



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE CHAHID HAMMALAKHDAR

N°
d'ordre :

EL-OUED

Faculté des Sciences Exactes

Département De Chimie

Mémoire de fin d'étude

Présentée pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Organique**

Par : M^{me} ARIBI SAIDA

M^{elle} MALKI ACHRAQ

Thème :

Polymérisation Des Dentiers à Base d'une Résine Acrylate.

Soutenue publiquement le : 20 /06 /2019

Devant le jury composé de :

M^{me}. N. BENCHIKHA	M.C. /A	Université d'EL-Oued	Présidente
M^f. S. BAYOU	M.C. /A	Université d'EL-Oued	Directeur de mémoire
M^f. SAID NEDJIMI	M.C. /B	Université d'EL-Oued	Examineur
M^f. L. HADDAD	M.C. /B	Université d'EL-Oued	Examineur

Année Universitaire :2018/ 2019.

Dédicace

A la pensée de mon père,

A ma mère,

A mon mari,

A mes frères et sœurs,

A mes nièces et neveux,

A mes Amis,

A tous ceux qui me sont chers,

A celui qui m'a toujours aidé à mener ma barque dans ces eaux bien

Tourmentées,

*A celui qui m'a inspiré la bonne voie en me rappelant que la
volonté fait*

toujours les grands Hommes,

ils se reconnaîtront

Remerciements

A NOTRE PRESIDENTE DU JURY

Madame N. BENCHIKHA

Nous vous remercions de l'honneur que vous nous faites en acceptant de présider le jury de notre thèse.

Veuillez trouver ici l'expression de notre profond respect pour votre encadrement et la qualité de votre enseignement, et ce tout

A NOTRE DIRECTEUR DE THESE

Monsieur Samir BAYOU

Nous vous très reconnaissant de nous avoir transmis vos connaissances et de nous avoir encadrés lors de nos premiers pas en laboratoire.

Vous avez suivi notre travail jusqu'à son achèvement et nous vous en savons gré.

A NOTRE EXAMINATEURS

Monsieur Med SAID NEDJIMI

Monsieur L. HADDAD

Vous nous avez fait l'honneur d'accepter de participer au jury d'examen de notre thèse. Nous vous remercions de l'intérêt que vous avez manifesté pour notre sujet.

Aribi Saida

Malki Achrak

Sommaire

Introduction générale	1
Partie théorique: synthèse bibliographique des prothèses dentaires	
Chapitre I: Les prothèses dentaires	
I-Introduction:.....	3
I.1. Historique d'une prothèse dentaire.....	3
I.2. Les Résines acryliques.....	4
I.3. Les exigences d'une résine dentaire.....	4
I.4. Composition d'un Résine acrylique.....	5
I.4.1. Liquide.....	5
I.4.2. Poudre.....	6
I.5. Propriétés de la résine acrylique.....	7
I.5.1. Les propriétés physiques.....	7
I.5.2. Les propriétés mécaniques.....	8
I.5.3. Les propriétés optiques.....	8
I.5.4. Les propriétés chimiques.....	8
Référence bibliographie.....	9
Chapitre II: Polymérisation	
II. Polymérisation.....	10
II.1. Procédé de polymérisation des résines acryliques.....	12
II.2. Méthode de polymérisation.....	14
II.2.1. Thermo-polymérisation.....	15
II.2.2. Auto-polymérisation.....	15
II.2.3. Photo-polymérisation.....	16
II.2.4. Micro-onde polymérisation.....	18
II.3. Degré de polymérisation.....	19
II.4. Méthodes de mesure du degré de polymérisation.....	20
II.5. Contraction Volumique.....	20
II.6. Méthodes de mesure de la contraction volumique.....	21
II.6.1. La méthode dilatométrique volumétrique.....	21

II.6.2. La méthode dilatométrique dimensionnelle.....	22
Référence bibliographique	23

Partie expérimentale: Etude cinétique de polymérisation des prothèses dentaire

Chapitre III: Elaboration des prothèses dentaires expérimentale

III. Introduction.....	25
III.1. Synthèse du PMMA expérimental.....	25
III.1.1 Montage à reflux de synthèse de PMMA.....	25
III.1.2. Mode opératoire.....	26
III.1.3. Caractérisation de pré-polymère PMMA.....	26
III.2. Protocole expérimental de synthèse des prothèses dentaires.....	27
III.2.1. Produits utilisés.....	27
III.2.2. Mode opératoire.....	30
III.2.2.1. Préparation de la phase poudreuse et la phase liquide.....	30
III.2.2.2 . Mélange et malaxage.....	31
III.2.2.3. Mise en moufle.....	31
III.2.2.4. Mise en moufle de la résine expérimentale.....	32
III.2.2.5. Cuisson de la résine : polymérisation.....	33

Chapitre IV: étude cinétique de polymérisation des prothèses dentaires

IV.1. Technique d'analyse FTIR-ATR.....	34
IV.2. Exploitation du spectre IR de résine polymérisable.....	34
IV.3. Détermination du degré de polymérisation.....	35
IV.4. Suivi cinétique du degré de polymérisation des prothèses dentaire élaborés.....	35
IV.4.1. L'influence de la quantité d'agent réticulant.....	35
IV.4.2. L'influence de la structure chimique de l'agent réticulant.....	37
IV.4.2.1. La longueur de la chaîne.....	37
IV.4.2.2. Nombre des fonction.....	38
Conclusion.....	40

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
<i>Partie théorique: synthèse bibliographique des prothèses dentaires</i>		
(1)	Prothèse dentaire à base de vulcanite.....	3
(2)	prothèse dentaire à base de résine acrylique.....	4
(3)	Schéma d'une réaction de polymérisation.....	10
(4)	étape d'amorçage et mécanisme de décomposition de BPO en présence d'une amine tertiaire.....	16
(5)	étape d'amorçage et mécanisme de décomposition de la camphoroquinone en présence d'une amine tertiaire.....	17
(6)	Réaction du radical acétyle.....	17
(7)	les différents types d'amorçage de polymérisation.....	19
(8)	Représentation schématique d'une contraction volumique.....	21
(9)	représentation d'un dilatométrique pour une résine thermique et une résine photopolymérisable.....	22
<i>Partie expérimentale: Etude cinétique de polymérisation de prothèse dentaire</i>		
(1)	Réaction de polymérisation du PMMA.....	25
(2)	Montage de synthèse du PMMA.....	25
(3)	Spectre de PMMA synthétisés.....	27
(4)	Outil utilisés pour la fabrication des prothèses dentaire.....	29
(5)	a- spectre IR de PMMA avant polymérisation.....	34
	b- spectre IR de PMMA après polymérisation.....	34
(6)	Cinétique de degré de polymérisation de résine acrylique à différentes pourcentages en volume en DEGDMA.....	35
(7)	Cinétique de degré de polymérisation de résine acrylique à différentes pourcentages en volume en TEGDMA.....	36
(8)	Cinétique de degré de polymérisation de résine acrylique à différentes pourcentages en volume en tetra-EGDMA.....	36
(9)	Variation de degré de conversion de la résine expérimentale en fonction de la tenure en poids en agent réticulant.....	37
(10)	Variation de degré de conversion en fonction du nombre motif (-CH ₂ -O-) de l'agent réticulant des résines expérimentales.....	38

(11) Variation du degré de polymérisation de la résine expérimental bi et tri-acrylate en fonction de la tenure en poids en agent réticulant.....39

Liste de tableau:

Partie théorique: synthèse bibliographique des prothèse dentaire

- (1) Types des méthodes de polymérisation.....14
- (2) Les différents types de lampes à photo-polymérisation.....18

Partie expérimentale: Etude cinétique de polymérisation de prothèse dentaire

- (1) Condition de synthèse du PMMA.....26
- (2) Structures chimiques et principales caractéristique des produits utilisés dans la formulation des résines acryliques expérimentales.....28
- (3) Composition chimique des constituants d'une résine acryliques dentaires expérimentale.....30
- (4) Quantités de MMA et des agents réticulant pour la préparation des prothèses dentaires30

Abréviations

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>
Bis-GMA	2,2-bis [p-(2-hydroxy-3méthacryloxypropyl) phényl] propane.
UDMA	Uréthane diméthacrylate.
MMA	Méthacrylate de Méthyle.
EGDMA	Ethylène Glycol diMéthacrylate.
DEGDMA	Di Ethylène Glycol di Méthacrylate.
TEGDMA	Tri Ethylène Glycol di Méthacrylate
DMAEMA	di Méthyl Amino Ethyl MéthAcrylate.
TMPTA	Triméthyl Propane Triacrylate
CQ	Camphoroquinone.
LED	Lampes à diodes électroluminescentes
PBO	Peroxyde de benzoyle
PMMA	poly(méthyl méthacrylate)
DC	Degré de Conversion
DP	Degré de Polymérisation

Introduction générale

Introduction générale:

L'origine des prothèses dentaires remonte à fort longtemps. La raison en est simple. Être édenté a toujours posé deux problèmes majeurs : d'une part ça rend le processus d'alimentation plus difficile d'autre part, ça ne fait pas un beau sourire.

Le développement de la chimie des matériaux a conduit à la production des matériaux dentaires de plus en plus performants avec des propriétés physico-chimiques remarquables et une bonne stabilité dans l'environnement buccal. Donc les matériaux dentaires sont utilisés en clinique et au laboratoire où ils apparaissent comme un matériau de choix pour la réalisation des pièces prothétiques mobile et fixé.

Une prothèse dentaire est un dispositif destiné à remplacer une ou plusieurs dents manquantes et leurs tissus de soutien (os et gencive) qui se seraient résorbés, ou plus simplement à reconstituer une dent fortement délabrée. Suivant qu'elle peut ou non être mise en place et ôtée par le patient, la prothèse dentaire est qualifiée d'amovible ou d'inamovible. Il existe aussi des prothèses maxillo-faciales.

La première qualité requise d'une prothèse est de ne pas nuire à la santé locale et générale du patient. Exécuter une prothèse reste avant tout un acte médical, même si une partie des tâches techniques est confiée à des collaborateurs techniciens de laboratoire. La réalisation d'une prothèse dentaire est complexe, tant au niveau du cabinet dentaire qu'au niveau du laboratoire. Elle nécessite de nombreuses étapes pour atteindre et optimiser le résultat qui dépend de nombreux compromis anatomiques, morphologiques, cosmétiques et techniques.

Cependant, la nécessité de remplacer les dents manquantes a conduit au fil des années au développement de matériaux utilisés pour le remplacement des dents manquantes et des tissus de soutien. L'un des matériaux largement accepté et utilisé dans le remplacement des dents manquantes est la résine acrylique à base de PMMA. Elle est utilisée comme matériau de base pour prothèses dentaire.

La résine acrylique activée par une réaction de polymérisation est présentée sous forme d'un système poudre-liquide. La poudre contient des sphères pré-polymérisées de PMMA et un initiateur comme le peroxyde de benzoyle, le liquide contient un monomère de méthacrylate de méthyle MMA, et un agent de réticulation.

Généralement la réaction de polymérisation pour élaborer des prothèses dentaires à base d'une résine acrylique est incomplète, présence de monomères résiduels qui altèrent les propriétés mécaniques et provoquent des réactions allergiques des tissus buccales dues au relargages du monomère.

L'objectif général de cette étude est donc de contribuer à la compréhension des mécanismes fondamentaux impliqués durant la thermo-polymérisation et de répondre à la question suivante :

- Quelle est l'influence de l'agent réticulant sur la cinétique de thermo-polymérisation ?

Le travail que nous rapportons dans ce mémoire est structuré en deux parties :

La première partie est une étude bibliographique, dont nous nous concentrons d'abord aux prothèses dentaires à base d'une résine acrylique et son composition.

Ensuite, nous décrirons le principe et le mécanisme de polymérisation pour élaborer des prothèses dentaires, ainsi les techniques d'analyse qu'il permet de suivre la cinétique de cette réaction.

La deuxième partie consistera à :

- Synthétiser et caractériser un pré-polymère PMMA à partir de monomère MMA.
- Elaborer des prothèses dentaires expérimentales et d'étudier la cinétique de thermo-polymérisation de ces résines par FTIR en mode ATR.

Partie théorique
synthèse bibliographique des prothèses dentaires

Chapitre I: Les prothèses dentaires

I. Les prothèses dentaires:

Introduction:

Le développement de la chimie des matériaux a conduit à la production des matériaux dentaires de plus en plus performants avec des propriétés physico-chimiques remarquables et une bonne stabilité dans l'environnement buccal. Donc les matériaux dentaires sont utilisés en clinique et au laboratoire où ils apparaissent comme un matériau de choix pour la réalisation des pièces prothétiques mobile et fixé [1].

I.1.Historique d'une prothèse dentaire :

Les dentistes cherchaient depuis de nombreuses années un matériau pour confectionner les bases de leurs prothèses dentaires plus pratique et économique que l'ivoire et les plaques de métal estampées, équipées de dents céramique unitaires problématiques. De nombreux essais furent tentés avec des nouveaux matériaux plastiques moulables comme le shellac, la galalithe, le Celluloïd, mais les dentistes furent immédiatement séduits par la vulcanite (**figure 01**).



Figure 01: Prothèse dentaire à base de vulcanite

La vulcanisation fut découverte par Charles Goodyear en 1839, et le premier brevet de la Charles Goodyear Dental Vulcanite Company fut déposé aux USA en 1851 : c'est la naissance de la VULCANITE, matériau donc à base de résine d'hévéa, du caoutchouc sulfurisé et vulcanisé [2]. La vulcanite est une manipulation un peu lourde et compliqué ces site une montée en température jusque vers 165° sous une pression de 6 à 7 kg.

En 1909 un autre produit biologique prometteur composé a été trouvé, c'était découverte de résine phénol-formaldéhyde par Dr Leo Baekeland.

En 1937, le docteur Walter Wright donna à la dentisterie sa résine acrylique très utile, c'est le poly(méthacrylate de méthyle) PMMA qui s'est avéré très satisfaisant matériau testé jusqu'à maintenant. Bien que d'autres matériaux aient été utilisés pour les prothèses dentaires,

aucun n'a pu le PMMA et dans les années 1940, 95% de toutes les prothèses étaient fabriqués partir de ce polymère acrylique [3].

I.2. Les Résines acryliques :

La résine acrylique est le matériau le plus répandu pour la confection des prothèses dentaire (**figure 02**) [4]. Ce sont des résines synthétiques macromoléculaires, appartenant à grande famille des matières plastiques. On utilise le plus souvent des mélanges de polymères (copolymères) permettant, d'une part de renforcer la résistance mécanique et la résistance thermique et, d'autre part de diminuer l'absorption hydrique [5].



Figure 02 : prothèse dentaire à base de résine acrylique

La formulation chimique de base de la résine acrylique pour prothèse adjointe est le poly méthyl méthacrylate (PMMA) [6].

Les résines acryliques se présentent sous forme de poudre et de liquide. Les résines peuvent être classées selon que la polymérisation du méthacrylate de méthyle est induite par la chaleur ou par un agent chimique, les changements de concentration, ou par émission de radiation. Ce sont des composants non métalliques produits synthétiquement à partir des composants organiques qui peuvent être moulés sous diverses formes [7]. Il existe trois molécules de base pour obtenir des résines acryliques par polymérisation du monomère acrylique, en ouvrant les doubles liaisons (C=C).

I.3. Les exigences d'une résine dentaire : [8,9]

Les exigences d'une résine acrylique pour la synthèse ou l'obtention des prothèses dentaires sont :

- Le matériau doit présenter une translucidité de façons à reproduire esthétiquement les dents qu'il doit remplacer. Dans ce but, il doit être teinté.
- Conductibilité thermique élevée.

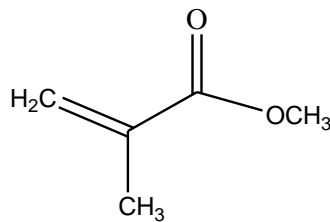
- La résine doit être sans goût, inodore, non toxique.
- Une résistance à l'abrasion adéquate pour supporter toute usure normale.
- Imperméable aux fluides buccaux afin de ne pas devenir mal sein de goût ou d'odeur.
- Pas d'adhésion sur la dent en résine ni de la nourriture ni autre matière introduite dans la bouche. Possibilité de son nettoyage de la même sorte que les dents naturelles.
- Elle doit être complètement insoluble dans les fluides buccaux et toute substance susceptible d'être ingérée.

I.4. Composition d'un Résine acrylique :

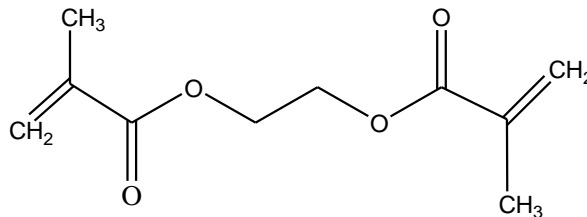
Le matériau se présente sous forme de poudre et de liquide [3]:

I.4.1. Liquide :

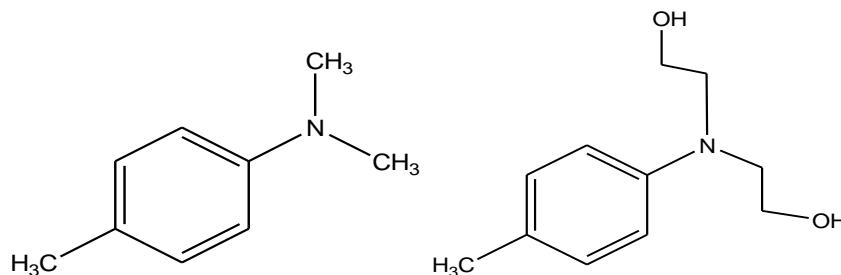
1-le méthacrylate de méthyle (MMA) : Matériaux Instable, volatile, inflammable et toxique, il se compose essentiellement du Monomère



2-Ethylène du glycol diméthacrylate: molécules à deux liaisons polymérisables autorisant la constitution d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel (polymères annulaires ou réticulés). Permet de relier les chaînes de polymères entre elles.



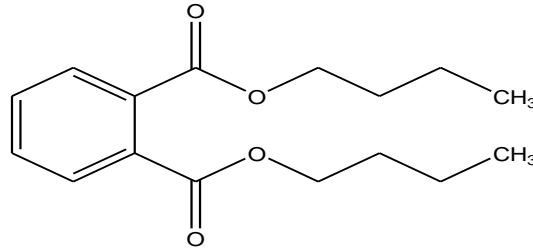
3-Amine tertiaire : L'activateur pour les résines auto polymérisables ce sont des amines aromatiques tertiaires



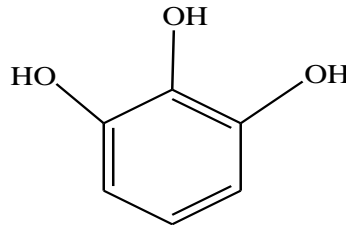
N,N-diméthyle-para-toluidine

N,N-dihydroxyéthyl-para-toluidine

4-dibutyl-phtalate: plastifiant. Il accélère la dissolution du polymère dans le monomère et diminue le temps de ramollissement, en neutralisant les liaisons secondaires qui empêchent les molécules de glisser les unes sur les autres.

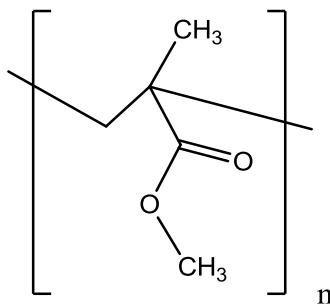


5- des hydroquinones ou du pyrogallol : inhibiteurs de polymérisation destinés à éviter la polymérisation spontanée par l'oxygène, la lumière, ou la chaleur.

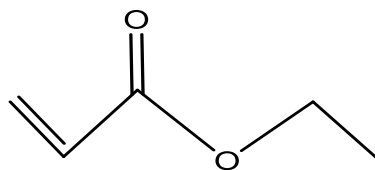


I.4.2. Poudre :

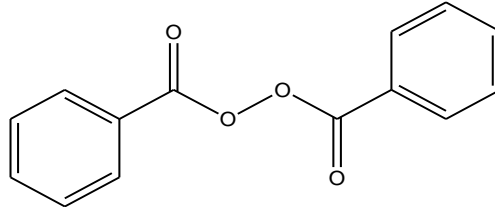
1- poly(méthacrylate de méthyl) PMMA: sous forme de sphérules de volume variable (entre quelques 1/100 et quelques 1/10 de millimètres). Il est obtenu par agitation vigoureuse du monomère dans un milieu non polymérisable. (Eau et savon, talc et gélatine...)



2-acrylate d'éthyle : Copolymères.

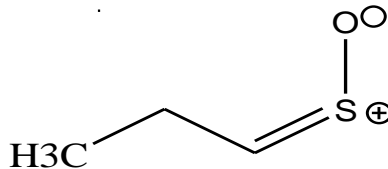


3-peroxyde de benzoyle (PBO) : initiateur (Amorceur) de polymérisation, capable de donner les radicaux libres, par coupure, sous l'effet de la chaleur ou par activation thermique. Il ne s'agit pas d'un catalyseur à proprement parler car on le retrouve dans la formule du produit fini.



4- Nous pouvons les ajouter comme ils peuvent être dispensés :

- **sulfures ou oxydes :** des pigments aux propriétés colorantes métallique par exemple: dioxyde de titane, rouge de cadmium.



- **oxyde de zinc (ZnO) dioxyde de titane (TiO₂) :** opacifiant car le PMMA seul est transparent (plexiglas).

I.5. Propriétés de la résine acrylique :

I.5.1. Les propriétés physiques :

- **La structure :** la structure constituée de longues chaînes d'un réseau tridimensionnel assez faibles, car certains maillons permettent des liaisons entre les chaînes. L'obtention de polymères réticulés organisés en réseau tridimensionnel nécessite l'addition au monomère un agent de réticulation, la plupart du temps un diméthacrylate (comme le diméthacrylate éthylène glycol ou 1,4 butylène glycol diméthacrylate). Cette organisation spatiale tridimensionnelle particulière a permis d'améliorer fortement la résistance mécanique des résines acryliques [10].
- **L'absorption d'eau :** entraîne de faibles variations volumiques diminuant ainsi la résistance mécanique.
- **La dilatation thermique (résine thermo-polymérisable) :** celle-ci est provoquée lors de la variation de la chaleur entre la température ambiante et la température du stade d'initiation de la polymérisation. Cette dilatation est limitée par les parois du moule d'où la

naissance de contraintes internes du matériau et une possibilité de fissurations ultérieures et diminution de la résistance mécanique [8].

- **La contraction de polymérisation** : cette contraction est due au méthacrylate de méthyle qui subit une diminution en volume de 21% en se polymérisant. La pâte qui contient généralement 25% en volume de monomère devrait avoir théoriquement une contraction globale en volume de 15%.

I.5.2. Les propriétés mécaniques :

- **La dureté** : la dureté de la résine thermo polymérisable est de 20, et de la résine chémo polymérisable est de 16. Elle est nettement inférieure à celle de la denture, de l'ordre de 65 et de l'email 300 [11].
- **La résistance mécanique** : La résistance mécanique est affaiblie par la diminution de la durée de durcissement et par la diminution de l'épaisseur de l'échantillon ainsi que présence des bulles et l'absorption d'eau. Toutes ces résistances seront augmentées par l'addition au mélange d'un agent de liaison, tels que le diméthacrylate de glycol[12].

I.5.3. Les propriétés optiques [13] :

- **La transparence** : elle est excellente, un échantillon de 3 mm d'épaisseur transmet 90 % de la lumière visible.
- **La coloration** : les possibilités de coloration sont très variées pour les résines thermo polymérisables, mais la stabilité de la coloration pour les résines chémo-polymérisables est moins bonne par suite de l'oxydation de l'activeur. La prévention de cette oxydation peut se faire par un agent stabilisant.

I.5.4. Les propriétés chimiques :

le polyméthacrylate de méthyle présente une grande inertie chimique, ces résines sont pratiquement inattaquables par les fluides buccaux et présentent une très bonne stabilité en bouche. Mais les monomères résiduels, du fait de la polymérisation incomplète de la résine, vont provoquer des irritations au niveau buccal [14].

Références bibliographiques :

- [1] J. Jacques Guyonnet, J. Champion, G. Gregoire, B. Grosogeat, P. Millet, F. Moya, P. Rocher, Les alliages dentaires, Association Dentaire Française, Paris, (2004).
- [2] www.biusante.parisdescartes.fr/aspad/expo101.htm LA COLLECTION DE VULCANISATEURS DE L'ASPAD ... Highslide JS. Vulcanisateur Electrique de la SFFD, France ca.1930, [01-06-2019](http://www.biusante.parisdescartes.fr/aspad/expo101.htm).
- [3] www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3917642/ Crown and bridge have life span of many years but they fail for a number of .Dept. Of Prosthodontics Bangalore Institute of Dental Sciences and Research, 25-05-2019.
- [4] LE BARS P., AMOURIQ Y., BODIC ., GLUMELLI B. Réactions tissulaires au port des appareils de prothèse dentaire amovible partielle ou totale Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-325-P-10, 2002, 10p.
- [5] OGOLNIK R., PICARD B., DENRY I. Cahiers de biomatériaux dentaires : 1. Matériaux minéraux Paris, Masson, 1992, 96p.
- [6] ESCLASSAN R., ESCLASSAN-NOIRRIT E., LACOSTE-FERRE M-H., GUYONNET J-J. Prothèse adjointe partielle : occlusion, choix et montage des dents. Polymérisation des bases Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Odontologie, 23-310-F-10, 2004, 16p.
- [7] M. Cristou: Mise en œuvre et applications des céramiques « basses fusions », Réal Clin, 2, 491–498, (1991).
- [8] Melle MALLOU Saida, Les caractérisations des matériaux utilisés pour la fabrication des prothèses dentaires, Université ABDERRAHMANE MIRA – Béjaïa- , 2014-2015.
- [9] J. Jacques Guyonnet, J champion, G Gregoire, B Grosogeat, Pierre Millet, Fernand Moya, Philippe Rocher. Les alliages dentaires. Association Dentaire Française, Paris : chapitre (6) 47-51, (2004).
- [10] H. Levy: les états de surface de la céramique dentaire, 6e J. P. L. Paris, (1985).
- [11] Yves Mahiat, céramique et prothèse fixée, Edition CRG, P. 171, (1998).
- [12] H. H. Huang: Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys, J Biomed Mater Res 60 (3), 65- 458, (2002).
- [13] M. Yamamoto, Metalceramics, Quintessence edit, (1986).
- [14] O. L. Bezzon, R. F. Ribeiro, J.M. Rollo, S. Crosara, Castability and resistance of céramo-metalbonding in Ni-Cr and Ni-Cr-Be alloys, J Prosth et Dent, 85 (3), 299-304, (2001).

Chapitre II: Polymérisation

II. Polymérisation:

La polymérisation est une réaction chimique, plusieurs unités fondamentales appelées monomères se lient chimiquement les unes aux autres pour former des chaînes macromoléculaires (polymères) de masses molaires plus élevées, en présence d'un initiateur (amorceur) et d'un activateur [1]. La structure moléculaire des polymères formés est capable de configurations virtuellement illimitées (figure 1).

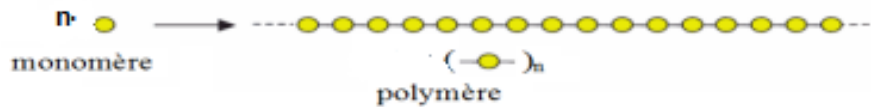
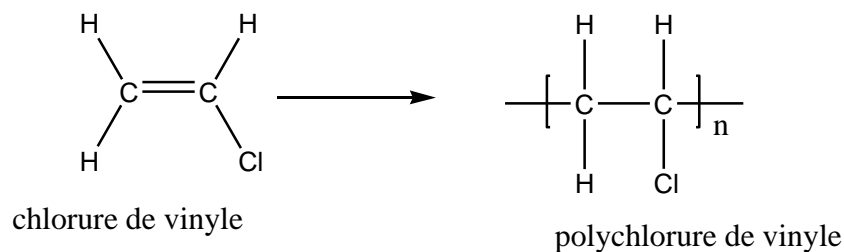


Figure 3: Schéma d'une réaction de polymérisation

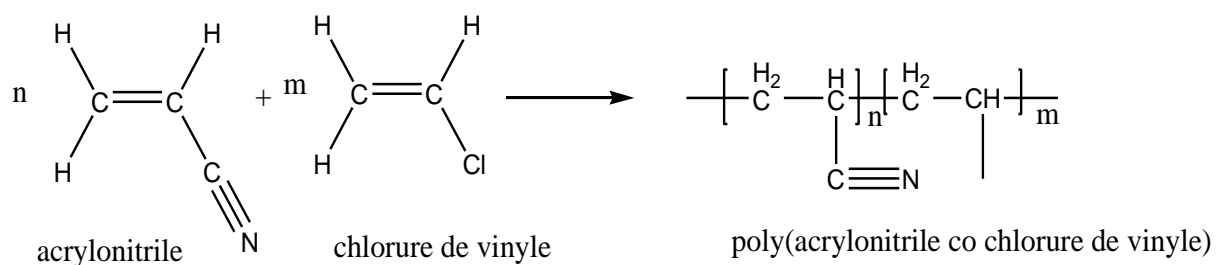
Le nom des polymères est généralement dérivé de celui du monomère en ajoutant le préfixe "poly". Pour le nom du monomère : il est formé de plusieurs mots, il est mis entre parenthèses et précédé de poly (préfixe) [2].

Exemple:

Réaction de polymérisation de polychlorure de vinyle



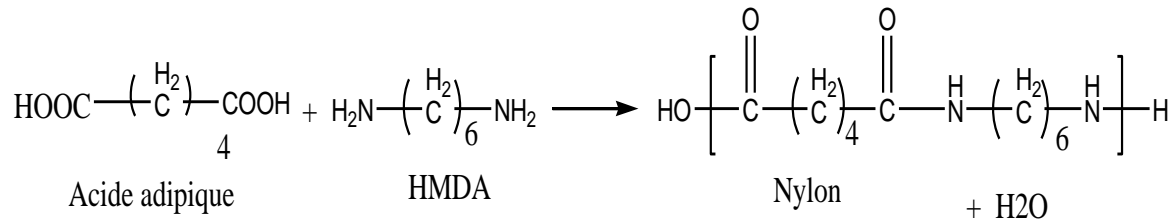
Réaction de polymérisation de poly (acrylonitrile Co chlorure de vinyle)



La polymérisation peut être divisée en deux catégories selon le mécanisme de croissance de la chaîne :

a- Polymérisation par condensation : La croissance des chaînes macromolécules est le résultat de la condensation des groupements fonctionnels réactifs des monomères, avec élimination d'un résidu tel que (H_2O , HCl , $NH_3...$) [3].

Example:



b- Polymérisation par addition [4] : est une polymérisation dans laquelle la croissance d'une chaîne polymère résulte exclusivement d'une réaction entre monomère et site actif de la chaîne polymère, avec régénération du site réactif à la fin de chaque étape de croissance.

Les réactions de polymérisation par addition se font en 3 étapes :

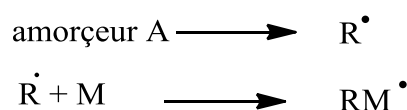
1. Amorçage
2. Propagation (ou croissance)
3. Terminaison

Selon la nature d'amorceur qui provoque l'addition des monomères, on distingue deux classes de polymérisation en chaîne (par addition) :

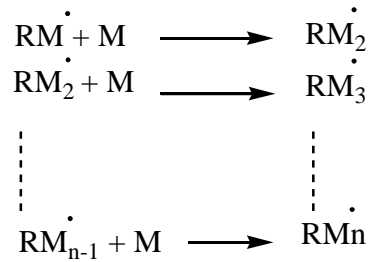
- ✓ la polymérisation **radicalaire**
- ✓ la polymérisation **ionique**.

Polymérisation radicalaire [5] :

• **L'amorçage** : elle est assurée par la décomposition (thermique, chimique ou photochimique) d'un composé d'amorceur A (initiateur) qui donne des radicaux libres R^\bullet . La phase d'amorçage correspond à l'activation du monomère M par les radicaux libres ainsi formés.



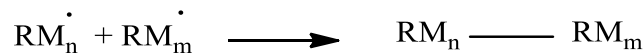
• **La propagation:** cette phase correspond à l'addition successive des unités de monomère sur le site actif de la chaîne moléculaire de croissance.



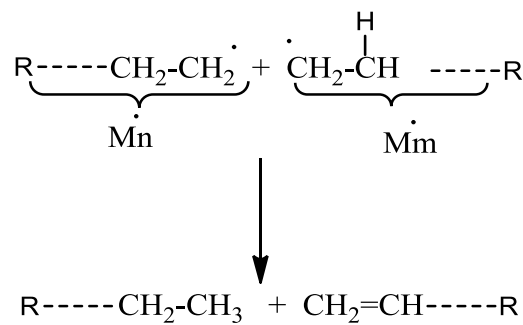
• **Terminaison :** A ce stade après la consommation de tous les monomères, la croissance de la chaîne de polymère s'arrête. Il y a disparition du centre actif, pour éliminer ces centres actifs en distinguent deux mécanismes de terminaison:

➤ Soit une terminaison par **combinaison** :

La terminaison de la chaîne polymérique en croissance se produit lorsque les radicaux libres sont consommés, soit par la combinaison de deux macro-radicaux libres (une chaîne polymérique avec un site actif), appelées réaction de combinaison.



➤ Soit une terminaison par **dismutation** dans laquelle il y un transfert d'un atome H entre deux macro-radicaux libres par former deux chaînes polymérique d'une liaison insaturée dans l'un des deux.



II.1. Procédé de polymérisation des résines acryliques:

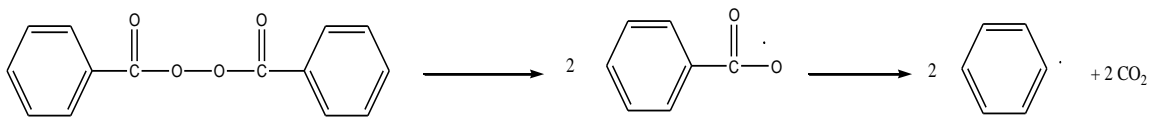
Dans le cas des résines acryliques, il s'agit d'une polymérisation par addition radicalaire, il se produit un durcissement de la résine par formation d'un polymère solide résultant de l'ouverture de doubles liaisons C=C de monomère méthacrylate de méthyle MMA et éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA). Pour réagir, des molécules (amorceur) doivent être activées

par un apport d'énergie en quantité suffisante pour produire des radicaux libres. L'amorceur de polymérisation le plus souvent utilisé est le peroxyde de benzoyle (PBO). Il se forme alors des radicaux libres très réactifs qui ouvrent les doubles liaisons (C=C) de MMA permettant d'obtenir des molécules de monomère activées qui constituent des centres propagateurs qui ouvrent d'autres doubles liaisons et ainsi de suite.

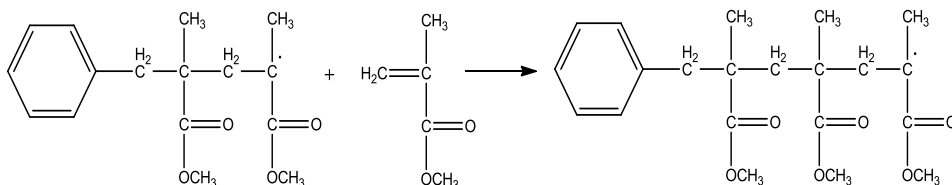
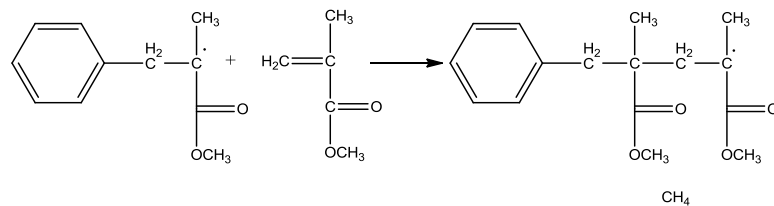
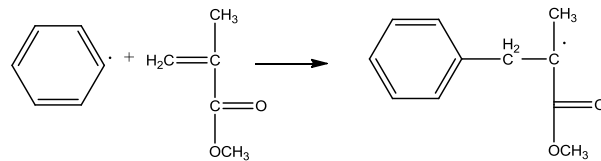
De cette manière, de nombreuses molécules de chaîne sont créées, d'une part par la croissance de la chaîne, d'autre part par la combinaison de radicaux de la chaîne. Le résultat est un réseau dense de macromolécules [6].

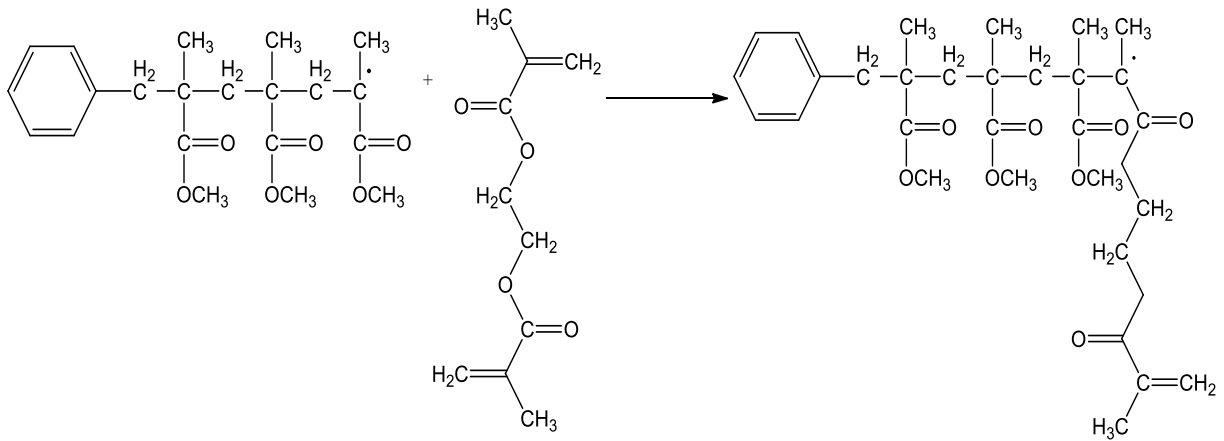
Représentation schématique des différentes étapes de la polymérisation des résines acryliques pour la synthèse des prothèses dentaires [7].

- Amorçage :

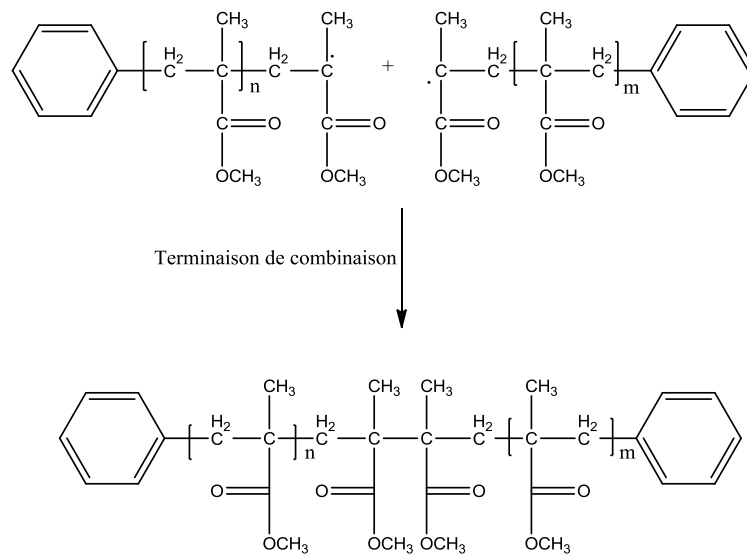


- Propagation :





- Terminaison:



II.2. Méthodes de polymérisation:

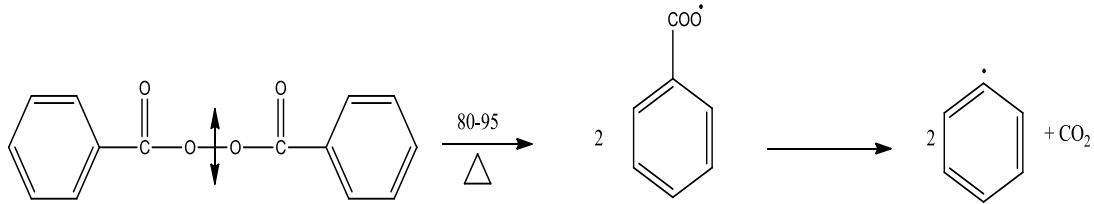
En particulier, les matériaux de résine à base de prothèse dentaire ont été classés en fonction de leur mode d'activation, à savoir [8]:

Tableau (1): types des méthodes de polymérisation

Types	Caractéristiques
Thermo-polymérisation	Température de polymérisation >65°C
Auto-polymérisation	Température ambiante
Photo-polymérisation	Rayonnement UV et/ou lumière visible
Micro-onde polymérisation	Systèmes de polymérisation de la chaleur polymérisés avec le micro-onde

II.2.1. Thermo-polymérisation:

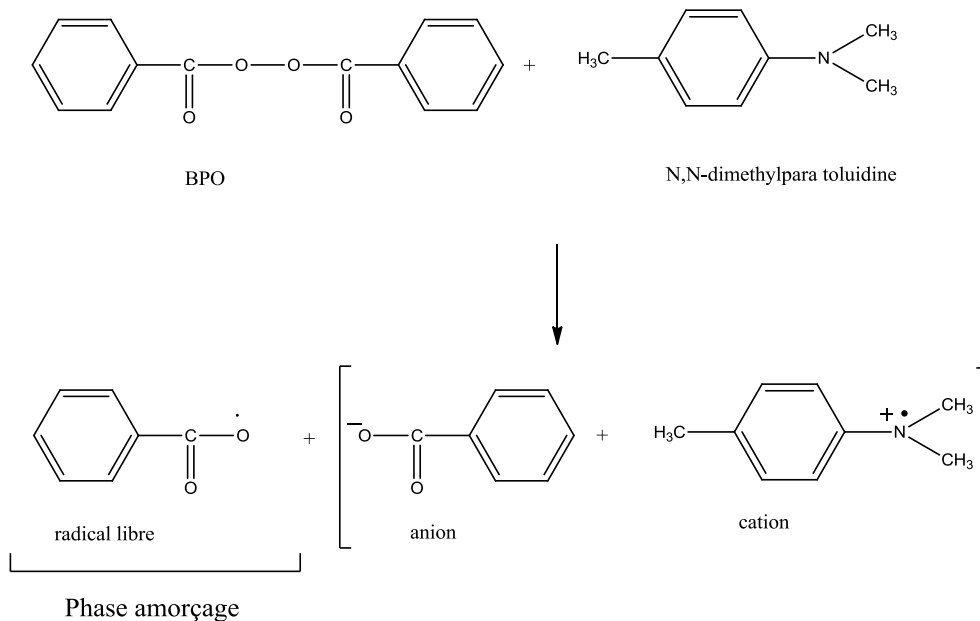
Les résines acryliques actives par la chaleur tirent leur nom de l'utilisation de la chaleur sous forme de bain d'eau chauffée pour activer l'initiateur (amorçeur). L'amorçeur le plus courant est le BPO comme on a dit précédemment [9]. Les molécules de peroxyde de benzoyle se dissocient en présence de chaleur de bain d'eau pour produire des radicaux libres qui attaquent la double liaison C=C de monomère MMA afin d'amorcer la réaction de polymérisation, la décomposition de BPO se fait entre 80-95°C [10].



II.2.2. Auto-polymérisation:

Sont similaires à la résine thermodurcissable dans la composition, mais plutôt que de la chaleur, un accélérateur chimique est ajouté pour faciliter la décomposition de peroxyde de benzoyle (BPO) provoquant une polymérisation à température ambiante [11]. Ces accélérateurs sont des amines tertiaires, des acides sulfoniques ou sels d'acide sulfonique [9].

La figure 2 représente le mécanisme de 1^{ier} étape de polymérisation [12]:



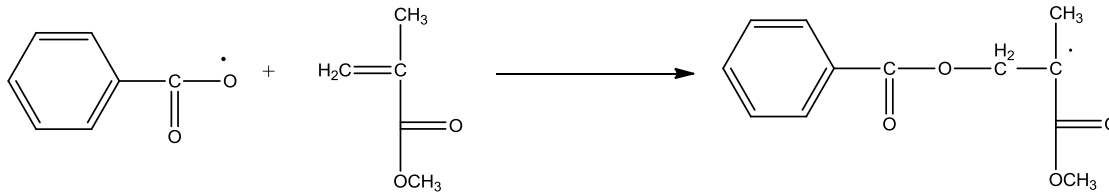


Figure 4: étape d'amorçage et mécanisme de décomposition de BPO en présence d'une amine tertiaire [15].

Il a été démontré que les résines acryliques auto-polymérisable présentait une contraction linéaire inférieure à celui des résines acryliques activées par le chaleur, d'où une meilleure stabilité dimensionnelle, cela serait du au plus faible degré de polymérisation obtenu dans le système auto-polymérisation [13].

II.2.3. Photo-polymérisation:

Une réaction de photo-polymérisation est, par définition, une réaction de polymérisation en chaîne dont l'étape d'amorçage est de nature photonique. Une fois la réaction amorcée, le monomère est alors transformé en une masse solide (polymère). La réaction est amorcée par un système composé d'un photo-activateur (ou photo-amorceur) qui absorbe de la lumière et d'une amine tertiaire donneur d'hydrogène.

Dans le cas des résines acryliques à prothèse dentaire. Afin d'amorcer la réaction, on ajoute un photo-amorceurs à la résine. Le photo-amorceur le plus fréquemment utilisé est la camphoroquinone (CQ) associée à une amine tertiaire la DMAEMA (DiMéthyl Amino Ethyl Méthacrylate) [14].

Les photons de la lumière visible sont absorbés par la CQ en présence de l'amine EMADMA en obtient 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 CQ. Les radicaux libres de l'amine, conduisant à la transformation des monomères MMA en polymères. La figure 3 représente l'étape d'amorçage et le mécanisme de décomposition de la CQ en présence d'une amine tertiaire.

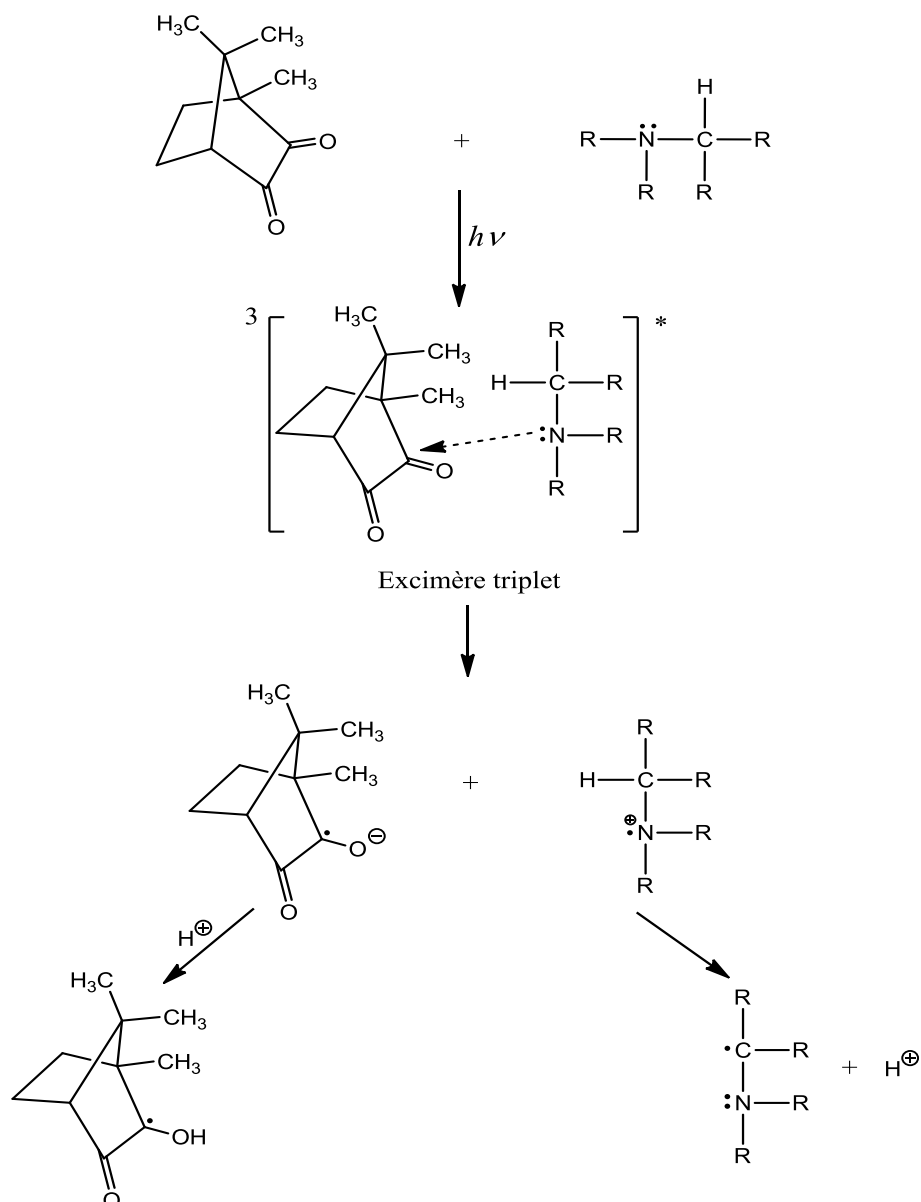


Figure 5: étape d'amorçage et mécanisme de décomposition de la camphoroquinone en présence d'une amine tertiaire [15].

Le radical camphoroquinone qui se recombine en général avec un autre radical pour former un pinacol ou retourne sous sa forme première avec même forme l'alcool secondaire.

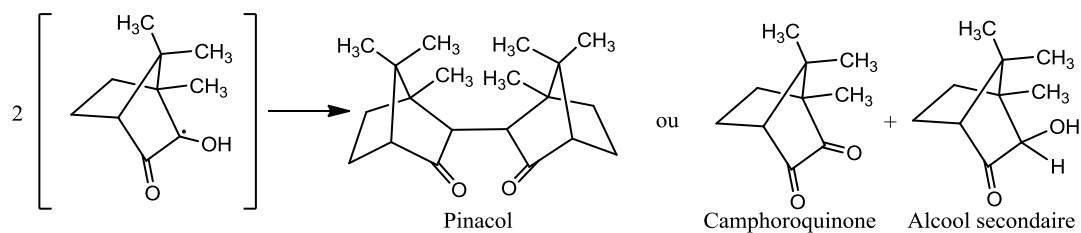


Figure 6: Réaction du radical acétyle [16].

- **Les différentes lampes de photo-polymérisation**

Les lampes utilisées pour la réaction de photo-polymérisation des prothèses dentaires à base d'une résine acrylique sont regroupé dans le tableau 1.

Tableau (2): différents types de lampes à photo-polymérisation [17].

Lampes	Avantages	Inconvénients
Laser	-Temps de polymérisation plus court. -pas de perte d'intensité	-poids -Encombrement Protection des yeux- Bruit (ventilateur)- -Incompatibilité avec certains matériaux -Trop grandes contraintes de polymérisation
Arc plasma	-Temps de polymérisation plus court	-Spectre continu (utilisation de filtres) Echauffement des tissus- -Incompatibilité avec certains matériaux -Trop grandes contraintes de polymérisation
Halogènes	-Cout -Large spectre -Différents programmes	-Durée vie limitée (40 à 100 heures) -Maintenance (remplacement ampoule) -Température (degré de conversion faible en profondeur) -Bruit (ventilateur) Encombrement -
LED de 1 ^{ère} génération	-Durée de vie quasi illimitée -Performances durables -Batterie pour une alimentation basse tension Faible exotherme- -Absence de travail Ergonomie de travail- Rechargeable à l'infini- -Rendement supérieur	-Spectre d'émission très étroit Puissance faible-
LED de 2 ^{ème} génération	-Identiques à ceux de la génération précédente Différents programmes- Puissance importante-	-Spectre étroit

II.2.4. Micro-onde polymérisation :

Les systèmes durcis par micro-ondes ont la même composition que les résines durcies à la chaleur, mais ils sont traités dans un four à micro-ondes[18]. L'énergie des micro-ondes a été utilisée pour la première fois en 1968 pour déclencher la réaction de polymériser [19]. Dans le four à micro-ondes, les molécules monomères vibrent lorsqu'elles sont exposées à un champ électromagnétique à haute fréquence. Ce phénomène entraîne des collisions intermoléculaires générant la chaleur nécessaire au processus d'activation [20].

Kimura et d'autres ont indiqué qu'il était possible d'utiliser cette technique pour traiter les résines acryliques en très peu de temps. De Clerck rapporte qu'un autre avantage est que la résine acrylique durcie aux micro-ondes présente une proportion plus faible de monomère MMA résiduel n'ayant pas réagi que la résine durcie à la chaleur. Cependant, nous avons constaté que la dureté et la résistance transversale du polymère PMMA durci au micro-ondes et durci à la chaleur ne présentaient pas de différences significatives entre eux.

Un inconvénient de la polymérisation en hyperfréquences est qu'elle est affectée par la disponibilité aléatoire de la BPO et par la variation de la durée et de l'ampleur de la réaction exothermique [18].

La figure 7 représente un aperçu des différents types d'amorçage de polymérisation des prothèses dentaires [12].

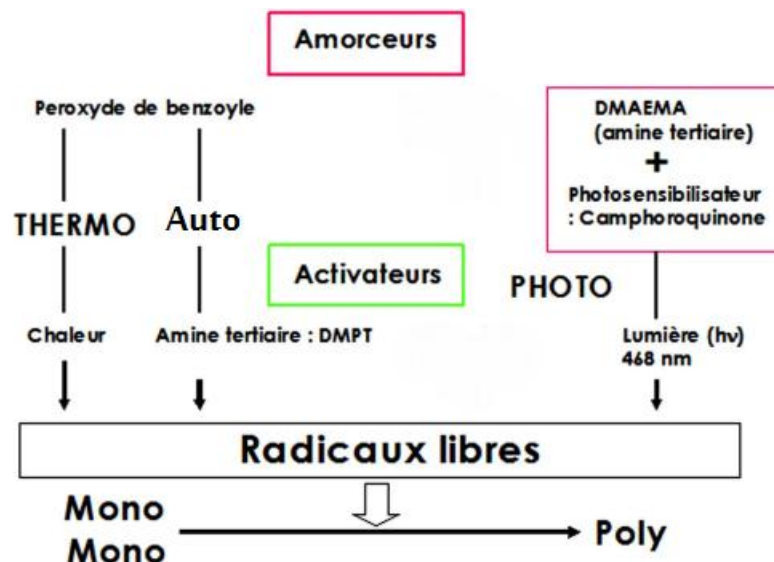


figure 7: Différents types d'amorçage de polymérisation

II.3. Degré de polymérisation :

On s'appelle aussi degré de conversion (DC), le degré de polymérisation (DP) représente le nombre moyen de monomères dans les macromolécules d'un polymère.

Ce résultat ne peut être déterminé que statistiquement, car dans un polymère, il existe toute une distribution de tailles de chaînes macromoléculaires, fonction des conditions de polymérisation (pression, température, concentrations en monomères...). Sa valeur a une grande influence sur les propriétés du polymère considéré : un DP élevé conduit à un matériau globalement plus rigide et plus résistant mécaniquement [21].

II.4. Méthodes de mesure du degré de polymérisation :

- **Spectrométrie Infra Rouge:**

Les spectroscopies vibrationnelles donnent des informations le plus souvent quantitatives sur la géométrie moléculaire en phase gazeuse ou condensée (liquide ou solide). La caractérisation d'échantillon PMMA pour extraire les différents modes de vibrations correspondants aux groupements fonctionnels présents dans la structure de polymère [22].

La DC peut être obtenue à partir du rapport du pic d'absorption de la double liaison carbone aliphatique (C=C) à 1638 cm^{-1} dans le monomère (MMA), au pic d'absorption du carbonyle (C=O) à 1730 cm^{-1} ou 1712 cm^{-1} dans le PMMA.

DeWald et Ferrance, ont déclaré que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier était la meilleure technique pour évaluer le degré de polymérisation, même si la mesure de la dureté fournissait de bonnes informations [18]. Afin de trouver le degré de polymérisation de cette manière, nous appliquons la relation suivante :

$$DP(\%) = \frac{\frac{A_0^{C=C}}{A_0^{C=O}} - \frac{A_t^{C=C}}{A_t^{C=O}}}{\frac{A_0^{C=C}}{A_0^{C=O}}} \times 100$$

II.5. Contraction volumique :

Depuis la fin d'année 1930, la résine acrylique (PMMA) ont été les matériaux de choix pour la fabrication de bases de prothèses complètes. Il présente d'excellentes propriétés esthétiques, une résistance adéquate, une faible absorption d'eau et une faible solubilité. En outre, il est non toxique, facile à réparer et peut être utilisé par une simple technique de moulage et de traitement. Cependant, ce matériau pose plusieurs problèmes par rapport à céramique et métal. Un de ceux-ci est la contraction volumique après durcissement. C'est à dire elle est conséquence de la conversion de doubles liaisons en des liaisons covalents simple [23].

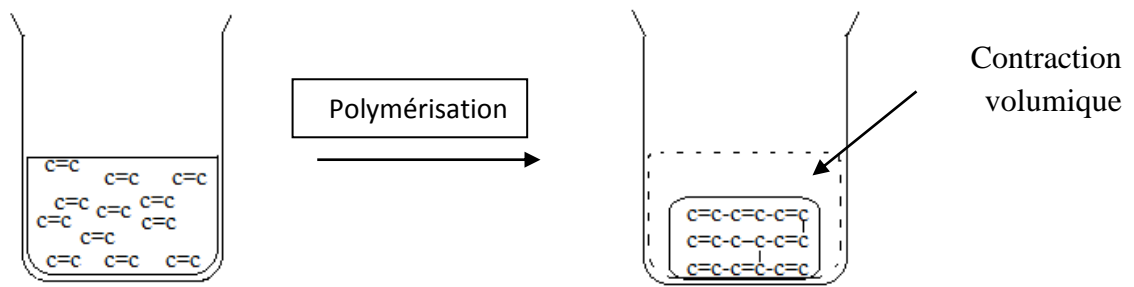


Figure 8: Représentation schématique d'une contraction volumique

Le degré de conversion élevé est généralement associé à la contraction volumique plus élevée, L'équation suivante montre la relation linéaire entre eux:

$$\frac{\Delta V}{V}(\%) = 22.5 \times DC_{mix} \cdot \frac{\sum_i (f_i \cdot x_i)}{\sum_i (M_{mi} \cdot x_i)} \cdot \rho_{mix} \times 100$$

Ou :

f_i = fonctionnalité de monomère (i)

x_i = fraction molaire de monomère (i)

M_{mi} = masse moléculaire du monomère (i)

ρ_{mix} = densité du mélange de monomères

II.6. Méthodes de mesure de la contraction volumique:

II.6.a. La méthode dilatométrique volumétrique :

La détermination de la contraction volumique est généralement effectuée indirectement à l'aide d'un dilatomètre en mesurant un changement de hauteur linéaire du déplacement d'un liquide, dans une colonne à fluide [24]. En fonction des spécificités de l'échantillon, différentes les configurations de mesure sont disponibles par variation du confinement fluide (mercure, Galinstan, huile) et méthode de polymérisation (polymérisation induite par la chaleur jusqu'à 250 ° C, (polymérisation induite par la lumière UV ou bleue) [25].

Le schéma 1 suivant montre la méthode dilatométrique pour les résines de cure thermique et les résines photo-polymérisables [25].

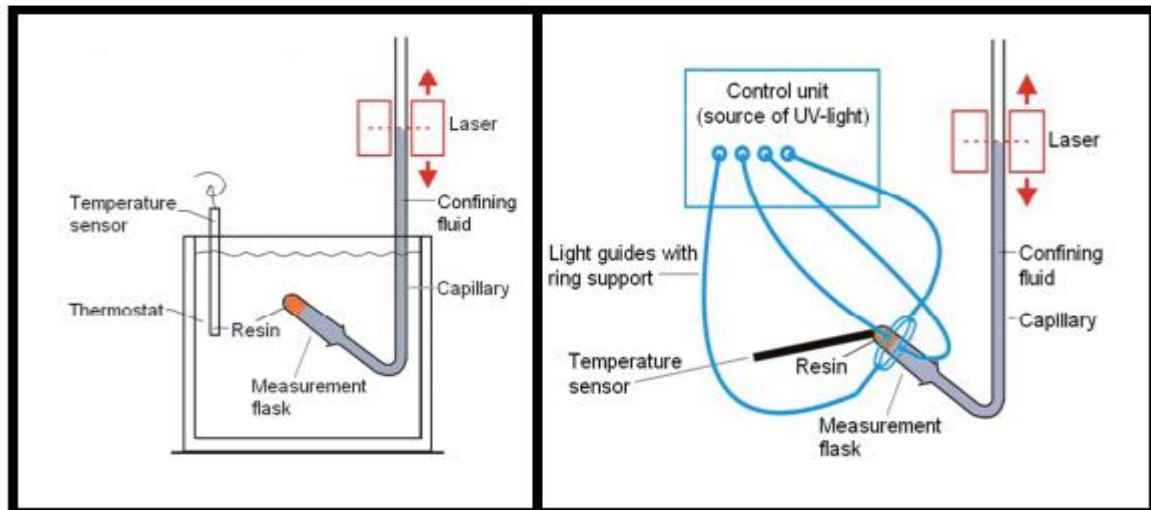


Figure 9: représentation d'un dilatométrique pour une résine thermique et une résine photo-polymérisable

II.6.2. La méthode dilatométrique dimensionnelle :

Ce type de méthode est basé sur des mesures de tensions généralement unidimensionnelles d'un matériau à l'aide d'un capteur de signaux appelé « transducteur » mis en contact avec le matériau [26]. Le premier concept de cette technique a été émis par Wilson en 1978, et rapporté par Walls en 1988 [27]. Cette méthode expérimentale a ensuite été développée en grande partie au laboratoire « Biomaterial science research group » à l'université de Manchester, par l'équipe du professeur D.C. Watts [28] et a été très largement utilisée à l'échelle internationale. Le but principal de cette technique est de mesurer une variation dimensionnelle axiale d'un échantillon sous forme de disque pendant et après le processus de photo-polymérisation. Ce concept, appelé la méthode « bonded-disk » ou « Watts méthode », consiste donc à analyser des réponses physiques, dues à la contraction du système étudié, et de les représenter graphiquement.

Références bibliographiques :

- [1] Adeline Vefraillie, les résines acryliques a prise retardee en prothese complete et en prothese maxillo-faciale, diplôme d'etat de docteur en chirurgie dentaire, université Henri Poincaré-Nancy I, 14, 2003.
- [2] Tomalia, D. A. Backer, H. Dewald, J. Hall, M.Kallos, G.Matin, S.Roeck, J. Ryder, J. Smith, P., polymer, 1985.
- [3] Ogolnik R, Picard B, Les composites. Encycl. Med. Chir , (paris-Farance), odontologie, 1988.
- [4] Kenneth J. Anusavise, philip's science of dental materials, Suanders Elsevier science USA.
- [5] Ruyter I., monomer systems and polymerization dans : vanherle G., Smith D.C., ed. Posterior composite resin dental. Netherland: peter Szulc Publishing, 1985.
- [6] Ogolnik R, Picard B, Denry I, Cahier de biomatériaux: matériaux organiques, Paris: Masson ,106,1992.
- [7] Burdairon G, Abrége des biomatériaux dentaire 2éd. Paris, Masson, 306, 1990.
- [8] Wachter W. Innovatives Prothetik-System IvoBase - Marktanalyse Deutschland. Diplomarbeit 2009
- [9] Power JM, Sakaguchi RL, Craig's Restorative Dental Materials. 12 ed. St Louis, Missouri 2006.
- [10] Phoenix RD, Denture Base Resins, In: Anusavice KL, editor. Phillips Science of Dental Materials. ST. Louis, Missouri: Saunders, 2003,p. 58-721
- [11] Taylor PB, Frank SI, Low temperature polymerization of acrylic resin, 1956.
- [12] A.Raskin, les résines composite, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009-2010.
- [13] Mc Cracken LWM. An evaluation of activated methyl methacrylate denture base resins. J Prosthet Dent, 1952.
- [14] Chaumont Pierre-Emmanuel, these de la photopolymérisation des résines composites: données actuelles, diplôme d'état de docteur en chirurgie dentaire, 2012.
- [15] William Cunha Brandt, Luis Felipe Jochims Schneider, Elisabete Frollini, lourenço corer-sobrinho, Mario Alexandre Coelho Sinboreti , Article of effect of different photo-initiators and light curing units on degree of conversion of composites, departamento de dentistica restauradora, Piracicada – SP – Brazil.
- [16] Neumann M.G., Schmitt C.C., Ferreira G.C., Correa I.C., The initiating radical yieldsand the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different Light curing units. Dental Materials, 22, 576-584, 2006.

- [17] 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 composite. *Clin. Oral. Investig.* 140-7, 2000.
- [18] Célia M., Rizzatti-Barbosa, Altair A. Del Bel Cury and Renata C. M. Rodrigues Garcia (2011), The use of microwave energy in dental prosthesis, *Advances in induction and microwave heating of mineral and organic material and organic material*, <http://www.intechopen.com/books/advances-in-induction-and-microwave-heating-of-mineral-and-organicmaterials/the-use-of-microwave-energy-in-dental-prosthesis>.
- [19] Nishii M., Studies on the curing of denture base resins with microwave irradiation: With particular reference to heat-curing resins, *J Osaka Dental Univ*, 1968.
- [20] De Clerck JP., Microwave polymerization of acrylic resins used in dental prostheses, *J Prosthet Dent*, 1987.
- [21] Aide-mémoire science des matériaux livre écrit par Michel Dupeux.
- [22] Mercier, J.P, Polymérisation des monomères vinyliques, Press. Polytec. Rom.
- [23] Winkler S. Denture base resins. *Dent Clin North Am* 1948, 287-297.
- [24] Sakaguchi R.L., Wiltbank B.D., Shah N.C., Critical configuration analysis of four methods for measuring polymerization shrinkage strain of composites, *Dent. Mat.*, 20: 388–396, 2004.
- [25] Measurements of the specific volume and the thermal volume expansion of materials, www.innomat-gmbh.de, Germany.
- [26] Atai M., Watts D.C., Atai Z., Shrinkage strain- rates of dental resin monomer and Composites systems, *Biomat.*, 2005.
- [27] Walls A.W.G., McCabe J.F., Murray J.J., The polymerization contraction of visible-light activated composite resins, *J. Dent.*, 177-81, 1988.
- [28] Watts D.C., Cash A.J., Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible –light cured materials: methods development, *Dent. Mat.*, 281- 287, 1991.

*Partie expérimentale: Etude cinétique de polymérisation
des prothèses dentaire*

*Chapitre III: Elaboration des prothèses dentaires
expérimentale*

III. Introduction :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse de pré-polymère poly méthacrylate de méthyle PMMA, ensuite des formulations des prothèses dentaires expérimentaux seront préparés à fin d'étudier la cinétique de la réaction de polymérisation de ces formulations. Les résultats obtenus sont analysés par la technique ATR-IR.

III.1. Synthèse du PMMA expérimental :

La synthèse du PMMA se fait par la réaction de polymérisation du monomère méthyle méthacrylique MMA en présence d'un amorceur PBO.

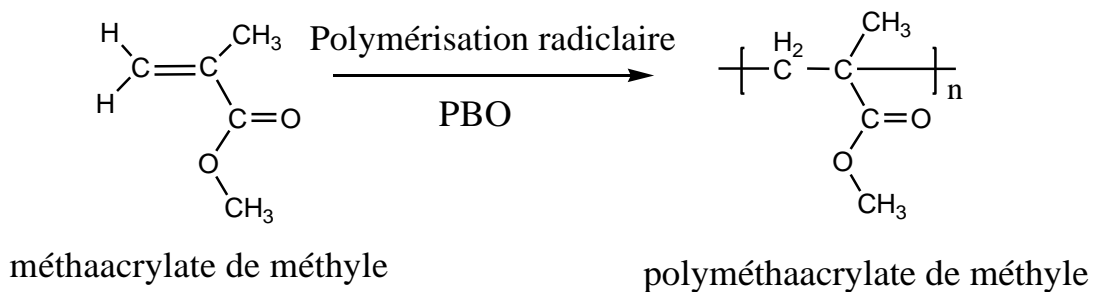


Figure 1: Réaction de polymérisation du PMMA.

III.1.1 Montage à reflux de synthèse de PMMA :

Le montage réactionnel utilisé pour la synthèse du PMMA est un montage à reflux, composé d'un ballon tri-col muni d'un réfrigérant surmonté d'une garde ballon d' N_2 , d'un bain thermostaté avec agitateur et d'un thermocouple (figure 1).

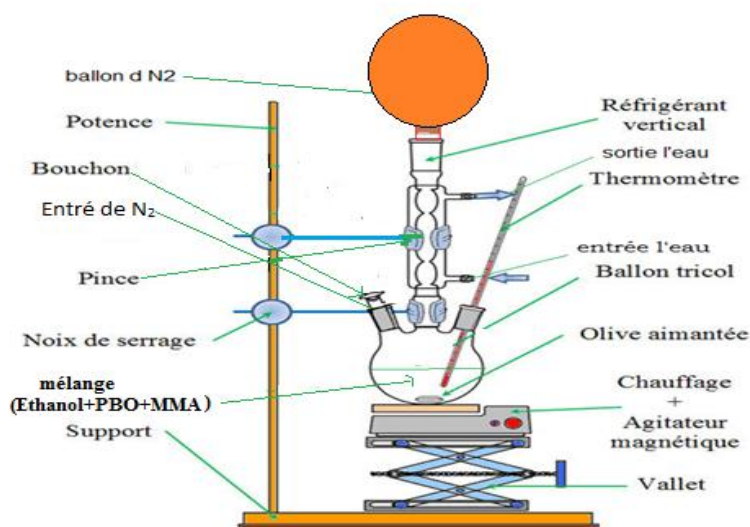


Figure 2: Montage à reflux de synthèse de PMMA.

III.1.2. Mode opératoire:

Le poly méthacrylate de méthyle PMMA a été préparé dans notre laboratoire en mélangeant des monomères méthacrylates de méthyle MMA, en présence de peroxyde benzoyle (PBO) comme amorceur (catalyseur) et d'éthanol comme solvant de la réaction. L'ensemble a été chauffé dans l'obscurité durant 4h à température constante $T=80^{\circ}\text{C}$. Afin d'éviter toute interaction parasite pouvant se produire en présence d'oxygène, le montage à reflux a été barboté par l'azote N_2 (gaz). Ensuite à la fin de la réaction le mélange a été refroidi. Le PMMA obtenu après élimination du solvant et séchage se présente à l'état solide.



Tableau (1): Conditions de synthèse du PMMA

Produit chimique	Quantité
méthacrylates de méthyle MMA (monomère)	1.5 g
peroxyde benzoyle PBO (amorceur)	0.5 g
Ethanol (solvant)	250 ml

III.1.3. Caractérisation de pré-polymère PMMA:

La structure de PMMA synthétisés a été caractérisée par un appareil Infrarouge à Transformée de Fourier en mode ATR (FTIR-ATR). Une quantité du PMMA à analyser est déposée sous forme de poudre sur la plaque de l'ATR de l'appareil IR. La figures 2, montrent le spectre FTIR du PMMA synthétisés.

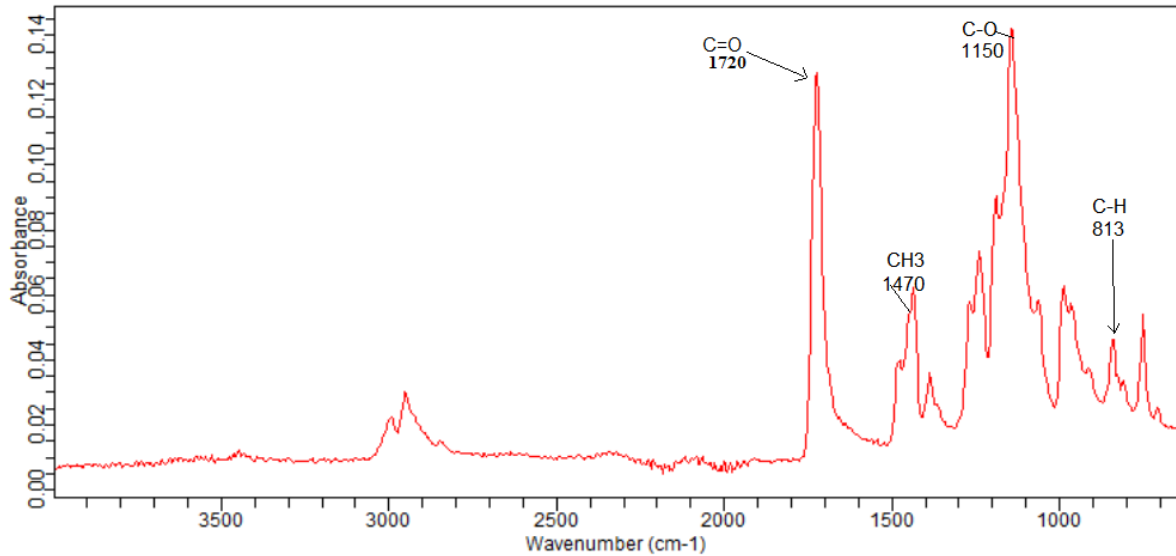


Figure 3: le spectre de PMMA synthétisés.

Notre spectre infrarouge de l'échantillon PMMA a été enregistré dans la région Spectrale 400–3500 cm⁻¹ sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR).

D'après le spectre infrarouge du PMMA nous constatons l'apparition d'une bande intense de vibration d'élongation du groupement carbonyle C=O de méthacrylate de méthyle à 1720 et la disparition du pic de la double liaison (C=C) en 1637 en raison de sa réfraction par polymérisation thermique .

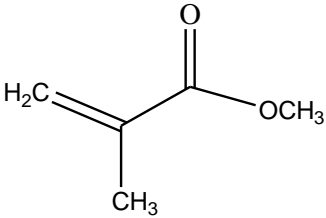
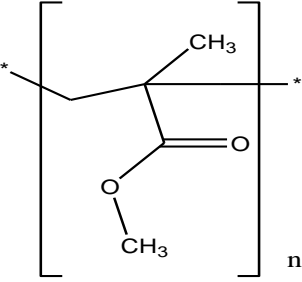
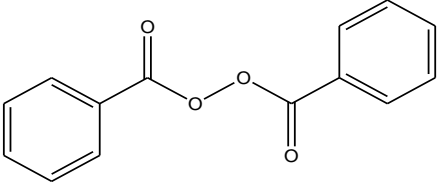
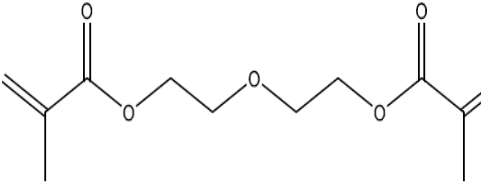
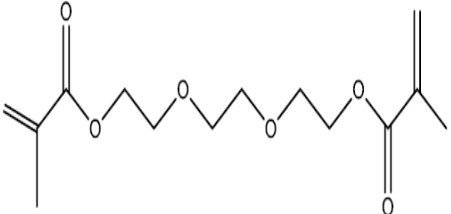
III.2. Protocole expérimental de synthèse des prothèses dentaires :

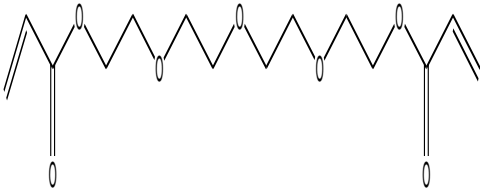
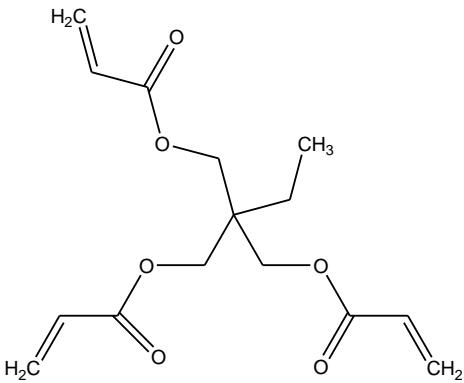
III.2.1. Produits utilisé :

La composition de la résine acrylique pour élaborer des prothèses dentaires est constituée de deux phases : Poudre/Liquide.

La poudre contient le pré-polymère PMMA et l'amorceur PBO par contre le liquide contient le monomère de base MMA et différent type d'agent de réticulation. Le tableau 2 représente la structure chimique et les caractéristiques de tous les constituants, utilisés dans les différentes formulations des résines acryliques expérimentales.

Tableau(2) : Structures chimiques et principales caractéristique des produits utilisé dans la formulation des résines acryliques expérimentales

Noms	structure chimique	Caractéristique
MMA		-solubilité : dans l'eau. -T° fusion : -48 °C -Masse volumique 0,94 g·cm ⁻³
PMMA		-T° fusion : 130 à 140 °C -solubilité : 18,58 MPa ^{1/2} (25 °C) 19,4 MPa -Masse volumique : 1,188 g·cm ⁻³ -T° ébullition : 200 °C
PBO		-Masse molaire 242,2268 ± 0,0131 g.mol ⁻¹ -Point de fusion: 105 °C -Solubilité: 9,1 mg • L ⁻¹ (eau, 25 °C) -Densité: 1,3 g • cm ⁻³
DEGDMA		-Point de fusion: > 200 // 760 -Point d'ébullition: 134 °C 2 mm Hg -Intensité : 1,082 g / ml à 25 °C
TEGDMA		-Point de fusion: -52 °C -Point d'ébullition: 170-172 °C 5 mm Hg -Intensité : 1,092 g / ml à 25 °C

Tetraethylene glycol di acrylate (TetraEGDA)		<ul style="list-style-type: none"> - Point de fusion: 12-17 ° C - Ébullition: 363,35 ° C (estimation approximative) - Densité: 1.11 g / ml à 25 ° C - Indice de réfraction: n₂₀ / D 1,47 -Solubilité: H₂O: soluble
Triméthyl propane triacrylate (TMPTA)		<ul style="list-style-type: none"> Densité: 1,06 Masse molaire: 296,319 g/mol

- **Outils utilisés pour la fabrication des prothèses dentaires :**

Le schéma 2 représente les outils utilisés pour la fabrication des prothèses dentaire



Cires



Moufle



Presse pour moufle



Plâtres

Figure 4: Outils utilisés pour la fabrication des prothèses dentaires

III.2.2.Mode opératoire:

L'élaboration de la résine acrylique expérimentale a été effectuée selon les étapes suivantes :

III.2.2.1.Préparation de la phase poudreuse et la phase liquide:

La composition de la phase poudreuse et la phase liquide, de rapport de mélange : (1/3) en volume, et les proportions de leurs différents constituants de chaque résine expérimentale sont résumés dans le tableau (3) suivant :

Tableau (3) : Composition chimique des constituants d'une résine acryliques dentaires expérimentale

Phase Poudre : 9 ml	Phase liquide : 3 ml
Pré-polymère : PMMA : 99% ml	Monomère : MMA
Initiateur : PBO : (1%)	Agent réticulant : DEGDMA : 2%,4%, 6%, 8% TEGDMA : 2%,4%, 6%, 8% Tetra-EGDA : 2%,4%, 6%, 8% TMPTA : 2%,4%, 6%, 8%

Le tableau (4) regroupe les quantités de MMA et des agents réticulant pour un mélange poudre/liquide de 9/3.

Tableau (4) : Quantités de MMA et des agents réticulant pour la préparation des prothèses dentaires :

Pourcentage Agent réticulant	2%	4%	6%	8%
MMA	2.94 ml	2.88 ml	2.82 ml	2.76 ml
DEGDMA	0.06 ml	0.12 ml	0.18 ml	0.24 ml
TEGDMA				
TetraEGDA				
TMPTA				

III.2.2.2. Mélange et malaxage :

Dans un Bécher la phase poudreuse est mélangée soigneusement avec la phase liquide en utilisant une spatule jusqu'à l'obtention d'une pâte élastique, poreuse, non collante et qui contient des fils, c'est la phase d'utilisation.

III.2.2.3. Mise en moufle:

A. Préparation de la cavité en guise d'empreinte dans du plâtre:

- Huilé le moufle avec le verni et on se dissout la cire.



- Ensuite, une quantité suffisante de plâtre liquide a été versée dans la partie inférieure du moufle.
- Une quantité de cire modelable incorporée sur le plâtre liquide dans le moufle ou elle va laisser son empreinte après durcissement de celui-ci



- La face supérieure du moufle est ensuite complétée par le plâtre.



- Le moufle est ensuite scellé, compressé puis placé pendant 10 minutes dans un bain thermostat contenant de l'eau bouillante.



III.2.2.4. Mise en moufle de la résine expérimentale :

- Après ouverture du moufle contenant la cire, cette dernière est enlevée soigneusement laissant place à une cavité bien distincte en guise d'empreinte. Cette cavité est ensuite débarrasser de tout résidu de cire sous jet d'eau chaude puis le plâtre est ensuite enduis d'un verni spécial isolant afin que la résine n'inter- réagi pas avec le plâtre.
- Lorsque le mélange (poudre/résine) avec un rapport 9/3 étant bien mûri, une quantité suffisante de résine sous forme pâteuse est ensuite placée dans la cavité du plâtre dans le moufle qui est ensuite fermé avec une pince et compressé.



III.2.2.5. Cuisson de la résine : polymérisation

- Le moufle étant scellé, est placé dans un bain thermostat à température ambiante, chauffé graduellement jusqu'à 80°C pendant 20 min puis maintenu à 100°C (Température ébullition de l'eau) pendant 40 min.
- A la fin du processus de polymérisation, le moufle a été retiré du bain et laissé refroidir à l'ambiante avant le démoulage.



*Chapitre IV: étude cinétique de polymérisation
des prothèses dentaires*

IV. Etude cinétique de polymérisation des prothèses dentaires:

IV.1. Technique d'analyse FTIR-ATR:

A fin de suivre la cinétique de polymérisation de nos résines acryliques élaborés nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR. Cette technique permettant de suivre la décroissance de l'absorbance de la double liaison C=C du méthacrylate de monomère par IR.

IV.2. Exploitation du spectre IR de résine polymérisable:

Les spectres infrarouge de la résine acrylique, avant et après polymérisation, sont représentons sur les figures 2(a et b).

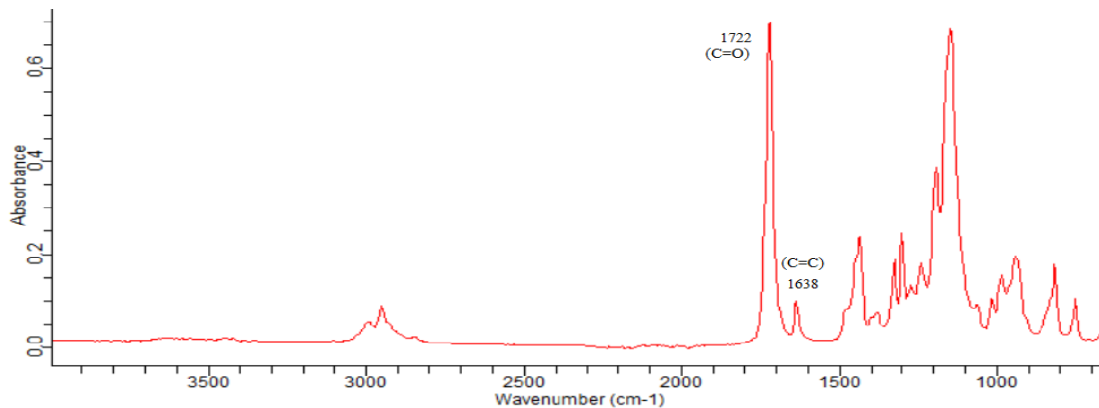


Figure (5-a): spectre IR de PMMA avant polymérisation

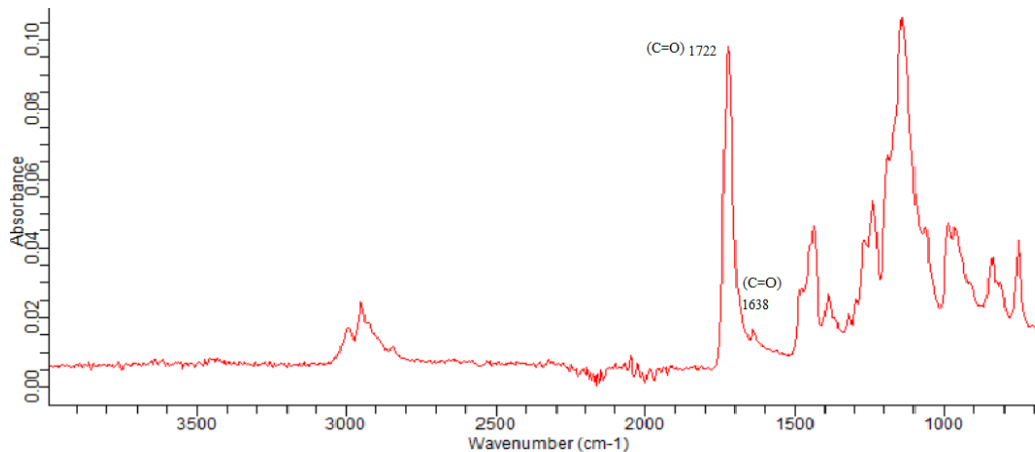


Figure (5-b): spectre IR de PMMA après polymérisation

- la bande centrée sur 1636 cm^{-1} , correspond au pic de vibration d'élongation de la double liaison C=C de méthacrylate à été retenue pour quantifier les cinétiques de polymérisation.
- la bande centrée sur 1712 cm^{-1} , vibration d'élongation du groupement carbonyle C=O de méthacrylate à été retenue comme référence.

IV.3. Détermination du degré de polymérisation:

Nous avons vu dans la partie théorique que le degré de conversion est le pourcentage de doubles liaisons C=C des monomères (méthacrylate) qui se convertit en simple liaison C–C lors de la réaction de polymérisation.

Le degré de polymérisation en double liaison méthacrylate peut être calculé en mesurant l'absorbance à chaque instant de la réaction en utilisant la formule suivante:

$$DP(\%) = \frac{\frac{A_0^{C=C} - A_t^{C=C}}{A_0^{C=O} - A_t^{C=O}}}{\frac{A_0^{C=C}}{A_0^{C=O}}} \times 100$$

IV.4. Suivi cinétique du degré de polymérisation de prothèses dentaires élaborés :

IV.4.1. L'influence de la quantité d'agent réticulant :

Le suivi cinétique de la réaction de polymérisation (DP) des résines acryliques comporte différents agents réticulants DEGDMA, TEGDMA et Tetra-EGDA avec des pourcentages allant de 2 à 8% sont représentées sur les figures 6, 7, 8.

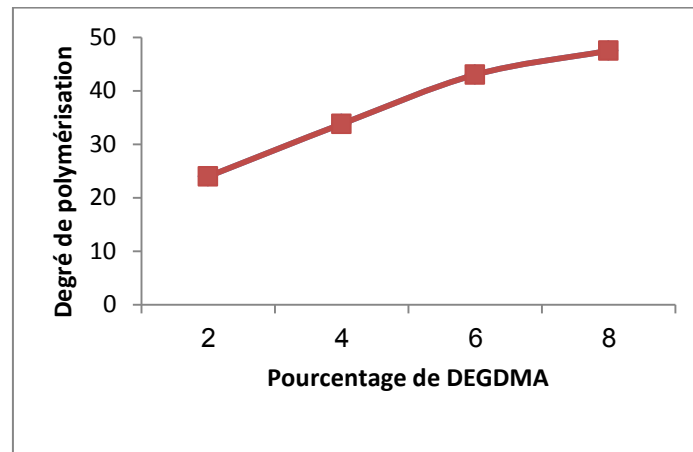


Figure 6: Cinétique de DP de résine acrylique à différentes pourcentages en volume en DEGDMA

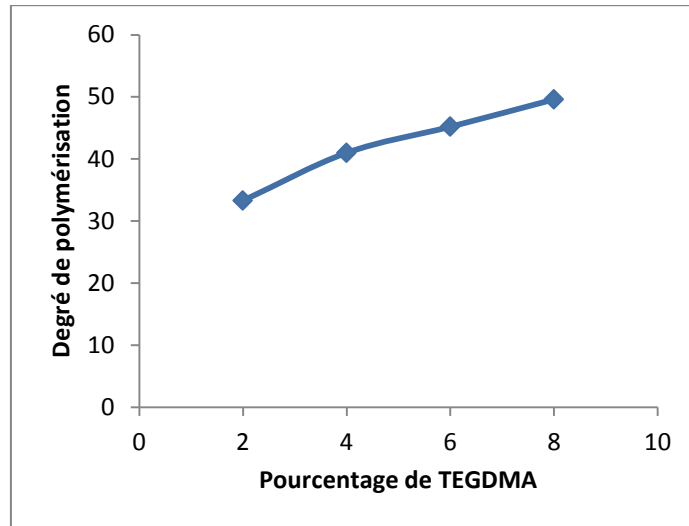


Figure 7: Cinétique de DP de résine acrylique à différents pourcentages en volume en TEGDMA

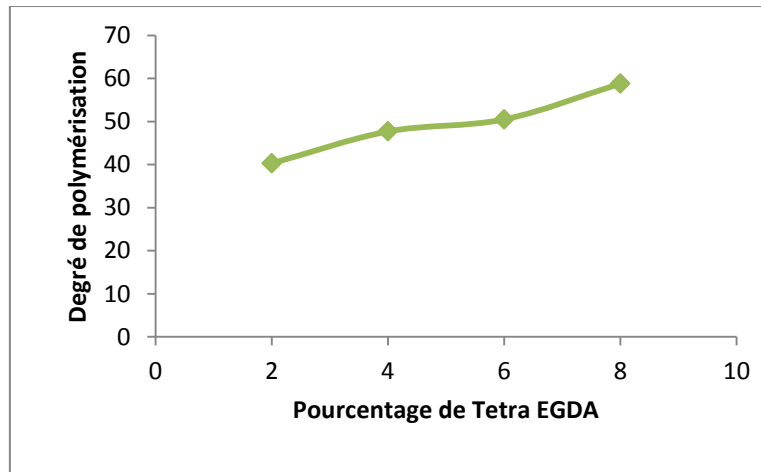


Figure 8: Cinétique de DP de résine acrylique à différents pourcentages en volume en Tetra-EGDA

Nous remarquons que le degré de polymérisation augmente avec le pourcentage de l'agent réticulant DEGDMA, TEGDMA ou Tetra-EGDA dans chaque courbe.

On remarque aussi que quelque soit la nature et la teneur de l'agent réticulant, le domaine de variation du degré de conversion reste inférieur à 100%, allant de 24,4% à 47,5% pour DEGDMA, de 33, à 49,6% pour TEGDMA et de 40,3 à 58,8% pour Tetra-EGDA. Ceci peut être expliqué par la gélification du milieu qui diminue la mobilité des radicaux et des sites polymérisables, et donc la probabilité de rencontre des espèces radicalaires et des doubles liaisons méth/ou acrylates deviennent très faible. Après la gélification du milieu. La vitrification qui s'en suit cause le blocage total des espèces réactives en les piégeant dans le réseau polymère réticulé.

Néanmoins nous remarquons que la résine contenant le Tetra-EGDA présente des valeurs nettement plus élevées que celles obtenues dans le cas des deux autres agents réticulant. Ce résultat est mieux appréciable en figure (9) qui représente la variation du degré de conversion des résines expérimentales à différents agents réticulant et en fonction de la teneur en poids de ces derniers. Ceci peut être expliqué par la réactivité des radicaux leur de la réaction de polymérisation. La fonction acrylate du Tetra-EGDA est plus réactive par rapport à la fonction méthacrylate du TEGDMA ou DEGDMA.

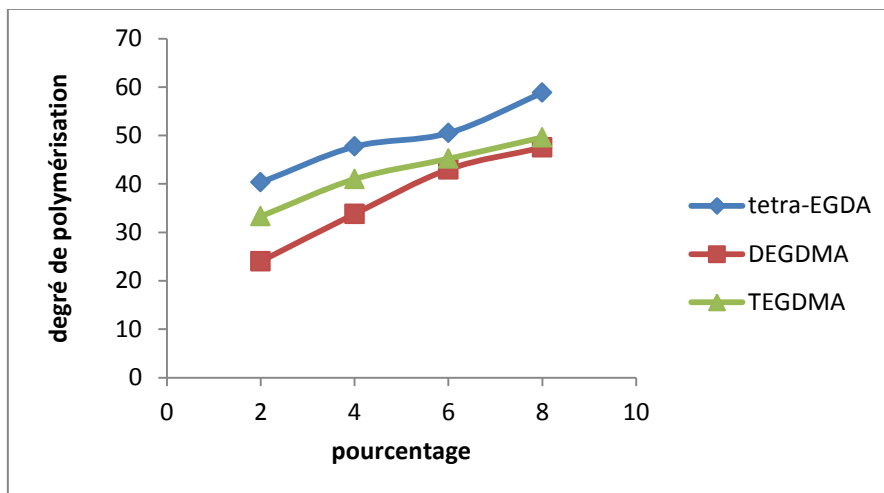


Figure 9: Variation du degré de conversion de la résine expérimentale en fonction de la teneur en poids en agent réticulant

IV.4.2. L'influence de la structure chimique de l'agent réticulant :

IV.4.2.1. La longueur de la chaîne

La figure (10) représentent la variation du degré de conversion des résines acryliques élaborées à différents agents réticulant en fonction du nombre de motif ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) de l'agent réticulant et cela en fonction de la teneur en volume, respectivement : 2, 4, 6 et 8%.

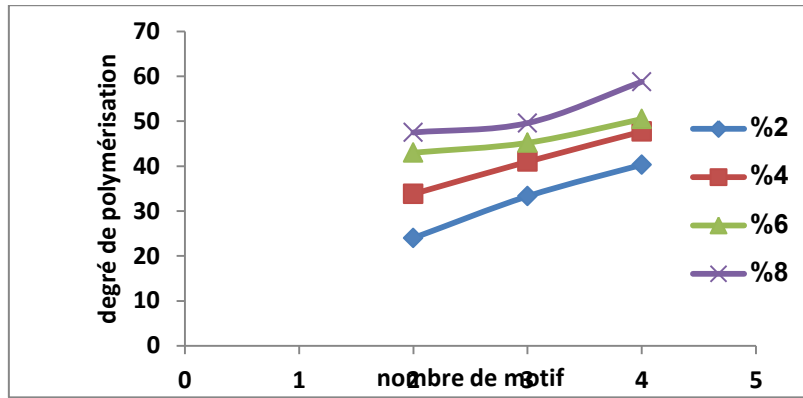


Figure (10) : Variation du degré de conversion en fonction du nombre de motif (-CH₂-O-) de l'agent réticulant des résines expérimentales

Nous observons que quelque soit le pourcentage de l'agent réticulant utilisé, le degré de conversion augmente au fur et à mesure que le nombre de motif (-CH₂-O-) augmente, ceci peut être expliquée par la longue chaîne d'éthylène glycol a une structure spatiale qui contribue à sa facilité de mouvement et à son interaction avec le MMA, ce qui entraîne l'augmentations du degré de conversion.

IV.4.2.2. Nombre des fonctions

Des formulations des résines acryliques comportant des agents réticulant bi et tri-acrylate ont été étudiées. La figure (11) représente la variation du degré de polymérisation des résines acrylique à tetra-EGDA et TMPTA en fonction de différents pourcentages.

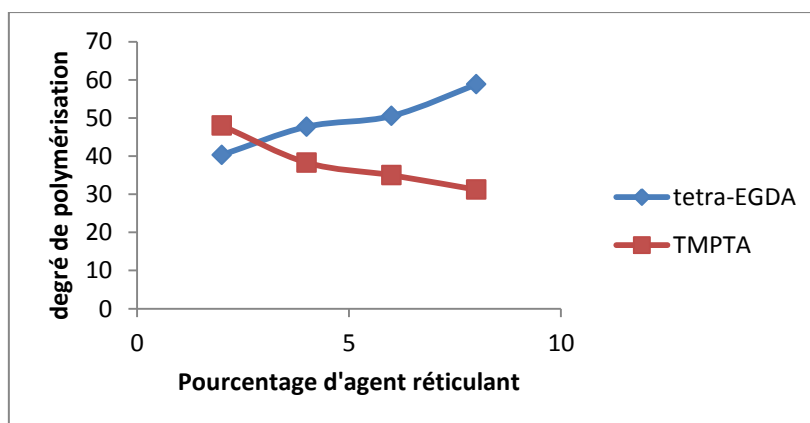


Figure 11: variation du degré de polymérisation de la résine expérimentale bi et tri-acrylate en fonction de la teneur en poids en agent réticulant

D'après la figure 11, nous avons noté que le degré de polymérisation de la résine qui comporte l'agent réticulant Tetra-EGDA augment avec la quantité de ce dernier. Contrairement à la résine qui comporte l'agent réticulant TMPTA, le degré de polymérisation diminue. Nous supposons que ce résultat est dû à la courte chaîne de TMPTA qui diminue la flexibilité de ce dernier dans le milieu réactionnel pour rencontrer des doubles liaisons et des sites macro-radicaux.

Conclusion

Dans la première étape de notre travail, nous avons réussi à synthétiser de pré-polymère PMMA à partir de monomère MMA par une réaction de polymérisation radicalaire. L'analyse structurale du produit synthétisé par IR à transformée de Fourier a permis d'identifier et de confirmer la structure du produit synthétisé.

Dans la deuxième étape, nous avons élaboré des prothèses dentaires expérimentales et étudié l'effet d'agent de réticulation sur l'évolution de la réaction de polymérisation de la résine acrylique par spectroscopie FTIR en mode ATR. Les résultats obtenus montrent que:

- L'agent de réticulation Tetra-EGDA augmente le degré de polymérisation, mais la conversion finale optimale reste inférieure à 100% à cause de la gélification et la vitrification du milieu réactionnel.
- les monomères diacrylique polymérisent très rapidement par rapport aux monomères diméthacrylates.
- L'arrêt de la croissance des chaînes lors de ces polymérisations réticulantes est dû principalement à une occlusion des radicaux polymères dans la résine tridimensionnelle en cours de formation.

Résumé :

Au cours des trois dernières décennies, la recherche scientifique a largement contribué à l'évolution de la dentisterie. Les développements dans le domaine des matériaux dentaires sont particulièrement intéressants. Depuis son introduction, le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) est devenu le matériau le plus couramment utilisé pour les prothèses dentaire. Ceci est dû en grande partie à ses caractéristiques favorables mais non idéales. L'un des principaux problèmes associés au PMMA est faible taux de conversion leur de la réaction de polymérisation.

Les prothèses dentaires thermo-polymérisation étudiées ont été constituées de mélange de monomère/pré-polymère (MMA/PMMA) avec des agents réticulant à différentes nature et teneurs en poids.

L'Etude cinétique des ces formulations a été réalisée par FTIR en mode ATR, cette méthode nous a permis de suivre l'évolution de la fonction réactive (méthacrylate) en cour de la réaction et le degré de conversion, ainsi que l'effet des agents réticulant sur la cinétique de la réaction de polymérisation.

Mots clés: thermo-polymérisation, prothèse dentaire, degré de conversion, agents réticulant.

ملخص :

على مدى العقود الثلاثة الماضية ، ساهم البحث العلمي مساهمة كبيرة في تطور طب الأسنان. التطورات في مجال طب الأسنان مثيرة للاهتمام بشكل خاص. منذ تقديمه ، أصبح بولي (ميثيل ميثاكريلات) (PMMA) أكثر المواد المستخدمة شيوعاً للأطراف الاصطناعية للأسنان. هذا يرجع إلى حد كبير إلى خصائصه المواتية ولكن ليست مثالية. واحدة من المشاكل الرئيسية المرتبطة PMMA هو انخفاض معدل التحويل من تفاعل البلمرة. تتألف الأطراف الصناعية للأسنان التي تمت دراستها بالبلمرة الحرارية من خليط مونومر / ما قبل البوليمر (MMA / PMMA) ممزوج بعوامل تشابك في محتويات مختلفة حسب الطبيعة ومحتوى الوزن.

أجريت الدراسة الحركية لهذه التركيبات باستخدام FTIR في وضع ATR، سمحت لنا هذه الطريقة بمتابعة تطور الوظائف التفاعلية ((méthacrylate خلال التفاعل ودرجة التحويل ، وبالتالي تحديد تأثير عوامل التشابك على حركية تفاعل البلمرة.

الكلمات المفتاحية البلمرة الحرارية ، أطقم الأسنان، درجة التحويل، عوامل التشابك .