, 68-74, 2005.
- [28] Smith D.C., Posterior composite resin dental restorative materials, Vanherle G., Smith D.C. (Eds.), Amsterdam: Peter Szulc, P: 47-60,1985.
- [29] Cook W.D., Beech D.R., Tyas M.J., Structure and properties of methacrylate based dental restorative materials, Biomat., 6: 362-367,1985.
- [30] Soh M.S., Yap A.U.J., Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures, J.Dent., 32: 321-326,2004.

- [31] J.L.Halary,F.Lauprêtre « De la macromolecule au matériau polymère : synthèse et propriétés des chaînes », Ed Belin,2007, pp 40.
- [32] 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.
- [33] Bolla M., St-Georges A.J., Fortin D., Photopolymérisation des composites dentaires: quoi de neuf ?, *J. Dent. Québec*, XXXIX: 149-157,2002.
- [34] Mills R.W., Blue light emitting diodes; an alternative method of light curing, *Br. Dent. J.*, 178: 169,1995.
- [35] Mills R.W, Jandt K.D, Ashworth S.H., Dental composite depth of cure with halogen and blue emitting diode technology, *Br. Dent. J.*, 186, 8: 388-91,1999.
- [36] Stahl F., Ashworth S.H., Jandt K.D., Mills R.W., Light-emitting (LED) diode polymerisation of dental composites: flexural properties and polymerisation potential, *Biomat.*, 21: 1379-85,2000.
- [37] M.Diallo, Les Facteurs Influençant L'étancheite, Des Restaurations Aux Resines Composites : Incidences Cliniques, These De Doctorat 2008, Université Cheikh Anta, Dakar Sénégal.

CHAPITRE II

Fonctionnalisation des nanocharges

II. Introduction:

Comme on a dit dans le chapitre précédant, les charges minérales, afin qu'elles ne se comportent pas comme des défauts dans le réseau polymère, les charges doivent subir un traitement de surface appelé silanisation (ou fonctionnalisation).

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation des nanocharges minérales des composites dentaire par deux méthodes de synthèse : Procédé sol-gel conventionnel et procédé sol-gel photoamorcé. L'agent de greffage utilisé pour le traitement de surface, le précurseur hybride 3-MPS et les nanocharges traitées, l'oxyde de zirconium et l'oxyde d'aluminium. Les résultats obtenus des deux méthodes de greffage seront comparés et caractérisés par différentes techniques.

II.1. Protocole expérimental:

II.1.1. Les produits utilisés:

- **Les nanocharges:** ce sont des charges inorganiques ZrO_2 et Al_2O_3 , sous forme de poudre, les caractéristiques physico-chimiques de ces poudres sont présentées dans le tableau II.1

Tableau II-1 : Caractéristiques physicochimiques des charges utilisées.

Charges	Nom commercial (fournisseur)	Densité(g/cm^3)	Diamètre (nm)	Surface spécifique (m^2/g)
Al_2O_3	Al_2O_3	3,9	10	100
ZrO_2	ZrO_2	5,8	< 100	50

- Précurseur hybride 3-MPS:

Dans cette partie, l'agent de couplage utilisé est le 3-méthacryloxypropyl-triméthoxysilane noté 3-MPS [1]. Sa formule chimique est $C_{10}H_{20}Si$. Sa masse molaire est égale à 248,35g/mol. La structure de 3-MPS est donnée sur la Figure II.1.

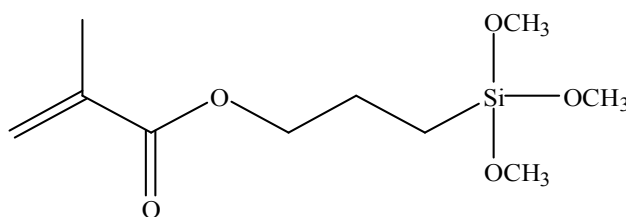


Figure II.1: La structure de 3-MPS.

-Photoamorceur:

Le photoamorceur utilisé pour le greffage de 3-MPS par la voie photoamorcée est l'irgacure250® (I250). Un sel d'iodonium qui plus utilisés pour la polymérisation cationique, leur structure est donnée sur la Figure II.2.

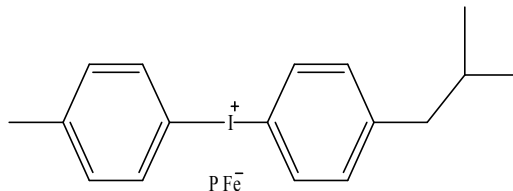


Figure II.2: (4-méthylphényl) [4-(2-méthylpropyl)phényl]iodonium hexafluorophosphate [2].

II.1.2 .Fonctionnalisation des charges:

Le greffage de l'agent de couplage 3-MPS sur les charges a été réalisé selon deux types de procédés (Figure II.3) :

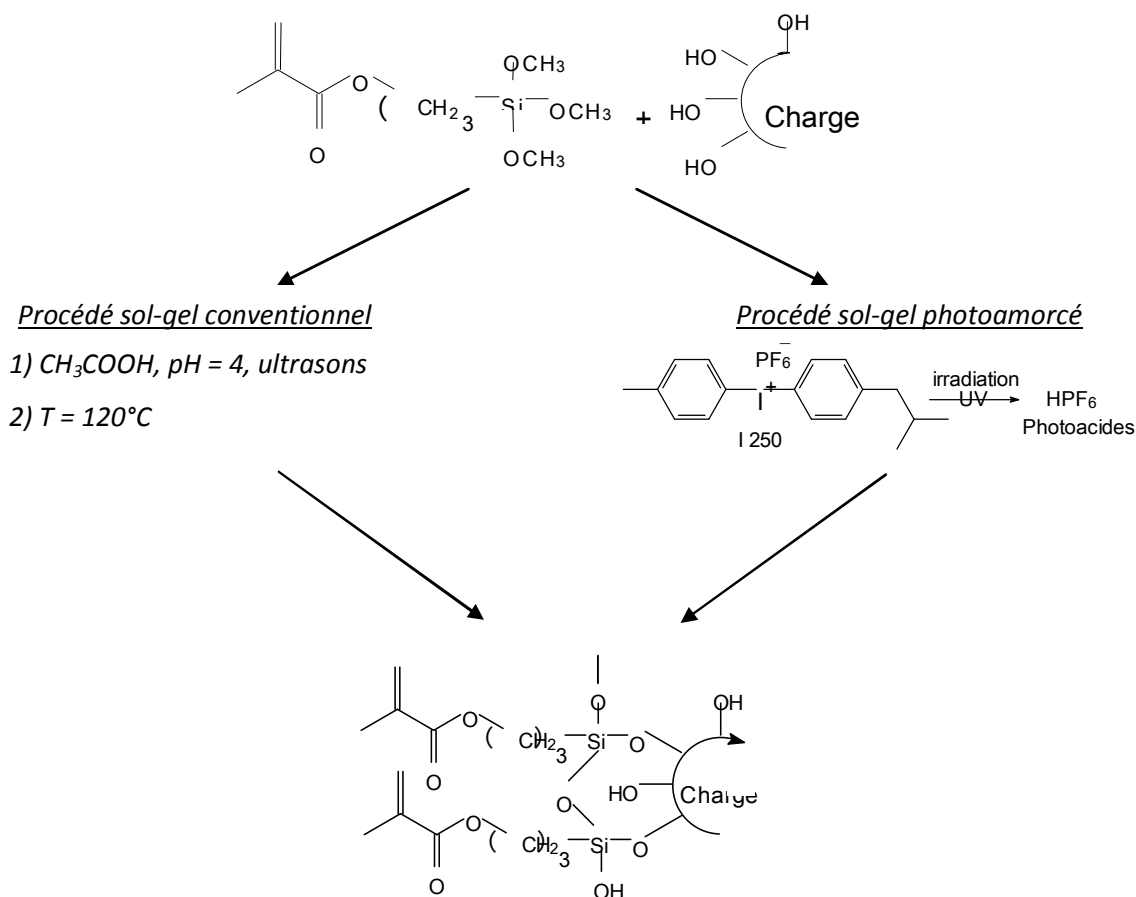


Figure II.3: Procédés de greffage du 3-MPS sur la charge.

II.1.2.1. Mode opératoire:**II.1.2.1.a. procédé sol-gel conventionnel:**

0,2 ml de précurseur hybride 3-MPS sont solubilisés dans 100 ml d'eau distillée. Le pH de la solution est ajusté à 4 par ajout d'une solution d'acide acétique. Après 10 min sous ultrasons, 1 g de ZrO_2 a été ajouté. L'ensemble est placé sous ultrasons pendant 1 heure. La réaction de condensation est alors réalisée dans un four à 120°C pendant 4 heures [3].

La fonctionnalisation de la charge Al_2O_3 est réalisée selon le même protocole en utilisant 0,5 ml de 3-MPS et 1 g d' Al_2O_3 [4].

Les charges fonctionnalisées sont ensuite lavées 3 fois à l'eau distillée, puis 3 fois avec du l'éthanol, filtrées et séchées à l'aire pendant 24h.

II.1.2.1.b. procédé sol-gel photoamorcé:

Des formulations comprenant 70% en masse de ZrO_2 et 30% en masse de 3-MPS ou 40% en masse d' Al_2O_3 et 60% en masse de 3-MPS ont été préparées. Les quantités de charge choisies ici correspondent aux quantités maximales pouvant être dispersées dans le 3-MPS. 2 % en masse du photoamorceur Irgacure 250 ® a ensuite été ajouté. L'ensemble est mélangé sous agitation à température ambiante durant 20 min.

Ces formulations sont alors étalées sur une plaque de verre. La réaction de greffage est ensuite réalisée sous humidité atmosphérique et amorcée par le rayonnement UV.

Les particules fonctionnalisées sont ensuite lavées 3 fois avec du l'eau distillé séchées sous vide avant d'être broyées.

II.2. Caractérisation de nanocharge fonctionnalisées :

Des techniques d'analyse comme la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) [5], et l'analyse thermogravimétrique (ATG) [6] ont été utilisé pour caractériser le greffage de 3-MPS sur la surface de zircone et d'alumine avant et après fonctionnalisation.

II.2.1. La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier:

Une étude comparative entre les spectres FTIR du 3-MPS seul (figureII.4), de la charge avant et après fonctionnalisation (figuresII.5 et II.6) a été menée.

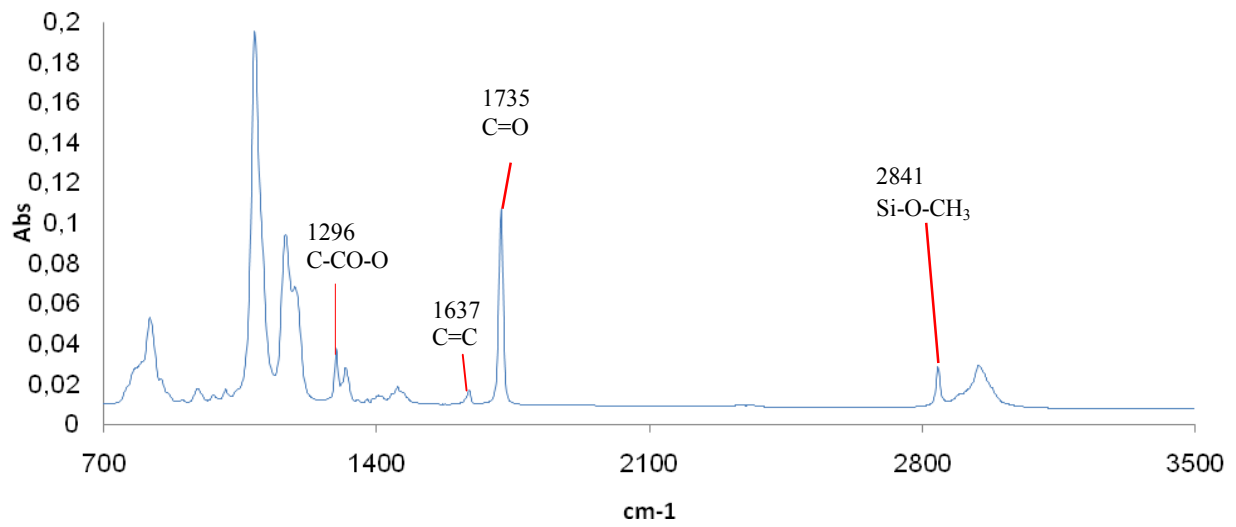


Figure II.4: Spectres IR de 3-MPS.

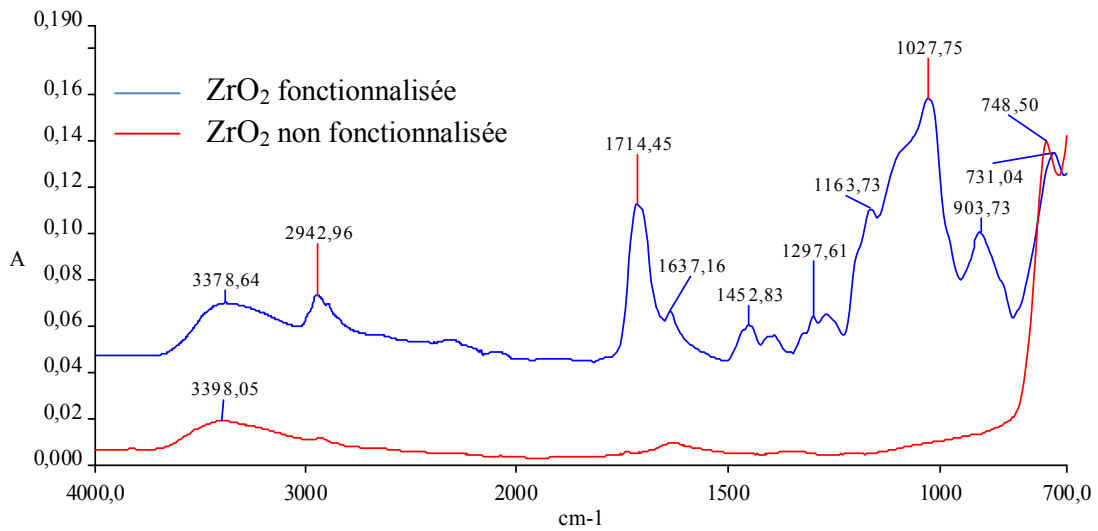


Figure II.5: Spectres FTIR de la zircone avant et après fonctionnalisation.

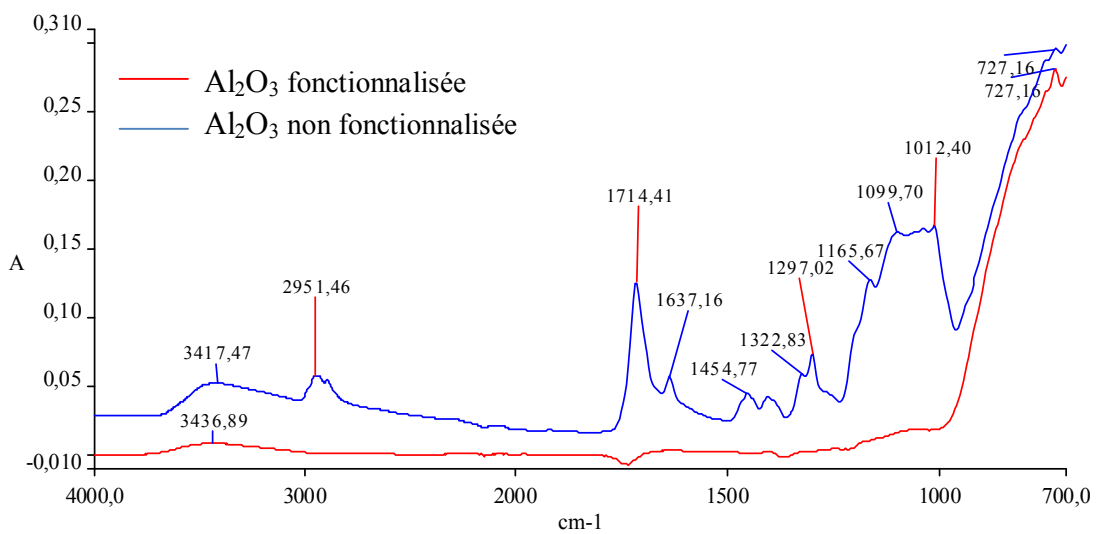


Figure II.6: Spectre FTIR de l'alumine avant et après fonctionnalisation.

Quel que soit le procédé de greffage utilisé, les spectres IR des charges greffées par le 3-MPS montrent la disparition de la bande à 2841cm^{-1} (CH_3 - élongation symétrique) caractéristique des fonctions Si-O-Me, prouvant que la réaction d'hydrolyse a eu lieu, au profit de l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 1637 et 1735cm^{-1} qui caractérisent, respectivement, la liaison C=C du groupement méthacrylate et la liaison C=O du groupement carbonyle présents dans le 3-MPS.

II.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG):

La présence de matière organique de 3-MPS sur la surface des charges a été confirmée par analyse thermogravimétrique (Figure II.7 et II.8). On remarque, pour les deux procédés de greffage, une perte de masse qui s'ajoute à celle observée sur les charges non fonctionnalisées. Cette perte de masse correspond à la dégradation de l'agent de couplage greffé à la surface des charges. L'absence de perte de masse vers 152°C (point d'ébullition du 3-MPS (Figure II.9) confirme l'absence de molécules de 3-MPS non greffées.

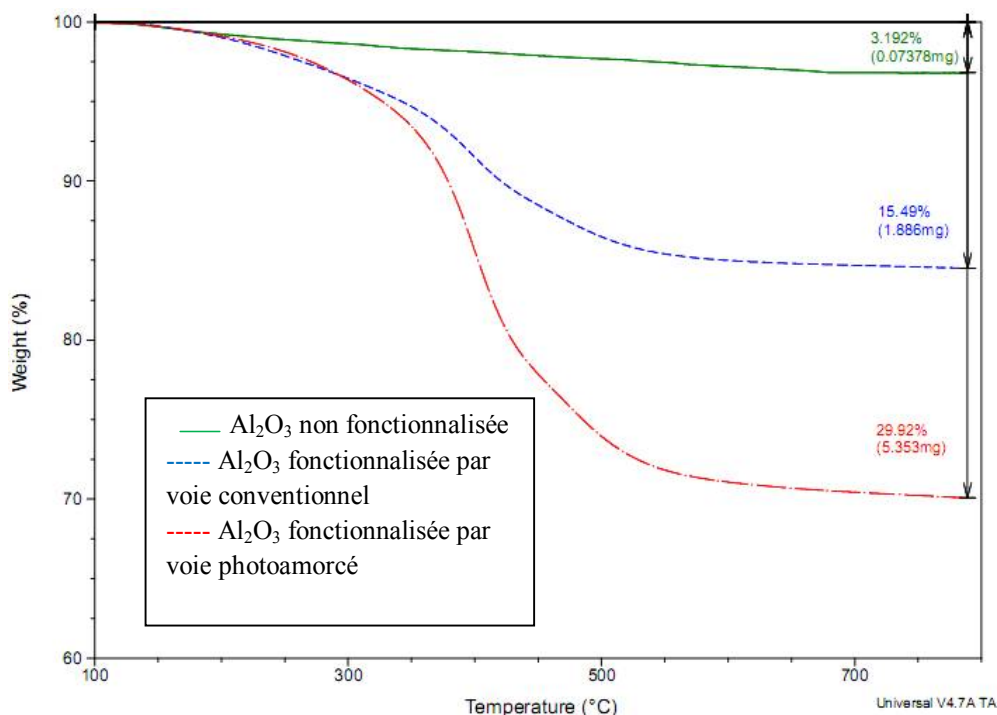


Figure II.7: Thermogramme ATG d'Al₂O₃ fonctionnalisée par les deux procédés.

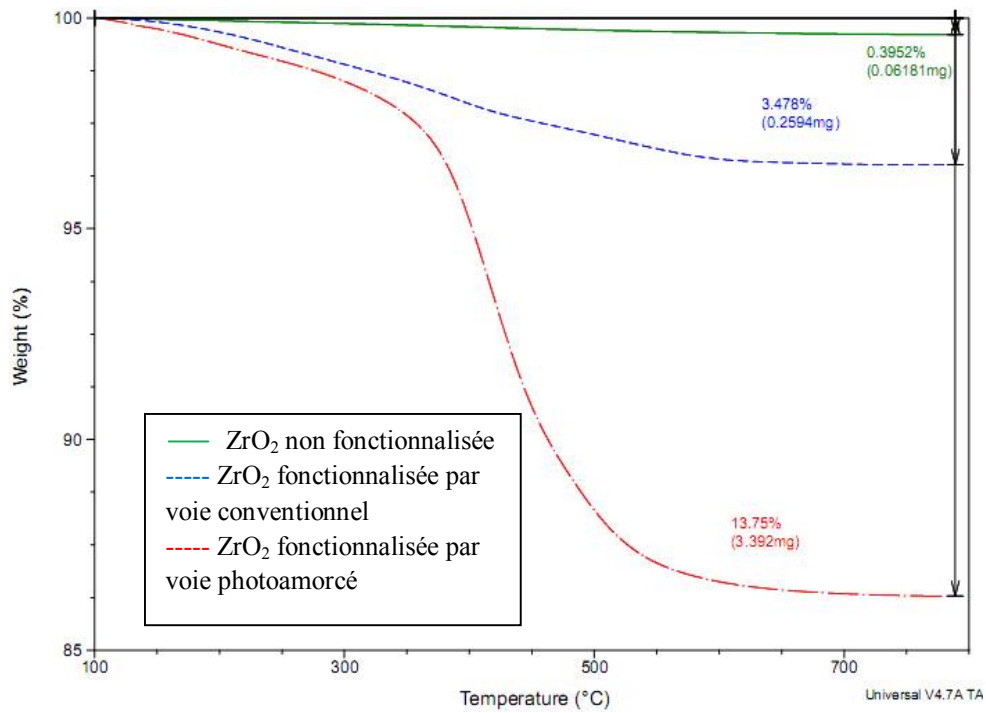


Figure II.8: Thermogramme ATG de ZrO₂ fonctionnalisée par les deux procédés.

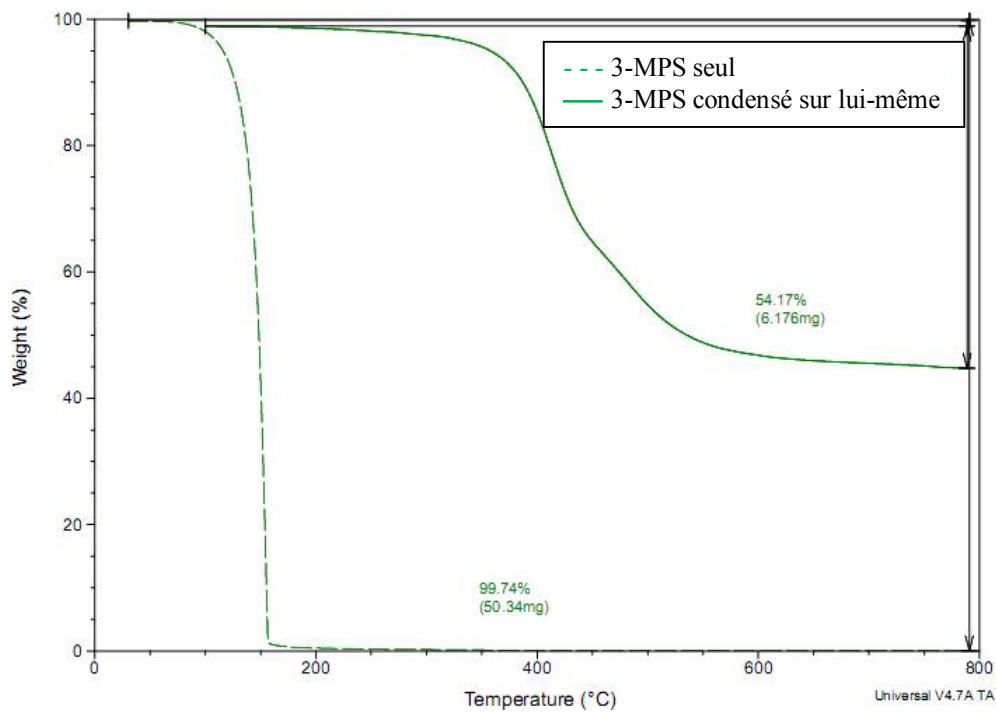


Figure II.9: Thermogramme ATG de 3-MPS seul et du 3-MPS condensé sur lui-même.

Le taux de greffage du 3-MPS peut être calculé à partir de la formule suivante [7]:

$$Q(\mu\text{mol} / \text{m}^2) = \frac{m_i - m_f}{S_{\text{spec}} \times M \times m_i} \times 10^6 \quad \text{Eq: (II.1)}$$

où $(m_i - m_f) / m_i$ correspond au pourcentage de perte de masse de matière organique entre 100°C et 800°C, M (g/mol) est la masse molaire du fragment greffé (dans notre cas, $M = 203$ g/mol) et S_{spec} ($m^2 \cdot g^{-1}$) est la surface spécifique des particules minérales.

Tableau II.2 : Calcul du taux de greffage du 3-MPS en fonction du procédé utilisé.

Nature de la charge	Al ₂ O ₃		ZrO ₂	
	Conventionnel	Photoamorcé	Conventionnel	Photoamorcé
Perte de masse (%)	12,3	26,7	3,1	13,4
Rendement de greffage (%)	36,9	44,5	18,6	44,5
Quantité greffée Q ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	6,1	13,2	3,0	13,1

Les résultats du tableau II.2 montrent que la fonctionnalisation des charges par voie photochimique est beaucoup plus efficace que par voie conventionnelle. Néanmoins, la voie photochimique ne permet pas d'obtenir des quantités importantes de charges greffées, ce procédé s'effectuant en couches minces.

Conclusion:

Au cours de cette étude, le greffage d'un trialkoxysilane, le 3-MPS, à la surface des nanoparticules a été mis en œuvre selon deux procédés sol-gel : la voie conventionnelle et la voie photoamorcée. Les résultats obtenus par FTIR et TGA ont permis de mettre en évidence la présence de 3-MPS sur la surface des nanocharges.

Selon le thermogramme de l'ATG, la fonctionnalisation des nanocharges par le procédé photoamorcé est plus efficace que par le procédé conventionnel.

Références bibliographiques

- [1] Zou, H.; Wu, S.S.; Shen, *Chem. Rev.* 2008, 108, 3893-3957.
- [2] C. belon, synthèse de revêtements hybrides organique-inorganique par photopolymérisation sol-gel. Thèse de doctorat 2010, Université de haute Alsace. France.
- [3] F. Peditto, Photopolymerized Micro- And Nanocomposites: Interface Chemistry And Its Role On Interfacial Adhesion, Thèse Doctorate 2004, L'institut National Des Sciences Appliquées De Lyon. France.
- [4] N. Giang, Nanoparticules Hybrides Oxydes Metalliques/ Polymères: Synthèse Et Caractérisation, Thèse Doctorat 2011, Université Du Sud Toulon-Var. France.
- [5] Bauer, F.; Ernst, H.; Decker, U.; Findeisen, M.; Glssel, H. J.; Langguth, H.; Hartmann, E.; Mehnert, R.; Peuker, C. *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 2654-2659.
- [6] Posthumus, W.; Magusin, P.; Brokken-Zijp, J.; Tinnemans, A.J. *Colloid Interface Sci.* 2004, 269, 109-116.
- [7] Perro A., Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées. Thèse de Doctorat 2006, Université BORDEAUX1.

CHAPITRE III

Etude physico-chimique des Composites dentaires expérimentales

III. Introduction:

Ce chapitre sera consacré à l'influence de la fonctionnalisation des charges sur la cinétique de la réaction de photopolymérisation et sur la dureté des composites dentaires élaborés. Les techniques retenues pour cette étude sont la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la dureté Persoz.

III.1. Protocole expérimental:**III.1.1. Les produits utilisés:****- Monomères:**

Les monomères utilisés comme phase organique dans le composite dentaire sont des monomères commerciaux de type di-méthacrylates: le Bis-GMA (Aldrich) et le DEGDMA (Aldrich: 95%), Ils sont utilisés sans purification préalable. Leurs structures chimiques sont représentées dans le tableau (III.1).

- Systèmes de photo-amorçage:

Le système d'amorçages est composé de la Camphoroquinone (CQ) et de 2-(diméthylamino) éthyl méthacrylate (DMAEMA).

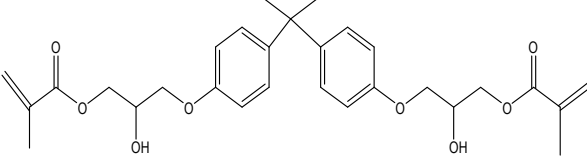
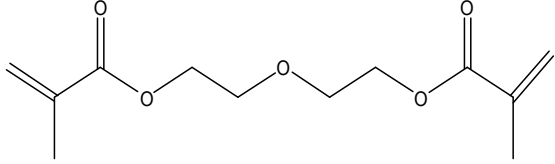
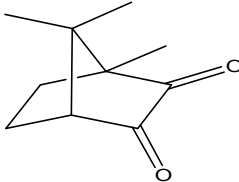
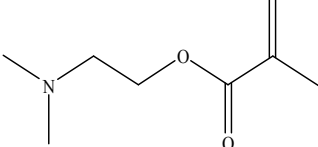
La camphoroquinone, qui représente le photo-amorceur, absorbe dans le visible a $\lambda_{\max} = 468\text{nm}$, C'est un solide jaunâtre et poudreux (Aldrich: >98%) couramment utilisé dans les formulations dentaires. Sa structure chimique et ses caractéristiques sont représentées dans le tableau (III.1).

Le DMAEMA (Aldrich: 99%) 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 est aussi représentée dans le tableau (III.1).

- Charges inorganiques:

La phase inorganique utilisé dans la formulation dentaire comporte les nanocharges : l'oxyde de zirconium ZrO_2 et l'oxyde aluminium qui on été fonctionnalisés par l'agent de couplage 3-MPS (Chapitre II).

Tableau (III.1): Formules chimiques et principales caractéristiques des produits utilisés.

<i>Nomenclature</i>	<i>Structure chimique</i>	<i>Masse moléculaire (g. mol⁻¹)</i>	<i>Densité</i>
BisphénolA-bis (hydroxy Propylméthacrylat) BisGMA		512	1.161
DiEthylène Glycol diMéthAcrylate DEGDMA		242	1.082
2,3- bornanedione : camphoroquinone CQ		166	-
2(Diméthylamino) éthyl méthacrylate : DMAEMA		157	0.933

II-1-2- Préparation des composites expérimentaux:

Les formulations dentaires synthétisées dans notre laboratoire ont été préparées par le mélange des monomères (75% de Bis-GMA et 25% de DEGDMA). 1% en poids de camphoroquinone (CQ) et 1% en poids de DMAEMA ont été incorporés aux mélanges de monomères. L'ensemble a été chauffé dans l'obscurité durant 30 min à 50°C à l'aide d'un agitateur magnétique. Ensuite 50% en poids des nanocharges ont été ajoutés au mélange précédent. Après malaxage rigoureux du mélange, les composites obtenues sont conservées au froid et à l'abri de la lumière avant leur utilisation pour éviter toute réaction de réticulation.

III.2. Etude cinétique de composite expérimentale:

III.2.1. Technique d'analyse:

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est la technique utilisée pour suivre les cinétiques de la réaction photopolymérisation de formulation dentaire élaboré. Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les fonctions réactives présentes dans le matériau analysé. Dans notre cas la fonction réactive est la double liaison C=C du méthacrylate.

III.2.2. Mode opératoire d'échantillon analysé par IR:

Avant l'analyse par IR. Une couche mince de composite dentaire élaboré est positionné directement sur la pastille en KBr et polymérisés à température ambiante par une source de lumière visible, Pour le suivie cinétique de la réaction de polymérisation, le temps d'exposition à été réalisé pendant différentes périodes : 0, 20, 40, 60, et 90 s, La source lumineuse utilisé est une lampe de cabinet dentaire, avec une intensité de rayonnement égale à 500 mW/cm² (lampe halogène de type LA 500 Blue light).

III.2.3. Exploitation du spectre IR de formulation photopolymérisation:

D'après le spectre infrarouge de la résine Bis-GMA/DEGDMA présenté sur la figure III.1.

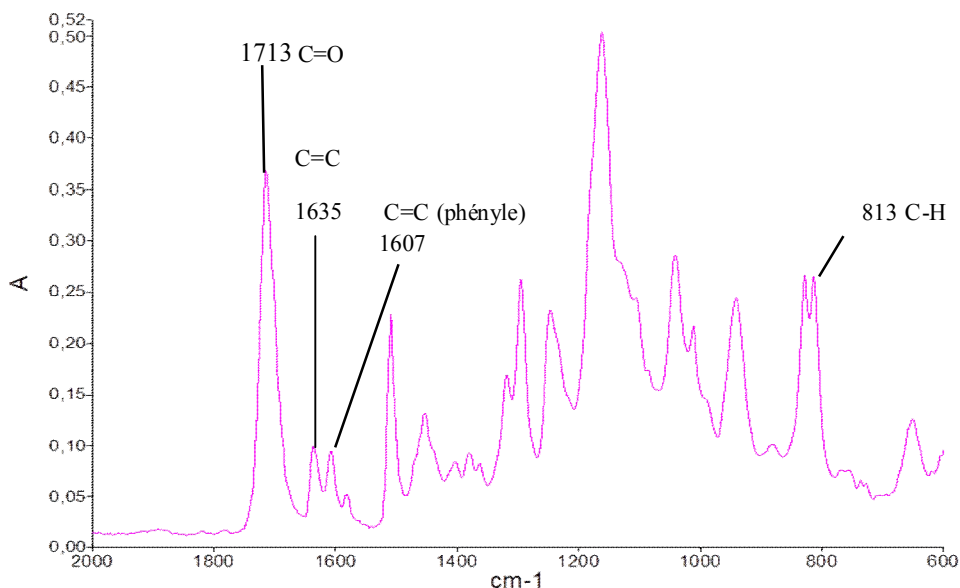


Figure III.1: Spectre FTIR du mélange Bis-GMA/DEGDMA.

La bande à 1635 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la double liaison C=C de méthacrylate a été retenue pour quantifier les cinétiques de la réaction de photopolymérisation. Quant à la bande à 1607 cm^{-1} qui représente la vibration de la double liaison C=C du groupement phényle est inerte tout au long de la réaction de photopolymérisation. Donc on peut la considérer comme référence pour la détermination du taux de conversion.

III.2.4. Détermination de la conversion:

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

$$\alpha_{(t)}^{\text{méthacrylate}} (\%) = \frac{\frac{A_0^{1635}}{A_0^{1607}} - \frac{A_t^{1635}}{A_t^{1607}}}{\frac{A_0^{1635}}{A_0^{1607}}} \times 100 \quad \text{Eq: (III.1)}$$

Avec : $\alpha_{(t)}$ la conversion des doubles liaisons au temps t.

A_0 l'absorbance initiale des groupes fonctionnels.

A_t l'absorbance des groupes fonctionnels au temps t.

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

III.2.5. Influence de la fonctionnalisation des charges:

L'influence de la fonctionnalisation des charges sur la cinétique de la réaction de photopolymérisation des formulations renfermant des charges fonctionnalisées, 50% ZrO_2 et 50% Al_2O_3 (figure III.2) montre pour les deux qu'il n'y a pas de modification notable de la conversion en présence de la charge fonctionnalisée.

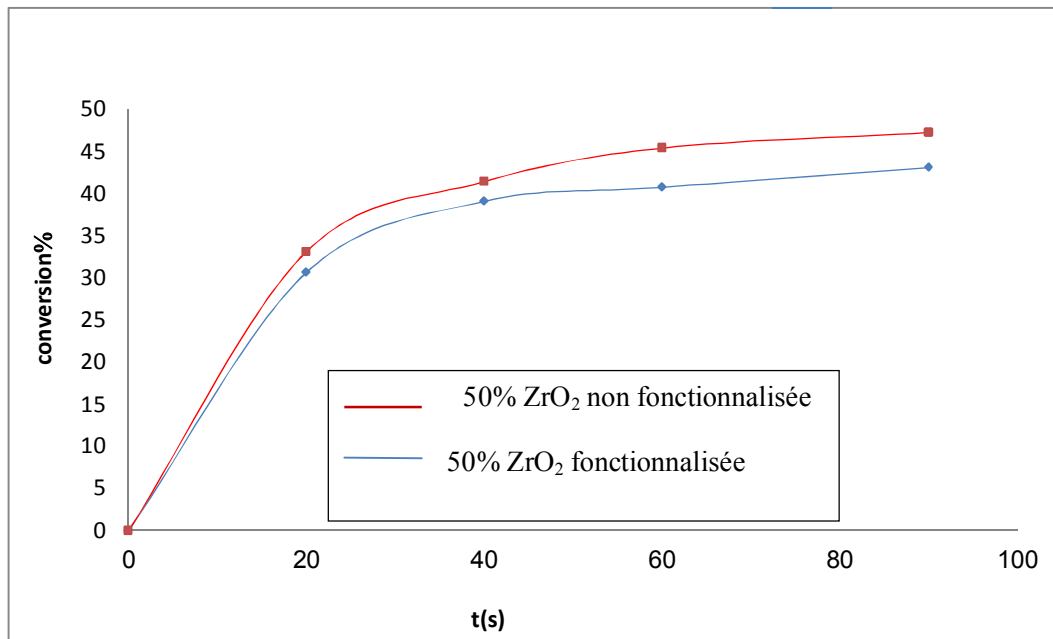


Figure III.2: Effet de la charge de zircone traitée sur la formulation Bis-GMA (75%)/DEGDMA 25%) à T = 30°C

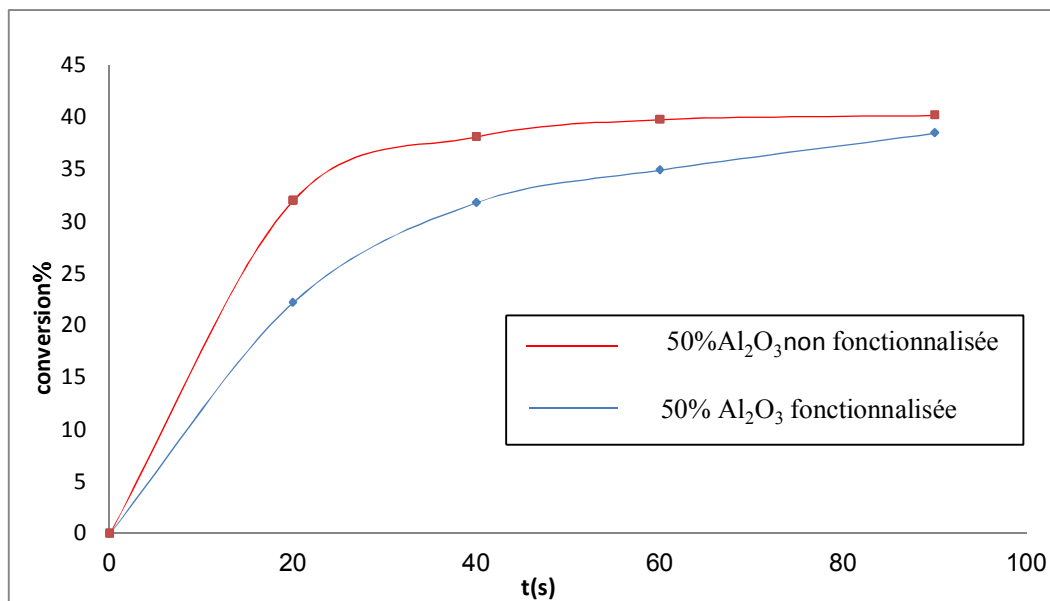


Figure III.3: Effet de la charge d'alumine traitée sur la formulation Bis-GMA (75%)/DEGDMA 25%) à T = 30°C

III.3. Propriétés mécaniques:

Les propriétés mécaniques des composites ont été déterminées par mesure de la dureté Persoz [1] ;(SP0500, Labomat, France. Annexe). Les échantillons analysés ont été préparés sur une

plaque en verre dans un moule de 8 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur et polymérisés dans les mêmes conditions d'irradiation que précédemment. Les résultats sont donnés figure III.4.

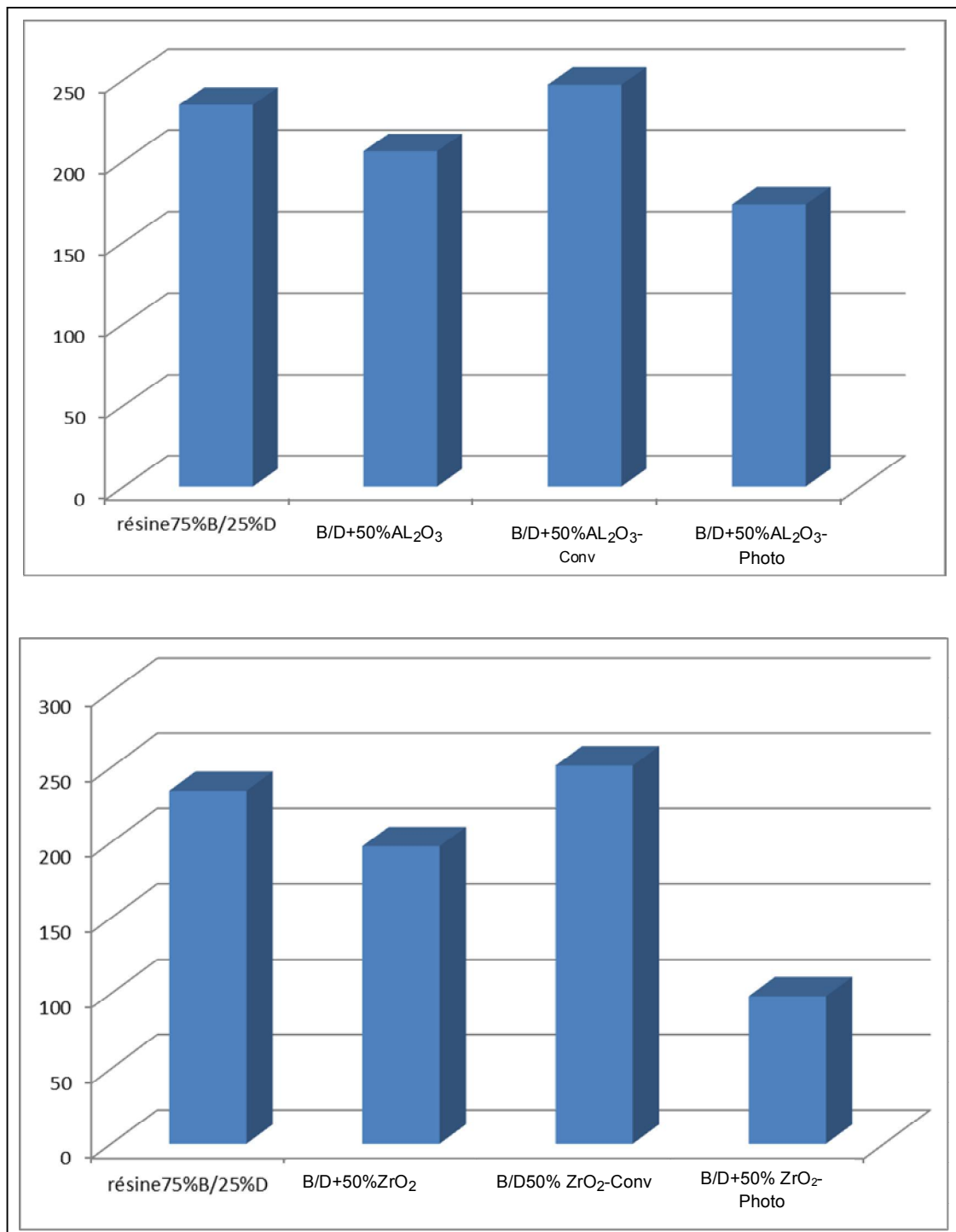


Figure III.4 : Dureté Persoz des composites à base de Bis-GMA/TEGDMA renfermant différentes teneurs et natures de charges fonctionnalisées ou non.

Nous remarquons, dans le cas de l'incorporation de charges non fonctionnalisées, une diminution de la dureté des composites lorsque le taux de charge augmente. Ceci peut être attribué à l'incompatibilité entre la charge et le milieu organique qui donne lieu à une mauvaise dispersion des particules de la charge dans la matrice organique

En revanche, la fonctionnalisation des charges par le procédé sol-gel conventionnel se traduit par une augmentation de la dureté à taux de charge constant, révélant une meilleure dispersion et compatibilisation de la charge dans la résine.

Dans le cas du procédé de fonctionnalisation photoamorcé, les résultats de dureté sont moins bons alors que la quantité de 3-MPS greffée est plus importante que par le procédé conventionnel. On peut alors supposer qu'il existe une condensation plus importante entre les molécules de 3-MPS sous UV, conduisant finalement à un greffage plus faible à la surface des particules. L'existence de ce phénomène conduit alors à une dispersion et donc, les charges sont moins compatibles avec la matrice organique, se traduisant ainsi par une dureté beaucoup plus faible.

Il semble donc que le procédé sol-gel conventionnel soit plus adapté pour disperser les particules dans la matrice organique.

Conclusion

L'influence de la fonctionnalité des charges sur l'évolution de la réaction de photopolymérisation du composite dentaire élaboré a été étudiée par spectroscopie FTIR. Les résultats obtenus montrent que l'incorporation d'une nanocharge fonctionnalisée a peu d'influence sur la cinétique de photopolymérisation de la formulation élaborée.

Les mesures de dureté des composites renfermant ces charges fonctionnalisées laissent à penser que le greffage par voie photochimique n'est pas réalisé de manière homogène sur la surface des charges.

Références bibliographiques

- [1] Rachini A. Nanocomposites Argiles-Photopolymères : Préparation, caractérisation et applications, thèse doctorat 2007, Université de Haute-Alsace ; France.

Conclusion générale

Dans la première partie de ce travail, des essais de modification de surface des nanocharges par greffage d'un trialkoxysilane, le 3-MPS, par un procédé sol-gel amorcé thermiquement ou photochimiquement ont également été menés afin d'améliorer l'interface matrice/charge et les propriétés mécaniques du composite final. Les résultats obtenus par FTIR et TGA ont permis de confirmer l'établissement de liaisons covalentes entre le 3-MPS et les charges.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude par spectroscopie FTIR de la réaction de polymérisation sous rayonnement visible d'une formulation dentaire à base de résines méthacrylates BisGMA/DEGDMA en présence d'un système photoamorceur CQ/DMAEMA (1/1) et des nanocharges fonctionnalisées.

L'étude de la photoréticulation de ces formulations a permis de montrer que la modification de la surface des charges a peu d'influence sur la cinétique de la réaction de polymérisation. En revanche, elle modifie de façon notable les propriétés mécaniques du composite.

Enfin, il est à noter que la conversion finale optimale de la réaction de polymérisation reste inférieure à 100% en raison du passage à l'état vitreux qui cause le blocage des espèces réactives et stoppe la polymérisation.

ANNEXE

1. La spectroscopie infrarouge :

Principe:

Le principe de cette spectroscopie est L'examen des radiations absorbées par l'échantillon permet d'identifier les transitions entre niveaux d'énergie et d'en déduire des informations sur la structure de la molécule, utilisé pour déterminer la composition d'un échantillon (fonction chimique).

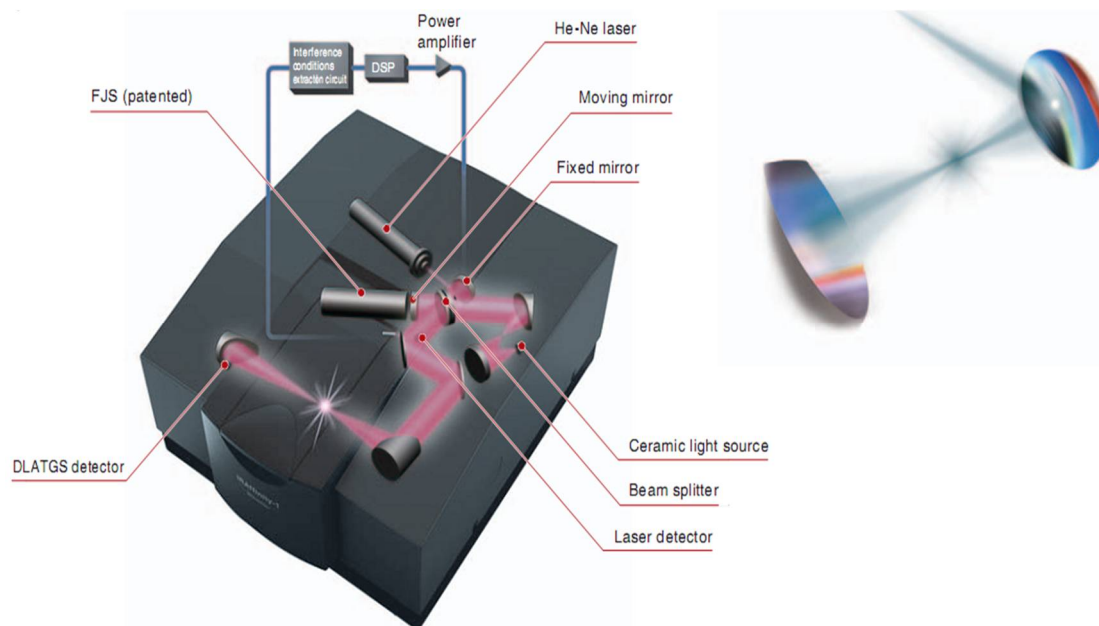


Figure 1: IR Affinity-1 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer.

2. Analyse Thermogravimétrique(ATG):

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte en masse d'un composé en fonction de la température de chauffe.

Les analyses thermogravimétriques ATG ont été réalisées à l'aide d'un appareil TGA Q50 commercialisé par TA Instruments. Il est composé de deux éléments principaux : une ultramicrobalance très sensible et un four.

La microbalance est capable de détecter une variation de 0,1 μg pour une capacité maximale de 1,3 g. L'échantillon est placé dans la coupelle et sous son poids, le fléau de la balance est dévié. Cette déviation est mesurée par des capteurs optiques, et compensée par un apport de courant pour le ramener à sa position initiale. La quantité de courant fournie est directement liée à la masse de l'échantillon.

Le four, entouré de platine, permet de travailler de 50 à 1000°C, avec des montées en température pouvant être très rapides (jusqu'à 200°C.min⁻¹). Un thermocouple à

proximité de la nacelle de l'échantillon régule la puissance à fournir pour chauffer l'échantillon au cours de l'analyse et permet un bon suivi de la température de l'échantillon pendant le chauffage.

L'étalonnage a été effectué avec de l'Alumel dont le point de Curie est à 163°C et du Perkalloy dont le point de Curie est à 596°C.

Toutes les analyses ont été réalisées avec une vitesse de montée en température fixée à 10°C/min, sous atmosphère d'azote, avec des prises d'essais variant entre 10 et 15 mg.

3. La dureté Persoz

La pendule de dureté Persoz (SP0500, Labomat, France) est en acier inoxydable avec un poids de 500 g, équipé de 2 billes de 8 mm de diamètre, d'un compteur précis, et enregistrement automatique par cellule photoélectrique avec un affichage digital (figure 4). Le principe de cette technique est basé sur la mesure de la période d'amortissement des oscillations du pendule. La grandeur mesurée par le pendule correspond à la durée (exprimée en secondes) nécessaire pour que l'amplitude des oscillations passe de 12 à 4°. Cette période est directement liée à la dureté superficielle du matériau. En effet, plus le matériau est mou, plus les oscillations sont amorties et la dureté faible.

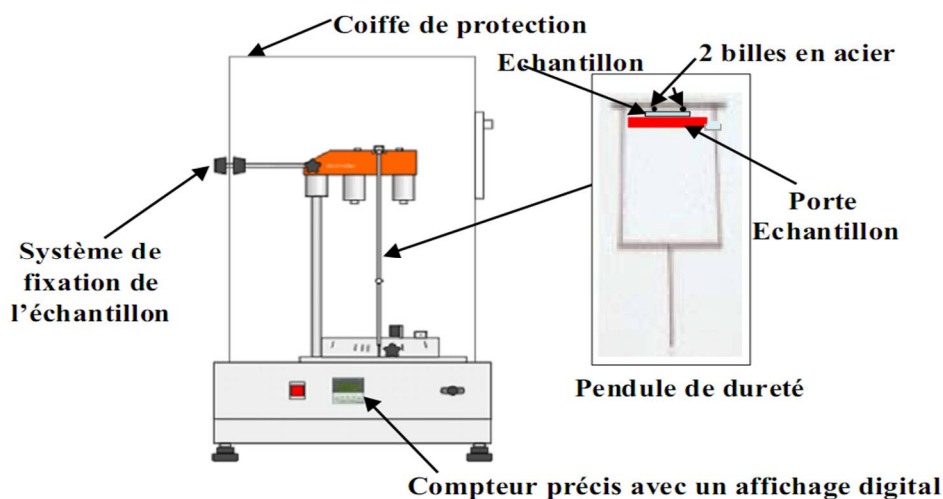


Figure 2 : Schéma simplifié de la pendule de dureté Persoz.

Résumé

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

L'objectif de ce travail est la fonctionnalisation des nanocharges par un agent de couplage qui contient un groupement méthacrylate qui va co-polymériser avec les méthacrylates de la résine, dont le bute d'améliorer l'interface résines/charge de composite dentaire. Ainsi l'étude physico-chimique des formulations dentaires renfermant ces nanocharges modifiés.

La fonctionnalisation des charges a été réalisée par un procédé original de polymérisation sol-gel photoamorcé. L'analyse structurale des produits synthésés par FTIR et TGA a permis d'identifier et de confirmer le greffage de l'agent de couplage sur la surface de nanocharge.

L'étude de la photoréticulation de ces formulations par FTIR, a permis de montrer que la modification de la surface des charges a peu d'influence sur la cinétique de la réaction de polymérisation. En revanche, la dureté Persoz montre que la fonctionnalisation des charges.

Mots clés : Les résines dentaires. Agent de couplage. Nanocharges. La fonctionnalisation. Procédé sol-gel.

المخلص

يشهد طب الأسنان حالياً تطوراً للمواد الحساسة المستعملة في راتنجات الأسنان. إن إضافة الجزيئات الغير العضوية للراتنجات الاصطناعية ولدت راتنجات مركبة أو راتنجات "الحشو" والتي أدت إلى تحسين المقاومة و انخفاض في الانكماش مقارنة مع الراتنجات غير المحشوة.

الهدف من هذا العمل هو توظيف الحشوات النانومترية بعامل الربط الذي يحتوي على مجموعة ميثاكريلات التي تتبلر مع ميثاكريلات الراتنج فيتم تحسين سطح راتنج/حشو لمركبات الأسنان. أيضاً دراسة فيزيائية-كيميائية لمركبات الأسنان مدعمة بحشوات نانومترية والتي تم تعديلها.

يتم توظيف الحشوات بطريقة بلمرة سول-جل فوتون. التحليل البنيوي للمنتجات المصنعة بـ FTIR و TGA أكد تطعيم عامل الربط على سطح الحشوات النانومترية. دراسة البلمرة الفوتونية للمركبات بـ FTIR بينت أن تعديل سطح الحشو له تأثير ضعيف على حركية التفاعل البلمرة. وفي المقابل, بينت الصلابة برسوز أن التوظيف الحشوات يغير بشكل كبير الخصائص الميكانيكية للمركب.

الكلمات المفتاحية: راتنجات الأسنان. عامل الربط. حشوات نانومترية. التوظيف. طريقة سول-جل.

Abstract

The dentistry is undergoing a development of photosensitive materials used in dental resins. The addition of inorganic fillers for synthetic resins gave rise to composite resins or resins "loaded", significantly improving the resistance and hue, and allowing a significant reduction of shrinkage compared to resins called "unloaded".

The aim of this work is the functionalization of the nanofillers with a coupling agent which contains a methacrylate group that is co-polymerized with methacrylate resin, which abuts the interface of the improved resins / filler dental composite. And physico-chemical study of dental formulations containing these modified nanofillers.

the functionalization of the fillers was realized by an original process of sol-gel polymerization photoamorcé. Structural analysis of the products synthesized by FTIR and TGA identified and confirmed grafting of the coupling agent on the nanofiller surface.

The study of these formulations photocrosslinking by FTIR, has shown that the surface modification of fillers has little influence on the kinetics of the polymerization reaction. In contrast, the Persoz hardness shows that the filler functionalization.

Keywords: dental resins. coupling agent. nanofillers. the functionalization. process sol-gel.