Nancy-Université
INPL

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL : scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Nancy-Université INPL

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique

ENSIC

Mémoire de Thèse

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Christophe CHARTON

MATRICES EXPERIMENTALES A USAGE ODONTOLOGIQUE : FORMULATION, ELABORATION, CARACTERISATION ET INFLUENCES SUR LES CONTRAINTES DE CONTRACTION

thèse soutenue publiquement le vendredi 15 mai 2009 devant le jury :

Président :	**O. LABOUX**	Professeur des Universités (Nantes)
Rapporteurs :	**M. DEGRANGE**	Professeur des Universités (Paris 5)
	N. SINTES-ZYDOWICZ	Maître de Conférences-HDR (IMP-LMMP, Lyon 1)
Examinateurs :	**P. COLON**	Professeur des Universités (Paris 7)
	P. MARCHAL	Ingénieur CNRS-HDR (ENSIC, Nancy)
	F. PLA	Professeur Emérite des Universités (INPL, Nancy)
Invité :	**M. DIRAND**	Professeur des Universités (ENSIC, Nancy)

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique
UPR 6811 : INPL - CNRS *(Directeur : M. SARDIN*)
ENSIC de Nancy

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) dans le groupe de recherche Génie de la Réaction Chimique. Je remercie Monsieur Michel SARDIN, Directeur du Laboratoire, d'avoir accueilli en son sein un étudiant en sciences odontologique, passionné par la physico-chimie des biomatériaux dentaires.

Je remercie les Professeurs Fernand PLA et Pierre COLON, mes directeurs de thèse, pour leur aide scientifique, les discussions constructives et leur soutien durant ces six années de travail.

Je remercie Monsieur Fernand PLA qui m'a accueilli au sein de l'équipe Génie des Procédés de Polymérisation pour sa disponibilité, ses conseils avisés, son aide et les méthodes de travail qu'il m'a enseigné. Et surtout merci pour la confiance qu'il m'a immédiatement accordé, tandis que j'étais issue d'une filière atypique dans le milieu de la recherche au sein de l'INPL.

Merci à Monsieur Pierre COLON. Durant toutes ces années de collaboration, j'ai pu apprécier ses qualités d'enseignant, de clinicien et de chercheur. J'ai surtout pu mesurer ma chance de travailler avec quelqu'un dont le respect de l'autre fait de sa vie une ligne de conduite. Sa façon humaine de me diriger – développant les points forts, gommant les points faibles - a toujours rendu les choses plus faciles et plus gratifiantes, tout en donnant sans cesse l'envie d'avancer. Merci aussi pour son engagement et son énergie à m'avoir fait gravir les premiers échelons dans la carrière Hospitalo-universitaire.

Je tiens à remercier le Professeur Michel DEGRANGE d'avoir eu la gentillesse de me recommander auprès du Professeur COLON au moment où, au sortir de mon DEA, je souhaitais infléchir mon parcours dans le domaine de la recherche pour m'orienter vers la chimie des polymères. Le Professeur DEGRANGE constitue la référence dans le domaine des biomatériaux en odontologie : je le remercie chaleureusement de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteur.

Mes remerciements également à Mme SINTES du Laboratoire des Matériaux Polymères et des Biomatériaux de Lyon pour avoir accepter de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie Messieurs Michel DIRAND, Olivier LABOUX et Philippe MARCHAL pour avoir examiné ce mémoire et participé au jury de cette thèse.

Cette thèse n'aurait pas pu obtenir sans les personnes qui œuvrent dans les différents services du LSGC. Je pense notamment à toute l'équipe de l'atelier, toujours disponible pour les modifications du montage sur la machine d'essais mécaniques : René LORRAIN et Pascal BEAURAIN, N'oublions pas le personnel de la bibliothèque, de l'antenne informatique et de l'administration. Merci aux permanents du GP2, Jean SIOTTE pour tous les petits services rendus, Sandrine HOPPE et Cornélius SCHRAUWEN pour leur aide et leur bonne humeur durant ces quelques années. Une pensée également pour Henri LENDA, technicien, spécialiste en IRTF au LCPM.

La liste de ces remerciements ne serait pas complète sans accorder une attention particulière aux thésards qui m'ont initié à la compréhension des protocoles de mise en œuvre du DMTA et de la DSC : Barbara, Thierry et Rabih.

Et enfin, je veux exprimer toutes mon amitié au « maître » de la rhéologie, le Docteur Philippe MARCHAL, sans qui ce travail n'aurait jamais pu aboutir et qui avait l'étrange faculté de me rentre toujours plus « intelligent » au sortir de chacune de nos séances de travail. Je ne sais comment le remercier de sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse.

RESUME

Les résines composites à base de polymères diméthacrylates sont des biomatériaux fréquemment employés en dentisterie où la matrice est synthétisée *in vivo* par photopolymérisation en chaîne radicalaire. En Odontologie Conservatrice, la contraction volumique dont cette matrice est le siège au cours de sa synthèse est un inconvénient majeur. Elle est, en effet, à l'origine de contraintes physiques souvent néfastes et mal contrôlées dès lors que le matériau, collé aux murs cavitaires, est élaboré en milieu confiné.

Aucune étude n'a permis à ce jour d'analyser de manière approfondie ce phénomène de contraintes de contraction au regard des conditions opératoires de la synthèse de la matrice. Le but de ce travail est donc d'isoler la problématique des contraintes internes en orientant exclusivement l'étude vers l'analyse de la matrice. En élaborant des prototypes à base de Bis-GMA et d'UEDMA et après caractérisation de certaines propriétés physico-chimiques, rhéologiques et thermodynamiques des mélanges de ces comonomères et des copolymères résultants, ce travail a permis de contribuer à une meilleure compréhension de la phénoménologie de la relaxation viscoélastique qui gouverne la dissipation des contraintes de contraction.

Mots clés : *matrice diméthacrylate, réticulation, contraintes de contraction, mobilité moléculaire, relaxation viscoélastique.*

ABSTRACT

Composite materials containing polymers are biomaterials frequently employed in dentistry where the matrix is synthesized *in vivo* by photocured radical chain. In Operative Dentistry, the resulting shrinkage strain produced during the synthesis of this matrix is a major disadvantage. It is, indeed, at the origin of often harmful and badly controlled physical stresses since the material, stuck to the cavity walls, is elaborated in confined surroundings.

No study to date allowed analyzing thoroughly this phenomenon of contraction taking into consideration the operating conditions of the synthesis of the matrix. The goal of this work is thus to exclusively isolate the set of problems of the internal stresses by directing the study towards the matrix analysis. By elaborating prototypes based on Bis-GMA and UEDMA and after characterization of certain physicochemical, rheological and thermodynamic properties of mixtures of these comonomers and of the resulting copolymers, this work made it possible to contribute to a better understanding of the phenomenology of the viscoelastic relaxation which governs the dissipation of the shrinkage stress.

Keywords: *diméthacrylate matrix, cross-linking, shrinkage stress, molecular mobility, viscoelastic relaxation.*

SOMMAIRE

NOMENCLATURE 4

INTRODUCTION GENERALE 7

CHAPITRE I. ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES

INTRODUCTION 12
1. LES RESINES COMPOSITES DENTAIRES 12
2. INTERFACE ENTRE LA RESINE COMPOSITE ET LES TISSUS DENTAIRES 29
3. CONTRAINTES DE CONTRACTION 34
4. LES MATRICES DES COMPOSITES DENTAIRES 44
5. METHODOLOGIE DE RECHERCHE 53

CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION 57
1. PRODUITS UTILISES 57
2. COMPOSITION ET ELABORATION DES MELANGES 60
3. PHOTOPOLYMERISATION 62
4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION 64
5. ANALYSE STATISTIQUE 89

CHAPITRE III – ETUDE DES PRODUITS DE BASE ET DE LEUR DEGRE DE CONVERSION

INTRODUCTION 93
1. PURETE DES MONOMERES 93
2. PROPRIETES PHYSIQUES LIEES A LA MOBILITE MOLECULAIRE 97
3. DETERMINATION DU DEGRE DE CONVERSION PAR FT-IR 104
4. CONCLUSIONS 108

CHAPITRE IV – ETUDE DU COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES MATRICES

INTRODUCTION 110
1. EVOLUTIONS DE PROPRIETES PHYSIQUE DURANT LA RETICULATION 110
2. ANALYSE DE PROPRIETES PHYSIQUE APRES RETICULATION 125
3. DISCUSSION GENERALE 136

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES **141**

BIBLIOGRAPHIE **144**

ANNEXES **163**

ANNEXE A : Classification des Réactions de Polymérisation 163

ANNEXE B : Notions de Fonctionnalité et de Réticulation 168

ANNEXE C : Fiches de Données de Sécurité des Produits Utilisés 174

ANNEXE D : Mécanisme d'Amorçage Photochimique 195

ANNEXE E : Domaine de Linéarité des Echantillons pour les essais en DMTA 198

ANNEXE F : Essais Préliminaires de Viscosité - Détermination du Domaine de Linéarité de l'UEDMA 200

ANNEXE E : Temps de Relaxation Thermodynamique du Système d'Enregistrement des Contraintes de Contraction 203

NOMENCLATURE

1. SYMBOLES

Symbole	**Désignation**	**Unité**
CDT	Coefficient de Dilatation thermique	$°C^{-1}$
CCM	Contrainte de Contraction Maximale	MPa
CL	Contraction Linéaire	%
CV	Contraction Volumique	%
DC	Degré de Conversion	%
DEL	Densité d'Energie Lumineuse	$J.cm^{-2}$
E	Module de Young en Flexion (solide Hookéen)	Pa
*E**	Module Complexe en Flexion (solide viscoélastique)	Pa
E'	Module de Conservation en Flexion	Pa
E''	Module de Perte en Flexion	Pa
FT-NIR	Fourier Transformed Near InfraRed Spectroscopy	-
G	Module Elastique en Cisaillement (solide Hookéen pur)	Pa
*G**	Module Complexe en Cisaillement (solide viscoélastique)	Pa
G'	Module de Conservation en Cisaillement	Pa
G''	Module de Perte en Cisaillement	Pa
HVN	Hardness Vickers Number	-
IR-TF	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier	-
KHN	Knoop Hardness Number	-
MOD	Mésio-Occluso-Distale (cavité)	-
n_p	Indice de réfraction	-

PD	Power Density (puissance d'irradiation)	$mW.cm^{-2}$
T	temps	s
T_g	température de transition vitreuse d'un (co)polymère	°C
$T_{g\ (monomère)}$	température de transition vitreuse d'un (co)monomère	°C
UV	ultraviolets	nm
W_A	fraction en poids d'un monomère (A)	gr

2. SYMBOLES GRECS

Symbole	**Désignation**	**Unité**
γ*(gamma)*	Déformation en rhéologie	-
$\dot{\gamma}$*(gamma.)*	Gradient de vitesse de cisaillement	s^{-1}
δ*(delta)*	Angle de perte d'énergie entre *E'' et E**	degré
ε*(epsilon)*	Déformation en mécanique du solide	-
η*(éta)*	Coefficient de viscosité	Pa.s
θ*(théta)*	Angle imposé par le rhéomètre	degré
σ*(sigma)*	Contrainte en mécanique du solide	Pa
τ*(tau)*	Contrainte en rhéologie	Pa
ω*(oméga)*	Vitesse de cisaillement en rhéologie	$rad.s^{-1}$

3. SIGLES

Symbole	**Désignation**	**Unité**
BHT	butyle-hydroxytoluène	-
Bis-GMA (B)	bisphénol A glycol diméthacrylate	-
B-$T_{50/50}$	mélange bis-GMA et TEGDMA 50/50	poids%
B-$T_{70/30}$	mélange bis-GMA et TEGDMA 70/30	poids%
CEMA	*N*,*N*-cyanoethylméthylaniline	
CQ	camphoroquinone	-
DMAEMA	*N*,*N* diméthyl-aminoéthyle-méthacrylate	-
HQ	Hydroquinone	-
MeHQ	4-méthoxyphénol	-
M-R-X	molécule organo-minérale biréactionnelle	-
PMMA	polyméthacrylate de méthyle	-
PVC	polychlorure de vinyle	-
TEGDMA (T)	triéthylène glycol diméthacrylate	-
UEDMA (U)	uréthane diméthacrylate	-
U-$T_{66/33}$	mélange Bis-GMA et TEGDMA (66/33)	poids%
U-$T_{88/11}$	mélange Bis-GMA et TEGDMA (88/11)	poids%
ZOE	eugénol oxyde de zinc	-

INTRODUCTION

GENERALE

Les composites sont des biomatériaux fréquemment employés en dentisterie. Les résines acryliques et méthacryliques photopolymérisables qui en constituent la matrice sont également largement utilisées dans d'autres domaines d'application tels que les disques laser, les lentilles de contact ou en stéréophotolithographie. Chaque application doit satisfaire à des contraintes particulières telles que la stabilité dimensionnelle, la résistance mécanique, les propriétés optiques ou la biocompatibilité, qui imposent la maîtrise de la structure et des propriétés physiques du polymère. Or ces propriétés sont extrêmement dépendantes des conditions de la cinétique de la réaction.
En Odontologie Conservatrice, leur inconvénient majeur est caractérisé par une contraction volumique liée à leur copolymérisation en chaîne de type radicalaire. Cette contraction prend la forme de contraintes dès lors que le matériau, collé aux murs cavitaires, polymérise en milieu confiné. Malgré la mise au point de systèmes adhésifs performants, ces contraintes sont susceptibles d'altérer l'étanchéité des reconstructions qui constitue un facteur particulièrement important quant à la pérennité des restaurations esthétiques. Cliniquement, ces contraintes se matérialisent par des douleurs postopératoires, une perte d'étanchéité marginale, une rupture cohésive possible du matériau et enfin un risque de fracture des tissus dentaires résiduel.

Ce travail est donc issu de nombreuses interrogations nées de résultats obtenus lors du DEA *de Biologie Orale et Ostéo-Articulaire (option Biomatériaux et Biofonctionalité)* obtenu en 2001 à l'Université Paris 5. L'analyse des contraintes de contraction de polymérisation de 7 résines composites commercialisées sur le marché français était compliquée par le manque d'informations divulguées par les fabricants au sujet de la composition précise de ces produits, mais également par le fait que ces contraintes sont plurifactorielles. La logique montrait qu'il était nécessaire d'opérer une sorte de « déformulation » du biomatériau pour ne finir par travailler que sur la chimie de la matrice de ces produits, originellement responsables du retrait et des contraintes.

L'intégration au sein de l'équipe du Génie des Procédés de Polymérisation du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) en 2004 a été facilitée par les liens unissant le Professeur Michel DIRAND, Directeur de l'ENSIC Nancy, et les enseignants-chercheurs de la Faculté d'Odontologie de Nancy, le Professeur Jean-Paul LOUIS et le Docteur Claude ARCHIEN, responsables de l'enseignement des biomatériaux utilisés en art dentaire.

Aucune étude à ce jour n'a cherché à analyser l'influence de la chimie de la matrice sur le phénomène des contraintes de contraction. Le but de ce travail est d'isoler la problématique des contraintes internes en orientant exclusivement l'analyse sur la matrice (type de copolymère). En élaborant des prototypes de composition connue et après caractérisation de certaines de leurs propriétés physico-chimiques, nous pourrions dégager une meilleure compréhension de la phénoménologie de la relaxation viscoélastique qui légifère la dissipation des contraintes de contractions.

Le présent manuscrit présente le travail accompli sous la forme de quatre chapitres.

Dans le *premier chapitre*, sera présentée une synthèse bibliographique relative aux caractéristiques des résines composites ainsi qu'à leurs avantages et inconvénients liés aux différentes phases qui les composent. Un chapitre spécifique, orienté vers la compréhension de la phénoménologie des contraintes de contraction, permettra d'aboutir à une méthodologie de recherche clairement établie.

Le *chapitre 2* sera d'abord consacré aux principales caractéristiques des produits utilisés. La deuxième partie est consacrée à la description des équipements permettant l'élaboration et l'analyse des produits monomères et comonomères. Enfin, dans une dernière partie, nous présenterons les différents protocoles expérimentaux permettant la caractérisation des produits réticulés.

Le *chapitre 3* sera ensuite dédié à l'évaluation de l'état de pureté des trois monomères utilisés pour la synthèse des matrices puis aux comportements rhéologique et thermique de ces mêmes monomères et de leurs mélanges avant polymérisation. Les techniques de caractérisations utilisées viseront à mieux appréhender les phénomènes mis en jeu au cours des synthèses et à définir l'influence de certaines propriétés physico-chimiques des mélanges comonomères sur les comportements physique et rhéologique des produits durant et après leur photopolymérisation.

Le dernier chapitre, *chapitre 4*, sera consacré à l'analyse du comportement rhéologique des matrices dans le but de comparer leurs propriétés viscoélastiques, pendant et après la polymérisation. Le suivi du degré de conversion, du développement des contraintes de contraction de réticulation et l'évaluation finale du retrait permettra de vérifier le comportement physico-chimique global ces produits. Une synthèse générale tentera, dans un premier temps, de dresser des tendances permettant d'établir des liens entre les capacités de relaxation *in vitro* des phases comonomères, copolymères et les contraintes enregistrées puis, dans un second temps, de mettre en avant le produit présentant les propriétés les plus appropriées à un usage clinique.

Enfin, nous tirerons les conclusions de cette étude en cherchant à en dégager quelques perspectives.

CHAPITRE I

ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES

Chapitre I
Etat Actuel des Connaissances

INTRODUCTION **12**

1. LES RESINES COMPOSITES DENTAIRES **12**
1.1. Historique 12
1.2. Généralités 12
1.3. Composition et structure 13
1.3.1. Définition 13
1.3.2. Phase organique 13
1.3.2.1. Résine matricielle 13
1.3.2.2. Diluants (contrôleurs de viscosité) 14
1.3.2.3. Inhibiteurs 15
1.3.2.4. Pigments stabilisateurs 15
1.3.2.5. Systèmes d'amorçages 16
1.3.3. Phase inorganique 18
1.3.3.1. Introduction 18
1.3.3.2. Nature 18
1.3.3.3. Taux 19
1.3.3.4. Granulométrie 19
1.3.4. Phase interfaciale : agent de couplage 20
1.3.4.1. Ancrage mécanique 20
1.3.4.2. Ancrage chimique 20
1.3.5. Classification 22
1.3.5.1. Composites macrochargés (conventionnels) 22
1.3.5.2. Composites microchargés 22
1.3.5.3. Composites hybrides 23
1.3.5.4. Composites microhybrides (universels) 24
1.3.5.5. Composites issus de nanotechnologies 25
1.3.5.6. Conclusions 25
1.4. Propriétés physiques et mécaniques 25
1.4.1. Propriétés mécaniques 25
1.4.2. Propriétés physiques 26
1.4.2.1. Contraction volumique (rétraction de prise) 26
1.4.2.2. Coefficient de dilatation thermique 26
1.4.2.3. Absorption hydrique 27
1.4.2.4. Caractéristiques optiques 27
1.5. Propriétés biologiques 28
1.6. Conclusions 28

2. INTERFACE ENTRE LA RESINE COMPOSITE ET LES TISSUS DENTAIRES 29
2.1. Généralités 29
2.2. Adhésion aux tissus dentaires calcifiés 29
2.2.1. Adhésion à l'émail 29
2.2.2. Adhésion à la dentine 31
2.3. Evolutions et perspectives 33
2.4. Conclusions 33

3. CONTRAINTES DE CONTRACTION 34
3.1. Introduction 34
3.2. Retrait *VERSUS* contraintes 34
3.3. Inapplicabilité de la loi de Hooke 34
3.4. Répercutions cliniques 35
3.4.1. Généralités 35
3.4.2. Facteurs de pondération 36
3.4.3. Phénomène naturel de relaxation de contraintes 37
3.5. Origines 38
3.5.1. Paramètres biomatériau 38
3.5.1.1. Matrice 38
3.5.1.2. Charges 38
3.5.1.3. Interactions matrices/charges 38
3.5.2. Paramètre clinique : géométrie/configuration cavitaire 39
3.6. Stratégies de contrôle 39
3.6.1. Formulation du composite 39
3.6.1.1. Matrice 39
3.6.1.2. Taux de charges 39
3.6.1.3. Type de charges 40
3.6.2. Polymérisation du composite 41
3.6.2.1. Cinétique 41
3.6.2.2. Couche amortisseur 42
3.6.2.3. Technique de stratification 42
3.7. Conclusions 43

4. LES MATRICES DES COMPOSITES DENTAIRES 44
4.1. Introduction 44
4.2. Matrices traditionnelles 44
4.2.1. Généralités 44
4.2.2. Composition 44
4.2.2.1. Monomères de base 44
4.2.2.2. Diluants (contrôleurs de viscosité) 48
4.2.2.3. Systèmes comonomères 49
4.2.3. Polymérisation 49
4.2.4. Phénomène de réticulation 49
4.2.5. Propriétés physico-chimiques 50
4.2.5.1. Stabilité dimensionnelle 50
4.2.5.2. Degré de conversion 50
4.2.6. Limites des matrices traditionnelles 50
4.3. Nouvelles matrices basse rétraction 52
4.3.1. Monomères non réducteurs 52
4.3.2. Analogues et substituts du Bis-GMA 52
4.3.3. Siloranes 52

5. METHODOLOGIE DE RECHERCHE 53
5.1. Objectifs 53
5.2. Hypothèses de travail 53
5.3. Plan de recherche 54

INTRODUCTION

La première partie de ce chapitre sera tout d'abord consacrée à une revue de littérature sur l'utilisation des résines composites en odontologie. Il s'articulera en trois parties. Après un exposé général sur la composition, la structure et les propriétés physico-chimiques des résines composites, l'accent sera mis sur leurs spécificités, liées à leurs propriétés d'usage et leur mise en œuvre clinique. Cette approche sera ensuite complétée par une analyse de la problématique de l'interface avec les tissus dentaires calcifiés. Par la suite, nous nous intéresserons aux contraintes de contraction qui constituent un des inconvénients majeurs de ce biomatériau. Ces contraintes sont non seulement liées à leur retrait de prise, mais surtout à leur type particulier de polymérisation.

Dans une seconde partie, nous chercherons à faire le point sur les matrices les plus couramment utilisées dans les résines composites et un chapitre sera spécifiquement consacré aux avancées relatives au contrôle de ces contraintes *via* le développement de matrices de nouvelle génération.

1. LES RESINES COMPOSITES DENTAIRES

1.1. HISTORIQUE

L'utilisation de résines acryliques à base de polyméthacrylate de méthyle s'est développée dans les années 50. Il s'agissait de résines chémopolymérisables, copolymérisées ou non avec de l'acrylate d'éthyle, qui étaient utilisées pour obturer, voir reconstituer des dents. Ces expériences se sont également soldées par des résultats décevants. En effet, ces produits présentaient une très faible dureté Brinell (16 HVN) comparées à celles des tissus dentaires calcifiés (émail : 300 HVN ; dentine : 65 HVN) ou des amalgames de l'époque (90 HVN) qui constituait le biomatériau de reconstitution de référence. Ils présentaient également une résistance à la compression minime (45 MPa) par rapport à la dentine (280 MPa) ou aux amalgames classiques (320 MPa). Leur coefficient de dilatation thermique élevé ($80.10^{-6}.°C^{-1}$) était sept fois supérieur à celui de l'émail ($11,4x10^{-6}.°C^{-1}$) et dix fois supérieur à celui de la dentine ($8,3.10^{-6}.°C^{-1}$). Ils étaient sujets à une contraction importante (5 à 8% en volume) et, à une époque où les systèmes adhésifs n'existaient pas, cette contraction était responsable d'une absence d'étanchéité et, par voie de conséquence, d'infiltrations marginales. Enfin, leur degré de conversion limité entraînait une toxicité due à la présence de monomères résiduels [1]. Les composites sont donc nés d'une série de tentatives destinées à améliorer les qualités des matériaux précités. Dans les années 50, Bowen synthétise un nouveau monomère, le Bis-GMA, qui va initier l'aire des résines composites dentaires [1]. À ce titre, 1965 est la date d'apparition des premiers matériaux d'obturation commercialisés sous ce nom.

Les premiers essais destinés à renforcer mécaniquement la résine par le biais de charges se sont soldés par des échecs consécutifs à une absence de liaison entre les deux phases. Le retrait, consécutif à la polymérisation a pu être diminué en faisant appel à des polymères de masses molaires plus élevées et moins toxiques. Mais cette instabilité dimensionnelle reste encore aujourd'hui la cause principale de perte d'étanchéité marginale des restaurations.

1.2. GENERALITES

Le composite est devenu, dans de nombreux pays, le biomatériau le plus utilisé pour les restaurations directes des dents antérieures et postérieures.

Outre ses propriétés esthétiques, le composite est facile à mettre en œuvre grâce à la photopolymérisation. Il constitue un bon isolant thermique et peut-être collé aux tissus dentaires calcifiés. Cette caractéristique a permis le développement d'une dentisterie peu mutilante respectant les tissus dentaires sains. Malheureusement, la stabilité dimensionnelle des composites reste leur

point faible. En effet, la rétraction de polymérisation et un coefficient de dilatation thermique élevés menacent directement le joint collé, entraînant des colorations marginales, des douleurs postopératoires et des récidives de carie qui constituent la cause majeure des échecs cliniques [2]. Les propriétés mécaniques, en particulier la résistance à l'usure limitent encore les indications.

Les études menées jusqu'à la fin des années 90 sur la tenue dans le temps des composites montraient qu'elles subissaient des dégradations supérieures aux restaurations à l'amalgame d'argent. A 13 ans, le taux d'échecs de l'amalgame était fixé à 11,3% [3], tandis qu'à 10 ans celui de la résine composite était fixé à 33% toutes restaurations confondues [4]. Ces résultats étaient confirmés par deux revues de littérature [5, 6] avec des taux moyens de pertes à 10 ans établis à environ 10% pour l'amalgame et 40% pour la résine composite. A partir du début des années 90, les propriétés mécaniques et physico-chimiques des composites ont connu des améliorations spectaculaires et les résultats concernant la pérennité ont commencé à s'équilibrer. Une étude épidémiologique longitudinale a montré qu'à 5 ans (9%), puis 10 ans (19%), les taux d'échecs entre les deux types de restaurations ne présentaient pas de différences statistiquement significatives. Dans une récente revue des études cliniques [7], le taux d'échec des composites (2,2 % ± 2) serait même inférieur à celui des amalgames (3 % ± 1,9). Cependant, il ne s'agit pas d'études comparatives réelles et les valeurs proviennent d'études très diverses en ce qui concerne les matériaux, les techniques, le type de praticiens et les méthodes d'évaluation. Aujourd'hui, le taux d'échec annuel moyen des composites correspondrait à des fluctuations variant de 0 à 12,7 % par an [7].

1.3. COMPOSITION ET STRUCTURE

1.3.1. Définition

Un composite est par définition un mélange d'au moins deux matériaux. Chacun des constituants contribue aux propriétés du composite. L'objectif est de cumuler les propriétés favorables des divers constituants et d'en minimiser les défauts.

Les résines composites à usage dentaire sont des produits hétérogènes qui peuvent être définis comme une combinaison tridimensionnelle d'une matrice organique (phase dispersante ou continue) et de charges minérales et/où organiques (phase dispersée). La liaison de ces deux phases est de nature micromécanique mais également chimique, par l'intermédiaire d'un agent de couplage (phase interfaciale) (figure 1.1). Le principe des composites repose sur la conjugaison des propriétés de chacune des phases du biomatériau, afin de faciliter sa mise en œuvre, améliorer sa résistance physico-chimique et mécanique, et enfin ses caractéristiques biomimétiques.

1.3.2. Phase organique

La phase organique sert de liant. Elle permet l'insertion du matériau sous forme plastique, durcissant *in situ*. Elle présente cependant une faible résistance mécanique, un coefficient d'expansion thermique élevée et une rétraction de prise importante. Elle représente 25 à 50 % du volume du composite. Elle comprend la résine matricielle et ses diluants (système de monomères et/où d'oligomères), un système d'amorçage (système amorceur de polymérisation), des pigments et des stabilisateurs/inhibiteurs de polymérisation [8-10].

1.3.2.1. Résine matricielle

La résine est le composant chimiquement actif du composite. Initialement, il s'agit d'un ou plusieurs monomères (liquide) qui est/sont converti(s) en un polymère (solide) par une réaction d'addition.

Le système de monomères est généralement constitué par un mélange (comonomères) de divers esters de l'acide méthacrylique (CH_2=CCH_3COOH) et, plus particulièrement, de diméthacrylates permettant la création d'un réseau réticulé. Plus réactifs que les esters de l'acide acrylique (CH_2=CHCOOH), ils permettent d'obtenir de meilleures caractéristiques mécaniques et une stabilité dans le temps améliorée [11]. Le radical de ces monomères peut être une chaîne aliphatique, un cycle aromatique ou bien un oligomère polyester ou uréthane. Ce radical détermine la viscosité du mélange de comonomères, mais également les propriétés du polymère obtenu, en termes de propriétés mécaniques, de contraction volumique ou d'absorption hydrique.

Le choix des monomères constituant le mélange résineux doit répondre au cahier des charges lié à une mise en œuvre intra-buccale : biocompatibilité, réactivité élevée à basse température, propriétés physiques/mécaniques et enfin stabilité chimique du polymère polymérisé dans l'environnement oral. Malgré les nombreux travaux de recherche réalisés dans le domaine des polymères dentaires, les systèmes de monomères utilisés dans les composites ont peu évolué entre les années 60 et aujourd'hui [8]. On retrouve essentiellement des matrices dérivées de la résine de Bowen, dont le monomère de base est la molécule de Bis-GMA.

- *Bis-GMA*

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

- *Diuréthanes*

Un autre type de résine diméthacrylate, utilisée surtout en Europe, est l'uréthane diméthacrylate (UEDMA) également appelé diuréthane. Son principal avantage sur le Bis-GMA est une plus faible viscosité, ce qui réduit l'adjonction de diluants de faible masse molaire.

- *Autres oligomères*

Pour pallier aux inconvénients de ces matrices et, en particulier, leur rétraction qui se produit au cours de la polymérisation, de nouveaux monomères sont apparus sur le marché depuis une dizaine d'années. L'orientation la plus prometteuse vise la mise au point de résines sans, ou à très faible rétraction de polymérisation (*low-shrinkage composite*). Elles sont obtenues en utilisant des monomères présentant des cycles aromatiques ouverts (*ring-opening*) comme les oxiranes où les siloranes ainsi que les monomères hyperbranchés (*hyperbranched monomers*). Malgré les efforts de recherche, seuls les produits présentant une matrice silorane ont fait leur entrée sur le marché en 2007.

1.3.2.2. Diluants

Les monomères Bis-GMA et UEDMA sont des liquides visqueux. L'addition de charges entraîne la formation d'un composite possédant une consistance trop épaisse pour l'usage clinique. Pour solutionner ce problème, des molécules de faible viscosité, connues sous le nom de diluants ou « contrôleurs de viscosité » selon Craig R.G. [12], sont ajoutées. Il s'agit le plus souvent de monomères acryliques comme le méthacrylate de méthyle (MMA), l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA), de diéthylène glycol diméthacrylate (DEGMA) ou de triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA). Le TEGDMA est de diluant le plus utilisé.

Les diluants influencent les propriétés physiques de la matrice. Ils améliorent son degré de polymérisation par augmentation du degré de liberté des chaînes polymères, mais ils augmentent également la contraction pendant la polymérisation. Ils rendent la résine plus flexible et moins cassante, mais réduisent sa résistance à l'abrasion. Ils présentent également des inconvénients sur le plan de la biocompatibilité [13].

Le paragraphe 4 détaillera la structure et l'ensemble des propriétés physico-chimiques des matrices utilisées en odontologie, en mettant en avant leurs avantages et leurs inconvénients.

1.3.2.3. Inhibiteurs

Les monomères diméthacrylates sont des molécules très réactives qui peuvent se transformer naturellement en radicaux libres. Pourtant, les composites doivent pouvoir être stockés sans qu'il y ait de polymérisation spontanée. Ils doivent également être manipulés à la lumière ambiante par le praticien sans risque de prépolymérisation. Pour éviter ce problème, les composites contiennent de petites quantités d'inhibiteurs qui doivent réagir avec les radicaux libres et neutraliser leur polymérisation.

Les inhibiteurs de polymérisation se caractérisent par une forte réactivité avec les radicaux libres. Si ces radicaux sont formés, par exemple, lors de l'exposition du composite à la lumière ambiante pendant une séquence clinique, l'inhibiteur réagit prioritairement avec eux par des mécanismes de recombinaison, empêchant un début de polymérisation du monomère. Ce n'est qu'après consommation de tout l'inhibiteur que les radicaux libres induiront la polymérisation. Les inhibiteurs sont utilisés en quantités infimes (300 à 1000 ppm) pour pouvoir retarder la polymérisation par consommation des premiers radicaux sans affecter la cinétique de réaction.

- *Dérivés du phénol*

Les dérivés du phénol les plus utilisés sont :

- le butyle-hydroxytoluène ou 2,6-di-tert-butyl-4 méthyle phénol (BHT).
- le 4-méthoxyphénol (MEHQ).
- les hydroquinones (aujourd'hui abandonnées car elles entraînent la dyscolorations de la restauration).

Remarque : étant donné le pouvoir inhibiteur des phénols, l'utilisation de ciment à base d'eugénol (eugénol oxyde de zinc : ZOE) au contact d'une restauration composite est contre-indiquée.

- *Oxygène*

L'oxygène est un puissant inhibiteur de polymérisation et les radicaux libres peuvent réagir avec l'oxygène de l'air. Par conséquent, la résine en contact direct avec l'air n'est pas polymérisée. Quelque soit le mode de polymérisation, il persiste une fine couche d'oligomères à la surface du composite. Cette couche, plus ou moins polymérisée, présente une épaisseur de 50 à 500 µm selon les systèmes d'amorçage utilisés. Dans le cas particulier des restaurations dentaires, cette inhibition inévitable présente un intérêt majeur. En effet, les travaux de Li *et coll.* [14] ont montré que la surface inhibée de l'adhésif peut réagir avec la résine composite qui la recouvre et qui l'isole de l'air, assurant de cette façon un collage cohésif. De même, l'application du composite en fines couches successives ne présente pas d'inconvénient.

1.3.2.4. Pigments stabilisateurs

Des pigments d'oxyde de fer sont fréquemment utilisés pour améliorer la stabilité chimique et chromatique du composite dans l'environnement oral, chimiquement agressif. Des stabilisants vis-à-

vis des ultraviolets sont également utilisés pour réduire les risques de dyscolorations liés à l'exposition à ce type de rayonnements.

Enfin, les tissus dentaires calcifiés contiennent une certaine quantité de pigments fluorescents qui absorbent la lumière UV (longueur d'onde comprise entre 330 et 340 nm) pour la réémettre en lumière visible, dans le domaine du bleu. Par souci de biomimétisme, la fluorescence des matériaux composites doit se confondre avec celle de la dent naturelle. C'est la raison pour laquelle on a également intégré des pigments fluorescents au sein de la matrice.

1.3.2.5. Systèmes d'amorçages

Les systèmes d'amorçages ou systèmes d'initiations permettent d'engendrer la polymérisation, processus par lequel le composite, matériau viscoplastique, se transforme en matériau viscoélastique.

La polymérisation du monomère ou de l'oligomère implique la libération préalable de radicaux libres qui sont formés par décomposition d'un amorceur. Ces radicaux libres provoquent l'ouverture de la double liaison vinyle et le développement d'un réseau polymère tridimensionnel (figure 1.2). Dans les premiers composites chémopolymérisables, improprement désignés sous le nom de composites autopolymérisables, ce résultat était obtenu en mélangeant deux pâtes contenant les composants nécessaires à l'induction de la polymérisation : une pâte contenait un activateur (amines tertiaires) tandis que l'autre pâte contenait un amorceur (peroxydes).

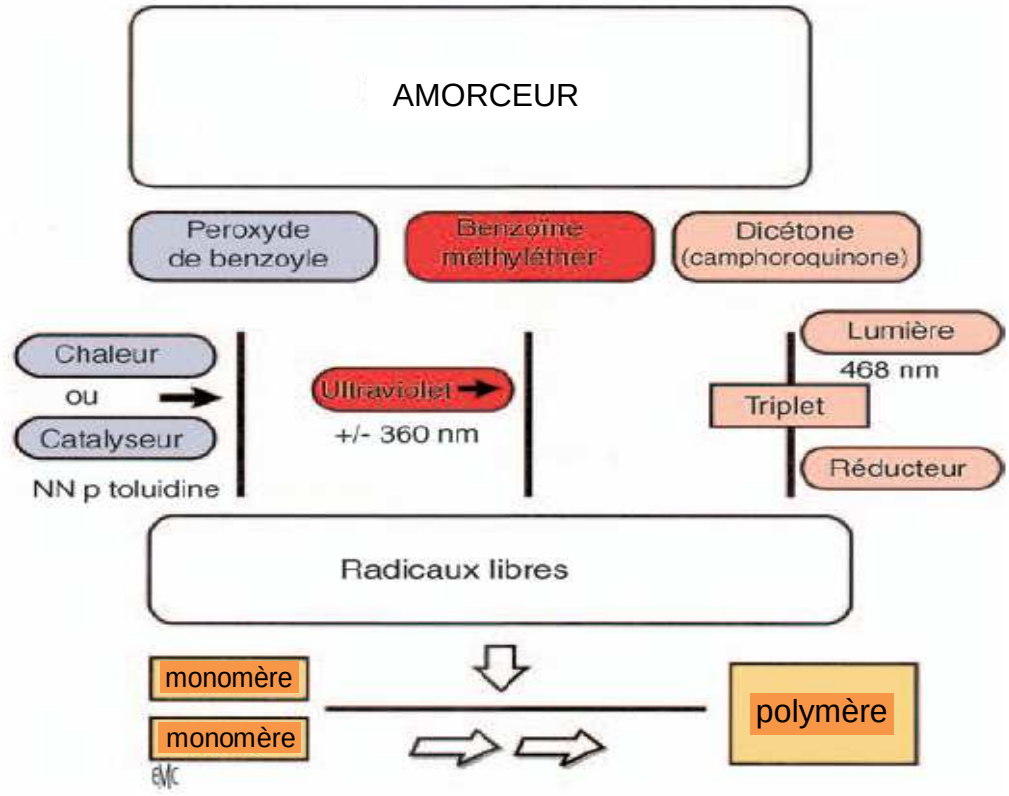


Figure 1.2. *Principales étapes de la polymérisation des composites dentaires d'après VREVEN J. et coll.[29].*

Dans un deuxième temps, des composites photopolymérisables, activés par le rayonnement ultraviolet, ont été mis sur le marché. L'intérêt d'avoir une seule pâte, de teinte déterminée, polymérisant à la demande en un temps très court, a été rapidement apprécié par la profession. Ceci a ouvert la voie à l'introduction des composites activés par la lumière visible, permettant de supprimer les nombreux désavantages de la polymérisation par lumière UV.

- *Chémopolymérisation [15]*

● Amorceurs

Les principaux amorceurs de la chémopolymérisation sont des peroxydes. Le peroxyde de benzoyle, amorceur classique, peut être transformé en radicaux libres sous l'action de la chaleur ou de certains produits chimiques (activateurs, accélérateurs, catalyseurs).
Au cours du stockage, la décomposition lente et progressive du peroxyde de benzoyle entraînera un allongement de plus en plus grand du temps de prise puisque la concentration en amorceur diminue. Par conséquent, la conservation des produits polymérisant à partir du peroxyde de benzoyle sera améliorée en stockant le produit à basse température (< 3 °C), dans l'obscurité et en dehors de toute contamination.

● Activateur

Pour obtenir un durcissement rapide à la température buccale, des activateurs de polymérisation sont utilisés. Ce sont des composés qui réagissent avec le peroxyde de benzoyle à température ambiante, permettant de libérer des radicaux libres. Dans les composites, l'activateur chimique est généralement une amine tertiaire aromatique telle que la paratoluidine (*N*,*N* p-toluidine).

- *Photopolymérisation*

Il est également possible de provoquer une réaction de polymérisation par l'exposition à des radiations électromagnétiques telles que celles de la lumière UV ou de la lumière visible. Ce sont les photons qui servent d'activateurs, en agissant sur des photoamorçeurs pour former des radicaux libres.

● Photoamorçeurs

Dans les systèmes utilisant l'initiation par rayonnement UV (λ : 365 nm), le composé organique photoamorçeur est le benzoyle méthyléther (0,2 % en poids) qui absorbe la lumière UV et se scinde en libérant des radicaux libres initiant la polymérisation.
Le risque potentiel de dommages au niveau de la cornée et des tissus exposés aux radiations UV a mis en doute la sécurité de ce système qui est aujourd'hui définitivement abandonné.

Les systèmes utilisant la lumière visible (λ : 420 à 470 nm) ont considérablement réduit les défauts inhérents au système UV. Une dicétone, la camphoroquinone (CQ), est habituellement utilisée dans les résines composites. Elle présente une absorption maximale à 468 nm et est généralement couplée à un coamorceur, accélérateur de transfert d'électrons. Il s'agit le plus souvent d'une amine qui influence considérablement le rendement et la vitesse d'amorçage [16]. La vitesse d'amorçage est d'autant plus grande que l'amine est plus substituée, c'est pourquoi les amines tertiaires sont les plus réactives par rapport aux amines secondaires et primaires, surtout si elles possèdent un atome d'hydrogène en α de l'azote. Les amines tertiaires non aromatiques sont les plus fréquemment utilisées telles que le *N*,*N*-cyanoethylméthylaniline (CEMA) ou le *N*,*N* diméthyl-aminoéthyle-méthacrylate (DMAEMA). En absence de coamorceur, comme c'est le cas dans certaines résines composites, ce sont les impuretés voir les monomères eux-mêmes qui jouent ce rôle d'agents réducteurs [17].

● Photoactivateurs

Ce sont les photons qui servent d'activateurs en agissant sur les photoamorçeurs pour créer des radicaux libres. On parle de photoactivation.

- *Conclusions*

Les composites photopolymérisables sont aujourd'hui nettement plus utilisés que les composites chémopolymérisables. Leurs principaux avantages sont :

- l'obtention d'une structure sans porosité (figures 1.3.) améliorant les propriétés mécaniques.
- une activation homogène permettant d'obtenir de meilleures propriétés physico-chimiques.
- un degré de conversion optimisé, offrant de meilleures propriétés mécaniques.
- la possibilité d'une application en couches successives pour une adaptation [18] et une esthétique meilleures.

Néanmoins, quelques auteurs ont évoqué l'utilisation des composites chémopolymérisables pour les cavités profondes, partant du principe que la polymérisation pourrait ainsi débuter au contact des surfaces cavitaires où la température est plus élevée, ce qui réduirait le risque de séparation du matériau des parois dentinaires [19], améliorant l'étanchéité marginale [20].

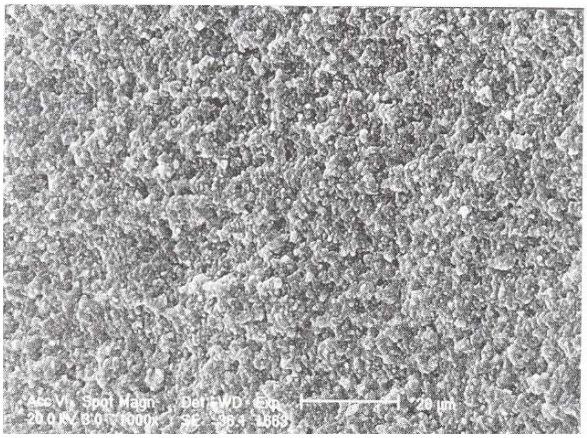


Figure 1.3.a. *Cliché MEB d'un échantillon de composite photopolymérisable : aucune porosité n'est visible dans la masse du matériau, d'après Dietschi D. et Spreafico R. [18].*

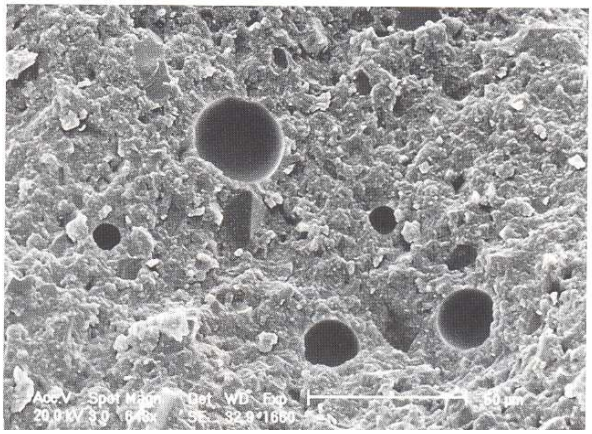


Figure 1.3.b. *Cliché MEB d'un échantillon de composite chémopolymérisable : présence de porosités liées au malaxage, d'après Dietschi D. et Spreafico R. [18].*

1.3.3. Phase inorganique

1.3.3.1. Introduction

Les charges répondent à un double objectif :

- conférer au matériau ses propriétés mécaniques et physiques.
- réduire le volume de résine afin d'améliorer en particulier la stabilité dimensionnelle.

1.3.3.2. Nature

La plupart des charges sont minérales, mais on peut également rencontrer des charges organiques et/où organo minérales.

- *Charges minérales*

Elles comprennent majoritairement des verres ou des céramiques choisis pour leur dureté élevée, leurs propriétés optiques (couleur, indice de réfraction) et leur stabilité chimique. Elles confèrent au composite des caractéristiques mécaniques élevées, une bonne résistance à l'abrasion, un rendu esthétique proche de celui de la dent et une bonne compatibilité avec les tissus dentaires et parodontaux. Les charges minérales sont principalement constituées des composants suivants :

- silice pure cristalline (cristobalite, β-eucryptite, tridymite et quartz) : ces formes cristallines sont dures et résistantes.
- silice pure non cristalline (verre) : ce sont des mélanges amorphes de silice de chaux et de soude (silicate d'aluminium, silicate de lithium, borosilicate).
- verre de métaux lourds : l'emploi, dans certains produits, de verres de baryum, strontium, zirconium ou de zinc permet d'obtenir un matériau radio-opaque.

- Charges organiques et organo-minérales

Les charges organiques sont constituées de résine pré-polymérisée. Les charges organo-minérales possèdent un noyau minéral enrobé dans une matrice de résine pré-polymérisée, permettant une liaison plus efficace avec la phase matricielle.

1.3.3.3. Taux

La proportion de charges peut être exprimée en fraction massique ou volumique. 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 87 %). L'augmentation du taux de charges permet d'augmenter le module d'élasticité, la dureté, les résistances à la compression et à la fracture et enfin à l'abrasion. La diminution de la fraction organique améliore la stabilité dimensionnelle : diminution de la contraction de polymérisation, rapprochement du coefficient d'expansion thermique à celui des tissus dentaires, diminution de l'absorption et de la solubilité hydrique.

L'augmentation du taux de charge s'accompagne d'une augmentation de la viscosité ce qui limite les possibilités de mise en œuvre chimique.

1.3.3.4. Granulométrie

- Généralités

La granulométrie des charges influence fondamentalement les propriétés de mise en oeuvre du composite, son aptitude au polissage, mais également ses propriétés physico-chimiques. La granulométrie des charges joue également un rôle très important sur les propriétés optiques du produit non polymérisé, notamment sur la diffusion plus ou moins importante du rayonnement lumineux employé pour amorcer la réaction des composites photopolymérisables. Ces caractéristiques imposent une granulométrie moyenne assez élevée.

- Taille et fabrication

La taille des particules utilisées dans les composites varie entre 0,02 et 50 µm. Il existe deux types de charges. Les premières, charges « traditionnelles » ou macrocharges, sont obtenues par concassage/broyage de morceaux de silice pure cristalline ou non. Leur taille varie entre 1 et 50 µm. Les secondes, microcharges ou microparticules sphériques, dont la taille standard est d'environ 0,04 µm (40 nm), sont obtenues par synthèse : pyrolyse (silice pyrolytique) ou par précipitation.

Plus les charges sont petites, plus la surface développée augmente et plus la viscosité du mélange augmente.

Nanocharges : le procédé sol/gel permet la synthèse de charges de verre de silice extrêmement pure et homogène. La diminution de la température de fabrication (sintérisation) est très importante, car elle permet la fabrication de nouveaux verres impossibles à réaliser par les techniques classiques de fusion.

- *Distribution/répartition*

L'utilisation de charges de même diamètre ne permet pas une occupation maximale des espaces. En choisissant plusieurs granulométries, les vides laissés par les particules les plus grosses peuvent être comblés grâce à des particules plus petites. La mise en oeuvre de ce processus mène à l'utilisation d'une distribution sophistiquée des tailles de particules.

1.3.4. Phase interfaciale : agent de couplage

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

1.3.4.1. Ancrage mécanique

Il repose sur la rugosité et les imperfections à la surface des particules. Il est réalisé, soit par mordançage des particules par un acide fort (acide chlorhydrique) [21], soit par frittage des particules entre elles [22].

1.3.4.2. Ancrage chimique

L'agent de couplage chimique est une molécule organominérale biréactionnelle capable de réaliser la cohésion entre les charges minérales et la matrice organique (opération d'ensimage). Il répond à la formule générale suivante : M – R – X
Le groupe M (acrylate ou méthacrylate) possède une double liaison vinylique très réactive et met en jeu une liaison chimique forte (liaison covalente) avec les groupes méthacryliques de la matrice. Le groupe R (radical) correspond le plus souvent à une chaîne aliphatique. Enfin, le groupe X (groupe réactif) est capable de créer une autre liaison chimique forte (liaison siloxane) à la surface de la charge minérale.
En général, l'agent de couplage est déposé à la surface des charges sous forme d'une solution aqueuse dont la concentration, comprise entre 0,025 et 2 %, est suffisante pour créer au moins une monocouche de produit. Cependant, il a été démontré qu'il fallait plusieurs couches d'agent de couplage pour assurer les propriétés mécaniques à long terme.
Les agents de couplage les plus souvent utilisés sont des vinyle-silanes, les plus connus (figures 1.4) étant le vinyle triméthoxy silane et le γ-méthacryloxypropyl triméthoxy silane. Pour les composites dont la matrice est à base d'uréthane, l'agent de couplage utilisé est un amino silane.

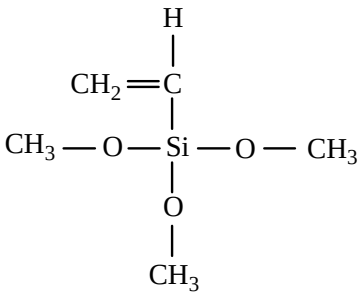


Figure 1.4.a. *Structure de la molécule de vinyl triméthoxy silane.*

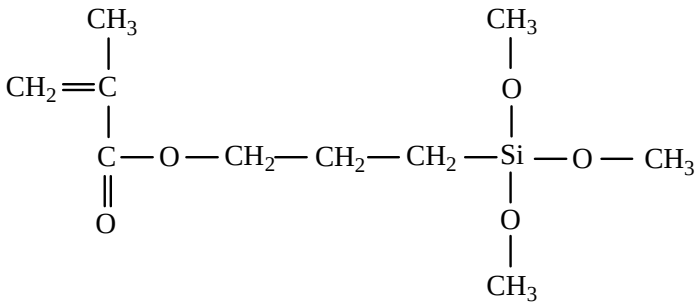


Figure 1.4.b. *Structure de la molécule de γ-méthacryloxypropyl triméthoxy silane.*

Dans un premier temps, en présence d'eau, le radical $O - CH_3$ s'hydrolyse :

$$R - Si - O - CH_3 + H_2O \rightarrow R - Si - O - H + CH_3OH$$

Le silanol obtenu peut se lier à un autre silanol présent à la surface de la charge inorganique par formation d'une liaison siloxane (Si – O – Si) avec relarguage d'une molécule d'eau selon la réaction suivante (figure 1.5) :

$$R - Si - OH + OH - Si - charge \rightarrow R - Si - O - Si - charge + H_2O$$

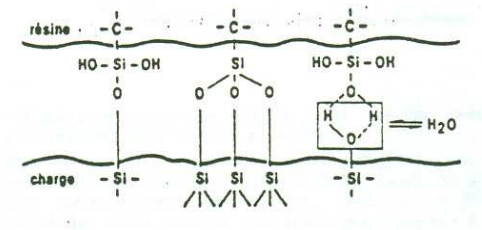


Figure 1.5. *Réaction d'un vinyle silane à la surface d'une charge minérale, d'après Braden M. et coll.[7].*

De par sa conformation chimique, une molécule de silane peut ainsi développer trois liaisons avec une charge minérale. Le groupe méthacrylique situé à l'autre extrémité de la molécule pourra former une liaison covalente avec la résine du composite lors de la polymérisation, l'ensemble assurant ainsi l'union entre les phases organique et inorganique.
Ce couplage chimique serait plus efficace que le couplage mécanique. En effet, il permet une répartition plus harmonieuse des contraintes mécaniques entre la phase continue et la face dispersée et optimise également le comportement physique et mécanique du composite, en réduisant la dégradation par hydrolyse interfaciale [23]. Cependant, la nature non homogène de ce film de silane et l'instabilité de la liaison siloxane (liaisons faibles de type hydrogène) constituent le maillon faible des résines composites dont les propriétés mécaniques diminuent après immersion dans l'eau. En effet, les liaisons hydrogènes sont en équilibre dynamique avec l'eau : elles disparaissent et se reforment en nombre égal par unité de temps.

La pénétration de plus grandes quantités d'eau au niveau de la matrice organique entraîne sa plastification et une résistance minorée aux contraintes de cisaillement, expliquant le vieillissement de la liaison matrice/charge, lié aussi bien à l'absorption hydrique qu'à la fatigue mécanique du matériau. Enfin, la sommation de différentes contraintes subies par le matériau aboutit à la décohésion de la charge minérale au sein de la matrice organique et, en surface, à l'expulsion des charges (figure 1.6).

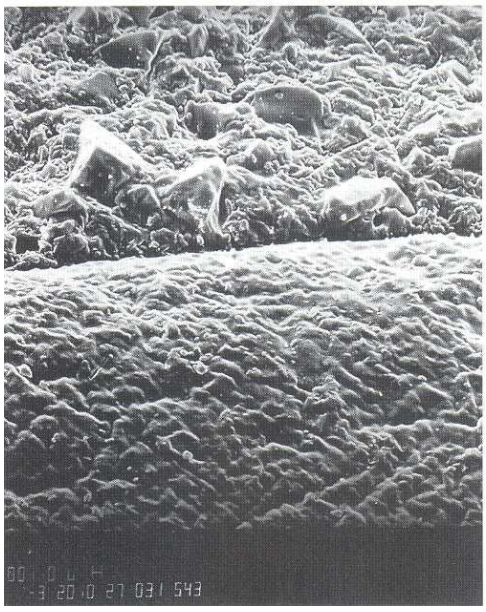


Figure 1.6. *Cliché MEB d'un composite d'ancienne génération. La dégradation de surface se produit en raison de la décohésion matrice/charges d'après Dietschi D. et Spreafico R. [18].*

1.3.5. Classification

Les classifications les plus répandues, celle de Lutz [24] et celle de Willems [25], sont basées sur la taille moyenne des particules du composant le plus important en volume. D'autres paramètres doivent également être pris en considération : consistance, réactivité chimique et distribution des charges.

1.3.5.1. Composites macrochargés (conventionnels)

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

1.3.5.2. Composites microchargés

Ces produits sont chargés de particules submicroniques (0,04 µm) obtenues par hydrolyse et précipitation à haute température d'oxyde de silice (SiO_2), d'où l'appellation d'oxyde de silice pyrogène ou oxyde de silice pyrolytique pour les aérosils.

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

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

- *Homogènes*

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

- *Hétérogènes*

Ces composites microchargés hétérogènes (haute densité) ont été mis au point pour les restaurations des dents postérieures. Leur chef de file est Heliomolar® (IVOCLAR-VIVADENT). En plus des charges de silice pyrolytique de 0,04 µm, ces matériaux comportent des charges organo-minérales moulues en copeaux de 1 à 100 µm (taille moyenne 30 à 65 µm) (figures 1.7).

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

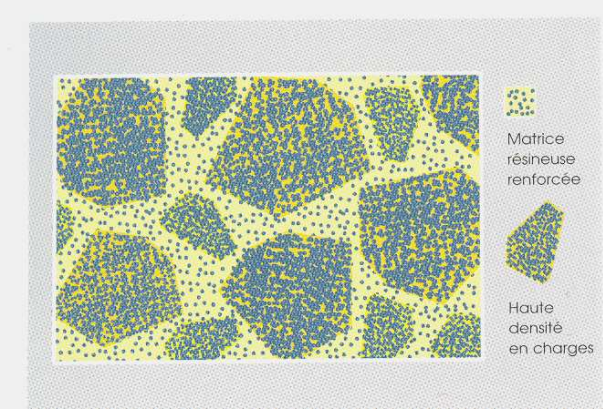


Figure 1.7.a. *Schéma de la structure d'un composite microchargé hétérogène. Les complexes prépolymérisés, présentant une haute densité en charges, sont noyés dans une matrice renforcée, d'après Dietschi D. et Spreafico R. [18].*

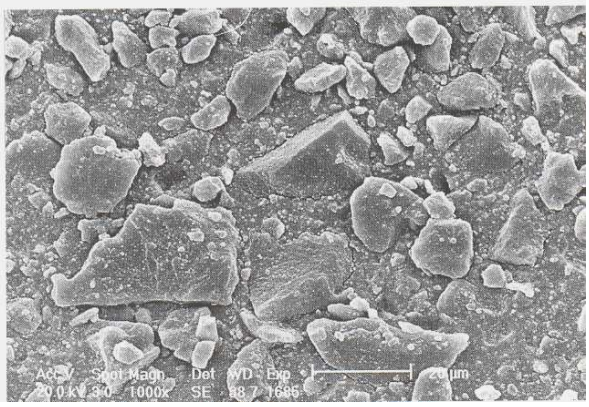


Figure 1.7.b. *Cliché MEB de la surface non polie d'un composite microchargé hétérogène, d'après Dietschi D. et Spreafico R. [18].*

1.3.5.3. Composites hybrides

Les composites contenants un mélange de particules de différentes tailles et de différentes compositions sont rappelés composites hybrides. Combinaison des deux précédentes générations, il s'agit d'un mélange de macro et de microparticules de silice pure non cristalline de compositions et formes variées et de microcharges de silice pyrolytique de 0,04 µm (figures 1.8). Dans un premier temps, ces composites ont permis d'augmenter le pourcentage de charges (70 à 80 % en poids) de dimensions moyennes (midiparticule : 1 à 10 µm) permettant l'obtention des biomatériaux aux performances mécaniques améliorées.

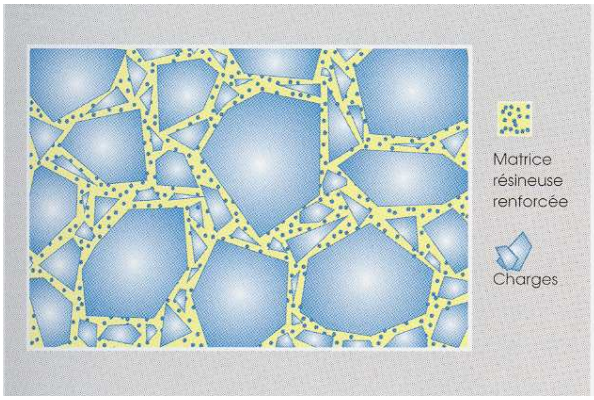


Figure 1.8.a. *Schéma de la structure d'un composite hybride. Les particules, obtenues par concassage (> 1 µm), sont incluses dans une matrice renforcée par des microparticules, d'après Dietschi D. et Spreafico R. [18].*

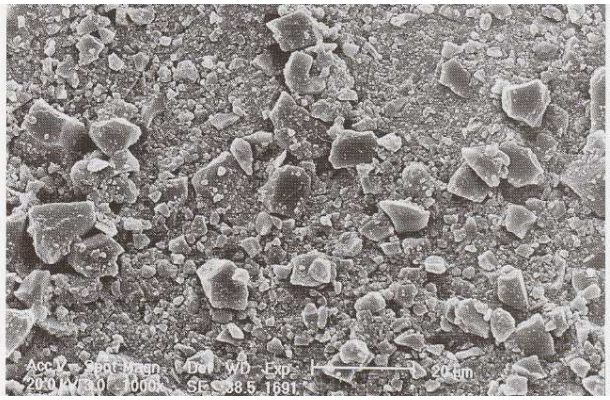


Figure 1.8.b. *Cliché MEB de la surface non polie d'un composite hybride, d'après Dietschi D. et Spreafico R. [18].*

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

1.3.5.4. Composites microhybrides (universels)

Les composites microhybrides sont constitués d'un mélange de minicharges dont la taille moyenne est inférieure au micron (0,4 à 0,7 µm) et de microcharges de silice pyrolytique de 0,04 µm, représentant généralement 10 à 20 % de la charge totale (figures 1.9).

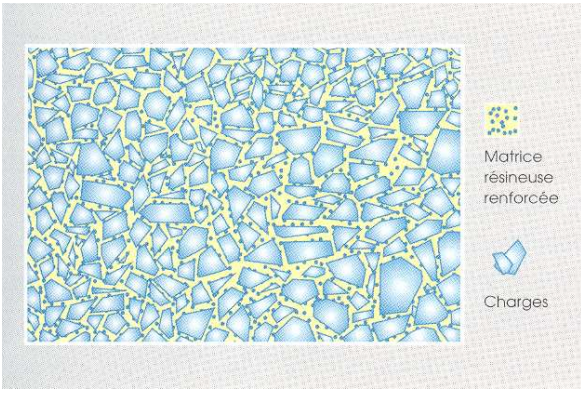


Figure 1.9.a. *Schéma de la structure d'un composite microhybride. Les particules, finement broyées (< 1 µm), sont incluses dans une matrice renforcée par des microparticules, d'après Dietschi D. et Spreafico R. [18].*

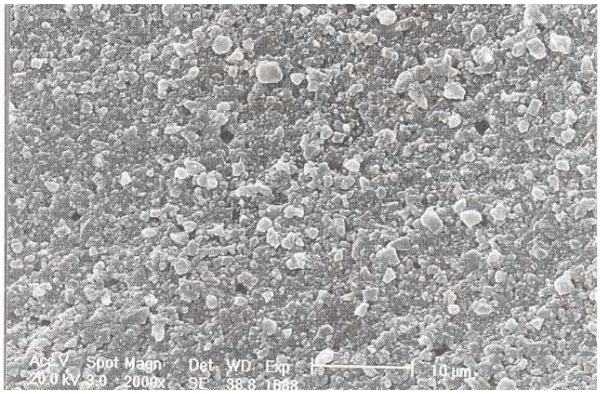


Figure 1.9.b. *Vue au MEB de la surface non polie d'un composite microhybride, d'après Dietschi D. et Spreafico R. [18].*

Avec des charges de taille moyenne réduite, un contrôle de la distribution de la taille des particules (75% en dessous de 1 µm), une géométrie moins anguleuse permettant de limiter les zones de concentration de contraintes au sein du matériau et un contenu inorganique augmenté (± 50 à 65 % en volume et jusqu'à 80 % en poids), ces biomatériaux présentent aujourd'hui d'excellentes caractéristiques physico-chimiques et une résistance à l'abrasion proche de celle des amalgames traditionnels ou de l'émail naturel [26].

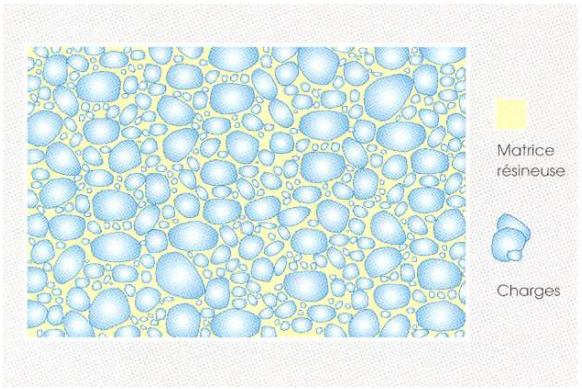


Figure 1.10.a. *Schéma de la structure d'un composite microhybride sphéroïdal : Z100 (3M-ESPE). Les particules sont arrondies et leur distribution entraîne une densité exceptionnelle (85% en poids), d'après Dietschi D. et Spreafico R. [18].*

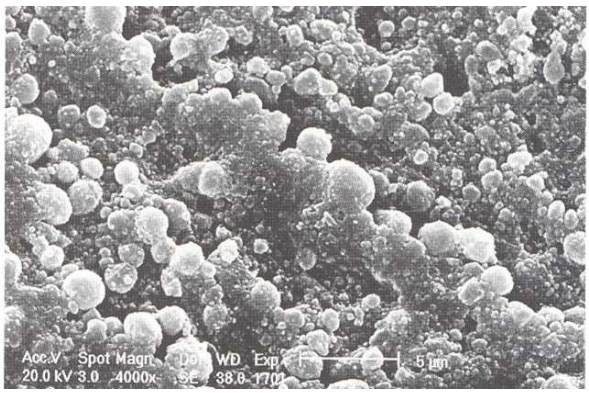


Figure 1.10.b. *Cliché MEB de la surface non polie du Z100 (3M-ESPE), d'après Dietschi D. et Spreafico R. [18].*

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

1.3.5.5. Composites issus de nanotechnologies [27]

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

1.3.5.6. Conclusions

La classification la plus courante est basée sur la dimension des charges. Successivement, sont apparus les composites macrochargés (10 à 100 µm), les microchargés (0,04 µm) et enfin les hybrides combinant plusieurs types de charges. Ces derniers constituent l'essentiel de l'offre actuelle. Ils comprennent les matériaux les plus performants qui appartiennent à la famille des microhybrides (universels). Leurs microcharges de SiO_2 sont combinées à des charges de verres radio-opaques de taille inférieure au micron. Il faut cependant garder à l'esprit que cette classification ne permet pas de déduire les propriétés d'un composite appartenant à une classe de matériaux car il existe de grandes différences de comportement entre les produits d'une même famille.

1.4. PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES

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 [28].

1.4.1. Propriétés mécaniques (tableau 1.1) [29]

Le taux et la distribution favorable des charges présentes dans les composites microhybrides (universels) font que ces produits sont presque systématiquement les mieux placés pour l'ensemble des propriétés mécaniques :

- résistance à la compression : ± 400 MPa (émail : 384 MPa ; dentine : 297 MPa). Elle permet de caractériser le comportement du biomatériau lors des sollicitations masticatoires. L'effet bénéfique des charges inorganiques est particulièrement manifeste pour cette propriété, puisque les résines ont une résistance à la compression d'environ 80 MPa.
- résistance à la traction : 50 à 70 MPa (émail : 90 MPa ; dentine : 10 MPa).
- résistance à la fissuration (ténacité) : c'est une propriété intrinsèque du matériau, qui traduit sa résistance à s'opposer à la propagation des craquelures (défauts). La ténacité des composites conventionnels et surtout des microhybrides est plus élevée que celle des autres classes de produits.
- module d'élasticité (module de Young) : 14 à 20 GPa (émail : 84 GPa ; dentine : 18 GPa ; amalgame traditionnel : 21 GPa). Si le module de Young est trop faible, le matériau se déformera et exercera des contraintes sur les parois de la cavité, risquant de fracturer la dent. On peut constater que les valeurs de module des composites microhybrides en font des substituts dentinaires idéaux.
- dureté : 45 à 110 HVN (émail : 242 HVN ; dentine : 86 HVN). Idéalement, le composite devrait avoir une dureté voisine de celle de l'émail, ce qui est loin d'être le cas.
- résistance à l'usure : ± 40 $\mu m.an^{-1}$ (émail : 50 $\mu m.an^{-1}$ pour les molaires et 30 $\mu m.an^{-1}$ pour les prémolaires). Cette résistance est primordiale, car dans la revue des études cliniques de Manhart *et coll.* [30], l'usure apparaît toujours parmi les principales causes d'échecs. On admet qu'une usure de 40 à 50 $\mu m.an^{-1}$ (norme ADA : American Dental Association) est acceptable, ce qui est le cas des composites universels.

Catégorie	Composite	% charges en poids	Radio-opacité % Al	Module d'Young (MPa)	Compression (MPa)	Flexion (MPa)	Traction (MPa)	Dureté (VHN)
Macrochargé	Concise®	80,8	1	12,3	260	109,7	53,4	62,3
Hybrides	Amelogen®	72,8	4,3	7,9	417	84,5	58,.5	41,6
Universels	Arabesk-Top®	71,1	4	7,0	390	95,5	52,5	34,2
	Brilliant-Enamel®	75,4	5,5	9,5	-	109,8	61, 2	55,8
	Charisma-F®	76,1	3,2	6,9	-	77,2	46,7	48,0
	Clearfil Posterior®	84,6	3,8	17,7	408	141,7	71,9	88,4
	Esthet-X®	73	-	10,1	-	110,9	-	46,6
	Point-4®	72,8	4,3	8,7	-	95,1	-	45,8
	Spectrum®TPH	75,1	6,1	9,5	383	129,6	68,9	59,6
	Tetric-Ceram®	75,5	8,8	8,0	230	96,4	61,4	41,3
	Z-100®	79,5	5.8	13,6	450	126,8	68,1	110,6
	Z-250®	77,7	5,7	11,5	401	129,4	70,0	56,3
Hybrides	P-60®	78,9	5,6	9,3	390	130,7	66,3	64,5
Packables	Prodigy® Condensable	77,4	5,2	9,3	-	105,5	-	37,2
	Solitaire® II	72,4	3,9	5,6	385	98,6	-	43,0
	Surefil®	79	6,4	10,9	331	115,3	66,5	68,5
Hybrides	Aeliteflo®	54,8	2,5	4,8	288	114,3	42,9	22,9
Fluides	Filtek®-flow	65,9	-	5,9	-	89,6	-	25,3
	Revolution® II	45,4	2,7	2,7	220	81,6	25,5	13,5
	Tetric®-flow	64,7	6,5	5,7	230	112,6	47,2	25,8
Microfins	A-110®	55,4	-	6,5	-	55,3	-	31,8
	Durafill® VS	51,5	0,2	2,3	-	48,4	-	15,4
	Metafil-CX®	41,6	0	2,6	420	54,2	42,3	15,5
	Silux-Plus®	54,5	0,3	5,5	-	64,2	39,7	32,1
Amalgame	Disperalloy®	-	-	52,4	423	-	48	-
Dent	Émail	-	3,1	84,1	384	-	90,6	241,8
	Dentine	-	1,8	18,1	297	-	10,3	86,3

Tableau 1.1. *Synthèse des principales propriétés mécaniques des différentes classes de composites, d'après Vreven J. et coll. [29].*

1.4.2. Propriétés physiques

1.4.2.1. Contraction volumique (rétraction de prise)

La matrice de comonomères subit une contraction volumique au cours de sa polymérisation. Cette contraction est due au passage de l'état liquide à l'état solide (transition sol-gel). La gélification produit un système hétérogène, thermodynamiquement hors d'équilibre. Pour rester en équilibre thermodynamique, le changement de phase liquide-solide nécessite une contraction de volume. Ce retrait volumique est dû à :

- la diminution de la distance intermoléculaire [31]. Dans la matrice, les unités monomères sont soumises à des interactions faibles (forces de Van der Waals ; liaisons hydrogène) équidistantes de 0,3 à 0,4 nm. Lors de la réticulation, les unités monoméres se redistribuent dans l'espace. Elles vont voir transformer leurs doubles liaisons vinyliques (C=C), portées par les groupes méthacrylates, en simple liaison covalentes (C-C) équidistantes de 0,154 nm.
- une réorganisation des chaînes vers une conformation minimisant l'énergie libre du système.

La contraction, liée à la polymérisation, est régie par la concentration volumique en fonctions réactives, le nombre de doubles liaisons covalentes (C=C) vinyliques converties (degré de conversion) et par la nature/taille des monomères. La rétraction des composites durant la réticulation varie de 1,5 à 5,68 % en volume [32, 33]. Les valeurs les plus faibles sont enregistrées pour les composites universels. Cette instabilité dimensionnelle constitue un des inconvénients majeurs des résines composites. Elle est en effet à l'origine d'une perte d'herméticité à l'interface dent/biomatériau. Cette problématique sera développée au chapitre 3.

1.4.2.2. Coefficient de dilatation thermique

La dilatation thermique représente la variation de volume (ΔV) d'un matériau porté à une température déterminée. Elle est définie par le coefficient de dilatation thermique (CDT).
On peut calculer, pour tous les matériaux isotropes, la variation de longueur et donc de volume en fonction de la variation de température :

$$\Delta L = \alpha\, L_0\, \Delta T$$

avec :

ΔL : variation de longueur en mètre (m).
α : coefficient de dilatation linéaire ($°C^{-1}$).
L_0 : longueur initiale en mètre (m).
ΔT : variation de température (°C).

Le CDT d'une résine composite est inversement proportionnel à la quantité de charges. En effet, il est proche de $80.10^{-6}.°C^{-1}$ pour la matrice résineuse tandis qu'il est inférieur à $10.10^{-6}.°C^{-1}$ pour les charges. Sa valeur est 2 à 6 fois plus élevée que celui des tissus dentaires calcifiés (émail : $11{,}4.10^{-6}.°C^{-1}$; dentine : $8{,}3.10^{-6}.°C^{-1}$).

Il constitue un autre facteur intervenant dans l'intégrité du joint périphérique. En effet, bien que les variations volumiques soient faibles, la répétition des phénomènes de dilatation/contraction lors de changements thermiques intra-buccaux rapides (variant de -1 à 60 °C [34]) entraîne des contraintes qui se développent au niveau de l'interface dent/restauration. Il se produit la formation d'un hiatus périphérique, favorisant la pénétration des bactéries et des fluides buccaux responsables de l'apparition de caries secondaires.

Les composites modernes possèdent aujourd'hui des CDT se rapprochant de ceux des tissus dentaires ($20.10^{-6}.°C^{-1}$).

1.4.2.3. Absorption hydrique

L'absorption hydrique est directement liée à la pénétration des molécules d'eau au sein du polymère. Elle est favorisée par les porosités et fissures qui constituent un facteur aggravant de la dégradation du composite dans les fluides buccaux. La quantité d'eau absorbée est d'environ 2 % en poids selon la classe de matériau. L'équilibre hydrique est atteint au bout de deux semaines. Encore une fois, les composites microhybrides, fortement chargés, sont les matériaux les plus stables puisqu'ils ne contiennent qu'un faible volume de matière organique.

On a longtemps considéré que l'expansion volumique, liée à l'absorption hydrique, pouvait constituer un avantage, compensant en partie le retrait de polymérisation et les variations dimensionnelles liées aux cycles thermiques [35, 36]. Malheureusement, cette expansion est progressive et prend au moins 2 semaines avant d'arriver à son stade final. Par conséquent, l'absorption hydrique ne peut empêcher l'arrachement du joint adhésif dû à la rétraction de prise quasi instantanée et ne permet pas de récupérer l'accrochage micromécanique.

Enfin, l'absorption hydrique entraîne une diminution des propriétés mécaniques du composite, une dégradation de la liaison silane matrice/charges augmentant l'usure de surface et une fixation des colorants alimentaires dans la masse du composite.

1.4.2.4. Caractéristiques optiques

Teinte : tous les monomères utilisés pour la synthèse des résines composites sont transparents. Leur spectre d'absorption dans le visible est lié à la structure chimique des macromolécules : le changement de structure du polymère entraîne une légère modification dans sa transparence. Ce sont en fait les pigments qui jouent un rôle essentiel dans la teinte, puisqu'ils constituent un obstacle à la pénétration de la lumière.

Indice de réfraction : il doit se rapprocher de celui des tissus dentaires avoisinants pour obtenir un effet biomimétique. Les charges classiquement utilisées (quartz ; verres) ont un indice de réfraction de 1,5, proche de celui des matrices résineuses habituellement utilisées (Bis-GMA : 1,55 ; TEGDMA : 1,46).

Photoamorçeurs : la camphoroquinone (CQ), principal photoamorçeur des résines composites, présente une teinte jaune foncé qui est incompatible à l'élaboration des résines composites claires ou translucides (teintes A1, B1 ou incisal). Il est alors nécessaire d'utiliser un photoamorçeur transparent comme le PPD (phénylpropanedione).

1.5. PROPRIETES BIOLOGIQUES

Un certain nombre de mortifications pulpaires rencontrées avec l'utilisation de restaurations en résine composite sont plus vraisemblablement inhérentes à une pénétration bactérienne consécutive à des défauts d'étanchéité.

Cependant, des études *in vitro* mettent en évidence le potentiel cytotoxique de presque tous les monomères présents dans la matrice résineuse (Bis-GMA ; TEGDMA ; EDMA etc.). En effet, les oligomères et les monomères non polymérisés, piégés au sein du réseau macromoléculaire, montrent une action cytotoxique sur les cellules pulpaires et les fibroblastes en culture [37], notamment au niveau de leur membrane [38]. On a en particulier pu noter une action sur la prolifération des lymphocytes T qui se traduit, soit par une immunosuppression, soit par une immuno-stimulation [39]. Heureusement, ce potentiel cytotoxique est largement réduit par la présence du pouvoir tampon du tissu dentinaire. En effet, on a montré *in vitro* que la totalité des monomères libres disparaissent au contact de la dentine par élution en moins de 24h [40]. Sous réserve d'une polymérisation correcte, les résines composites ne constitueraient donc pas une source d'irritation chronique pour la pulpe.

Nous savons qu'il existe des réactions dermatologiques chez les chirurgiens-dentistes [38]. Les auteurs danois estiment à 2 % les allergies professionnelles dues aux méthacrylates [41]. Les composants mis en cause par des tests d'allergie sont le méthacrylate de méthyle (MMA), l'hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) et les di/triéthylène glycol diméthacrylates (EGDMA ; TEGDMA). Une étude a mis en évidence que les composants des résines à base de Bis-GMA, UEDMA et TEGDMA sont susceptibles d'activer la voie alterne du complément [42]. Cependant, l'ensemble de ces études fait référence à des réactions allergiques cutanées et non des réactions au niveau du conjonctif buccal. Ce dernier est recouvert d'un biofilm et on peut se demander s'il ne joue pas un rôle de maintien dans l'éloignement des molécules de la surface conjonctive.

L'étude de Hansel *et coll.* [43] a mis en évidence que TEGDMA et EGDMA favoriseraient la prolifération de certains micro-organismes cariogènes. Ainsi, la récidive de carie serait favorisée par la présence même de l'obturation.

Un pouvoir mutagène, cariogène, oestrogénique à été mis en évidence en particulier pour les bisphénols et le TEGDMA. Il s'agit cependant de matériau à l'état de monomères.

1.6. CONCLUSIONS

Les composites dentaires ont suivi de très nombreuses améliorations au cours de ces 20 dernières années. Les défauts majeurs ont été largement corrigés : la résistance à l'usure est devenue proche de celle de l'émail, la rétraction de réticulation ramenée à 1,5 % et les propriétés mécaniques comparables à celles de l'amalgame d'argent. Cependant, les échecs cliniques restent élevés. Une des principales causes est la récidive de carie qui est en relation avec la rétraction de prise qui reste encore trop importante, mais également à une technique de mise en œuvre peu tolérante.

La résine reste le maillon faible de la structure du composite. Elle est à l'origine d'une contraction de prise et d'un coefficient d'expansion thermique qui restent trop élevés, tandis qu'elle tend à réduire les propriétés mécaniques du biomatériau. Sur le plan purement clinique, la stabilité dimensionnelle des composites, en particulier leur contraction volumique, demeure une problématique de fond dans la recherche d'une herméticité optimale de la restauration. C'est la raison d'être des systèmes adhésifs associés systématiquement à la mise en place d'une restauration composite.

2. INTERFACE ENTRE LA RESINE COMPOSITE ET LES TISSUS DENTAIRES

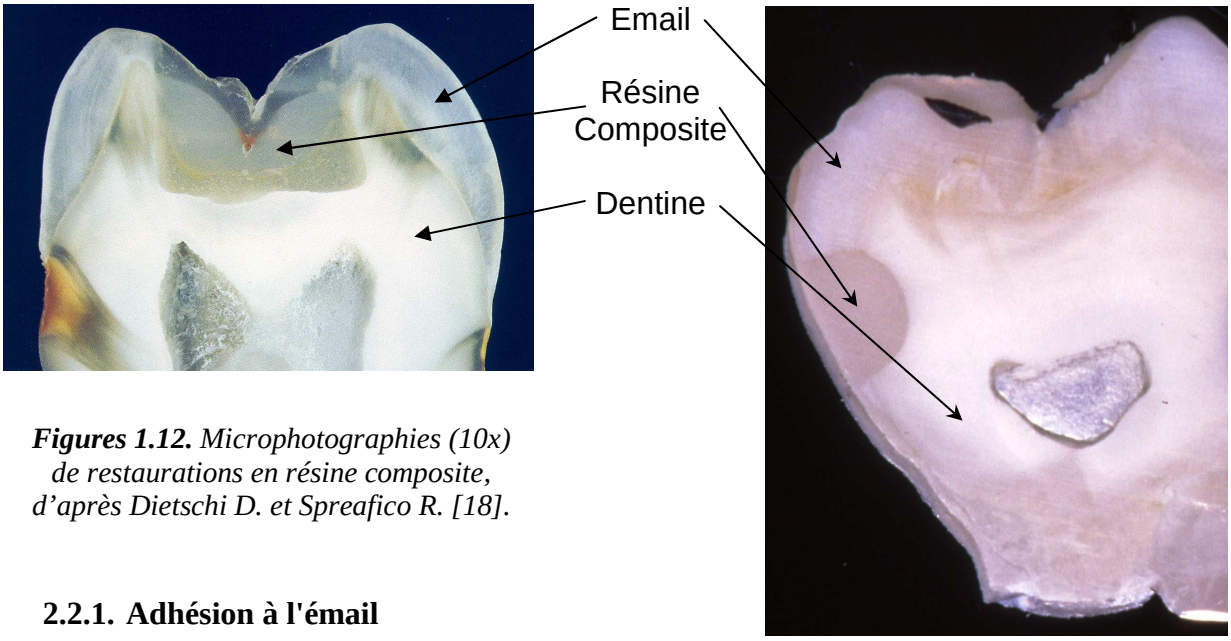
2.1. GENERALITES

Buonocore en 1955 avait pu obtenir une bonne adhésion amélo-dentinaire d'une résine glycérophosphorique-diméthacrylate par le biais d'un mordançage de l'émail avec de l'acide orthophosphorique à 85 % [44] et de la dentine avec de l'acide chlorhydrique à 7 % [45]. Toutefois, l'utilisation de cette "résine de liaison" s'avéra insuffisante face aux faibles propriétés de stabilité dimensionnelle des résines composites. Nous avons donc assisté depuis cette date a 2 évolutions parallèles :

- celle des systèmes adhésifs qui doivent assurer l'herméticité des joints et le matériau de la restauration.
- celle des résines composites pour améliorer leur stabilité dimensionnelle.

2.2. ADHESION AUX TISSUS DENTAIRES CALCIFIES

En Odontologie Conservatrice, les résines composites sont mises en contact avec l'émail et la dentine (Figures 1.12). Ces tissus présentent des structures fondamentalement différentes, ce qui implique une mise au point sur la problématique de l'interface biomatériau/substrat dentaire.



Figures 1.12. *Microphotographies (10x) de restaurations en résine composite, d'après Dietschi D. et Spreafico R. [18].*

2.2.1. Adhésion à l'émail

L'émail est un tissu hétérogène rigide (E = 82,5 GPa). Il est également le tissu le plus dur de l'organisme humain. Il est composé de 95 à 96 % d'éléments minéraux, de 0,6 à 1 % de matrice organique (protéines solubles dans l'EDTA et les acides) et de 3 à 4 % de phase aqueuse [46]. Il est constitué en monocristaux d'hydroxyapatite organisés en prismes et en substance interprismatique (figure 1.13).

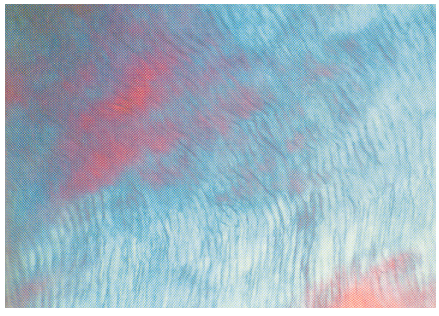


Figure 1.13. *Coupe d'émail au microscope optique en lumière polarisée (bandes foncées : substance interprismatique), d'après Goracci G. et Mori G. [59].*

En Odontologie Conservatrice, pour coller la résine composite à l'émail, on dépose à sa surface une résine adhésive liquide (adhésif ou « Bonding ») qui va contribuer à unir les deux surfaces après durcissement par réticulation. L'adhésion qui en résulte regroupe essentiellement les phénomènes d'ancrage micromécanique de l'adhésif dans les pores et les rugosités du substrat. Les microrugosités résultent d'une attaque acide sous forme de gels ou de semi-gels d'acide orthophosphorique dont la concentration est située entre 30 et 40 % et dont les temps d'application varient entre 15 et 25 secondes [47].
Selon Silverstone [48], l'acide agit selon 3 profils d'attaque :

- Type I : dissolution préférentielle de l'émail prismatique : les prismes d'émail se creusent, mettant en relief l'émail interprismatique. L'architecture obtenue est peu profonde (5 μm), elle est donc peu favorable à la rétention micromécanique (Fig. 1.14).
- Type II : dissolution préférentielle de l'émail interprismatique, mettant en relief les prismes. Cette attaque est plus marquée. Il se crée des alvéoles profondes et coniques (profondeur : 10 à 30 μm ; largeur : 1 à 5 μm), dégageant des motifs ultrastructuraux en nid-d'abeilles géométriquement très réguliers. Il en résulte la formation d'une surface irrégulière et anfractueuse qui dispose d'une forte énergie libre de surface (Fig. 1.15). Ce type de dissolution est le plus favorable à la mouillabilité, car elle apporte plus de rugosité par rétention pseudocapillaire.
- Type III : il s'agit de la dissolution de l'émail de surface (émail aprismatique) qui donne un profil d'émail coagulé.

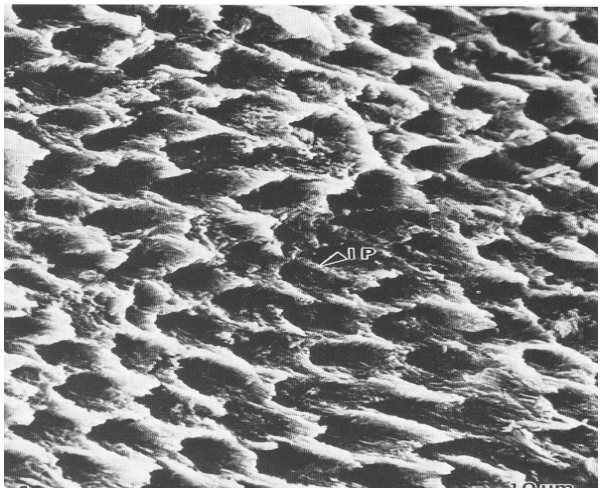


Figure 1.14. *Émail mordancé pendant 20s avec l'acide orthophosphorique à 37 % : destruction de l'émail prismatique. L'émail interprismatique constitue les parois des cavités. Il persiste sous forme de bourrelets de fines lamelles (photographie au MEB 2.000x), d'après Goldberg M. [46].*

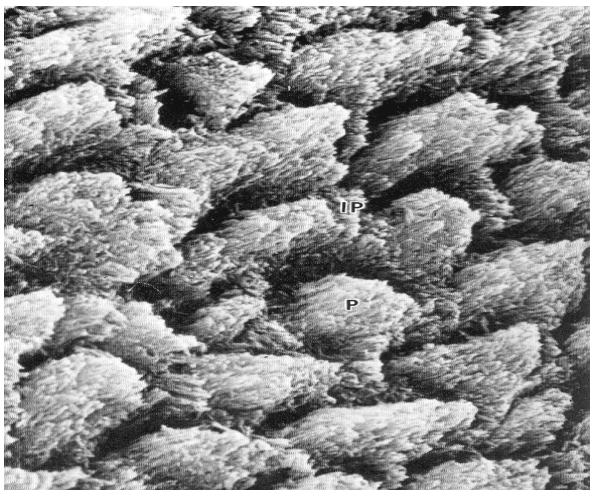


Figure 1.15. *Émail mordancé pendant 20s avec l'acide orthophosphorique à 37 % : destruction de la zone interprismatique avec exposition des prismes (photographie au MEB 2.000x), d'après Goldberg M. [46].*

Après cette étape de mordançage, l'adhésif hydrophobe va mouiller efficacement les microporosités créées dans l'émail. Une fois polymérisé, on obtient une adhésion micromécanique par rétention pseudocapillaire (Fig. 1.16) susceptible de s'opposer aux forces antagonistes de contraction de la résine composite [49]. Les dispositifs d'essai mécanique en traction donnent des valeur d'adhérence évaluées entre 15 et 20 MPa [50].

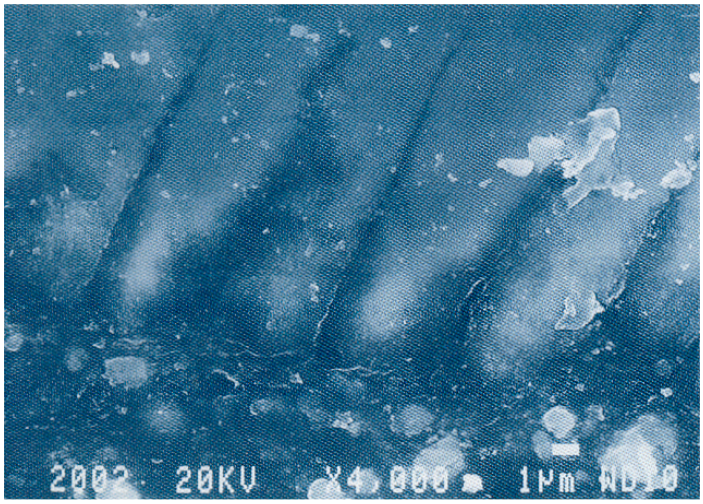


Figure 1.16. *Pénétration de l'adhésif dans l'émail inter-prismatique (photographie au MET 4.000x), d'après Degrange M. et coll. [50].*

2.2.2. Adhésion à la dentine

La dentine est un tissu un peu plus souple que l'émail (E = 20 GPa). Elle présente une composition chimique également très hétérogène. A la partie inorganique de cristaux d'hydroxyapatite (70 %) s'ajoute une phase aqueuse (12 %) et une partie organique (18 %) constituée de collagène de type I (résistant aux acides), de protéines et de lipides [46]. Sa structure est poreuse, car elle est traversée de canalicules (figure 1.17) contenant des prolongements cellulaires (prolongements odontoblastiques) et du fluide pulpaire qui filtre de la pulpe jusqu'à la jonction amélo-dentinaire, avec une pression de 25 à 30 mm de mercure.

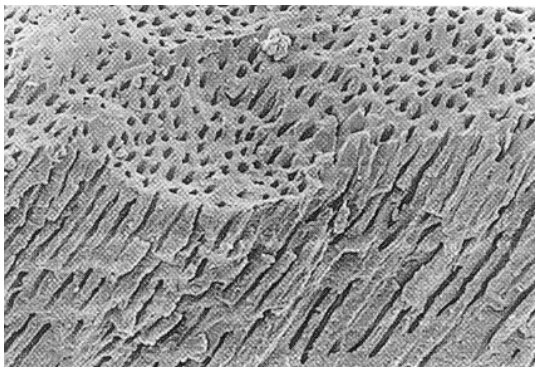


Figure 1.17. *Dentine vue au MEB dans le voisinage de la pulpe traversée par d'innombrables tubuli (500 x), d'après Goracci G. et Mori G. [59].*



Figure 1.18. *Section de surface dentinaire recouverte de « smear layer » qui pénètre aussi dans les tubuli dentinaire : « smear plug », d'après Goracci G. et Mori G. [59].*

À l'issue de la préparation mécanique de la cavité, la surface dentinaire est recouverte d'une épaisse couche polluée de 3 à 10 µm composée de débris organiques et inorganiques produits par le fraisage : c'est la boue dentinaire ou « smear layer » [51]. Ce dépôt pénètre les canalicules et forme des bouchons encore appelés « smear plugs » (figure 1.18). La boue dentinaire est faiblement attachée à la surface de la dentine. Elle ne peut, par conséquent, jamais être utile pour l'adhésion avec la résine. De plus, la surface dentinaire recouverte de « smear layer » présente de très faibles valeurs d'énergie libre de surface (23 dynes.cm^{-2}) [52]. C'est la raison pour laquelle les systèmes adhésifs de première et deuxième génération, qui n'envisageaient pas l'élimination de la boue dentinaire, présentaient des valeurs d'adhésion très faibles (1 à 10 MPa). Par ailleurs, cette boue contient des bactéries en grand nombre qui représentent une source d'inflammation permanente sous la couche de résine.

Dans les systèmes adhésifs de IVème génération, qui constituent aujourd'hui la référence en matière d'adhésion aux tissus dentaires calcifiés, trois étapes de traitement sont nécessaires. Dans un premier temps, le mordançage de la dentine permet l'élimination complète de la boue dentinaire et

des bouchons. Il déminéralise en outre la surface dentinaire inorganique composée de cristaux d'hydroxyapatite et expose la partie organique, composée surtout de fibres de collagène. Il en résulte une ouverture de l'entrée des canalicules en forme d'entonnoir avec exposition des fibres de collagène sur une profondeur d'environ 10 µm [53], soit sur la partie correspondant à la pénétration maximale de l'acide (figures 1.19 et 1.20).

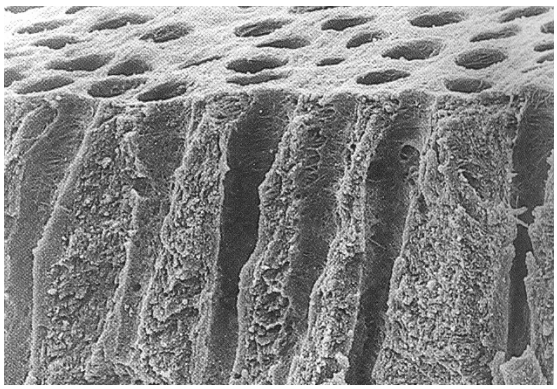


Figure 1.19. *Le mordançage la dentine (acide orthophosphorique a 35 % durant 15s) provoque l'élimination de la « smear layer » et des « smear plugs » avec ouverture des canalicules dentinaires en forme d'entonnoir, d'après Goracci G. et Mori G. [59].*

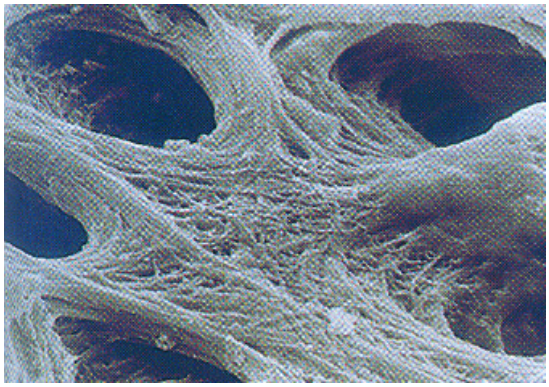


Figure 1.20. *L'action du mordançage est particulièrement visible à la surface de la dentine. Les fibres de collagène mises à nu sont également bien mises en évidence (MEB 10.000x), d'après Goracci G. et Mori G. [59].*

Le réseau de fibres de collagène, privé de son soutien naturel formé par les cristaux d'hydroxyapatite, ce trouve dans des conditions d'instabilité et de faible mouillabilité. C'est pourquoi, dans un second temps, on applique un agent de couplage ("Primer") constitué de molécules organo-minérales biréactionnelles de type M-R-X qui sont indispensables pour soutenir les fibres de collagène et augmenter leur mouillabilité [54, 55]. Ce "Primer", généralement constitué d'HEMA (2 hydroxyéthyle méthacrylate), contient deux groupes fonctionnels :

- le groupe M, hydrophile (OH), est responsable d'une liaison intermoléculaire (liaison hydrogène) avec le substrat dentinaire collagénique.
- le groupe X, hydrophobe (groupe méthacrylate), se lie avec la résine liquide (« bonding »).

Le rôle du "Primer" est d'augmenter la mouillabilité de la dentine, d'empêcher le collapsus des fibres de collagène pour faciliter la pénétration d'une résine liquide dont la composition est en tous points comparable à celle rencontrée dans les résines composites (chapitre 2.3.2.). Il est a noter que la pénétration du "Primer" est facilitée par la présence d'un solvant hydrophile (alcool ou acétone) qui permet une bonne infiltration collagénique de l'HEMA, même en milieu humide [56]. Après l'application, le solvant contenu dans le "Primer" s'évapore et laisse la surface dentinaire sèche, tandis que l'HEMA reste fixé à la surface [55]. Dans un troisième et dernier temps, la résine fluide (adhésif), qui précède la mise en place du composite, est responsable de l'adhésion micromécanique avec la dentine. Elle pénètre la surface dentinaire déminéralisée et entre dans les canalicules pour y être photopolymérisée *in situ* (figure 1.21).



Figure 1.21. *La résine fluide colle à la surface dentinaire mordancée et pénètre dans les canalicules (MEB 400 x), d'après Goracci G. et Mori G. [59].*

Ces trois étapes de traitement expliquent pourquoi ces systèmes adhésifs de IVème génération sont également appelés M&R$_3$ [57] (mordançage/séchage ; primer ; adhésif) ou bien systèmes éliminant la smear layer en trois étapes [58]. La pénétration et la polymérisation de la résine liquide entre les fibres de collagène conduit à la formation d'une zone d'interdiffusion résine/dentine ou « couche hybride » (hybrid layer) d'une profondeur d'environ 5 µm (figure 1.22).

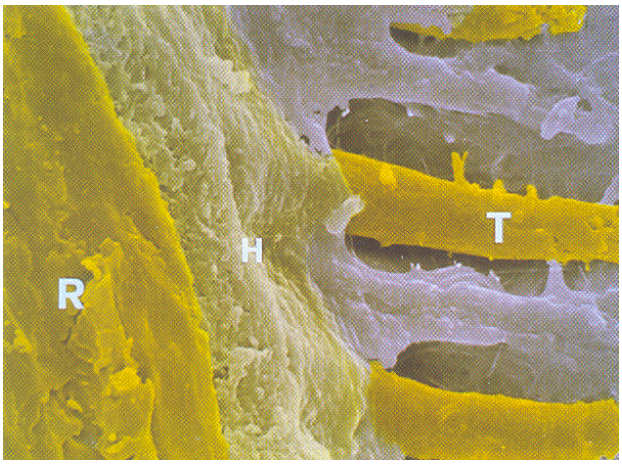


Figure 1.22. *Section du joint dentine/résine vue en MEB (4.000x) : R (résine), H (couche hybride) et T (resin tag), d'après Goracci G. et Mori G. [59].*

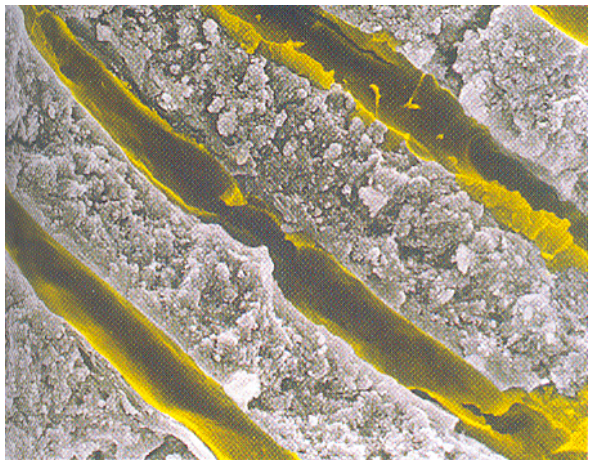


Figure 1.23. *Prolongements de résine adhésive (résine tags) vus en MEB (4.000x), d'après Goracci G. et Mori G. [59].*

La résine qui pénètre et polymérise à l'intérieur des canalicules forme les « prolongements de résine » (resin tags) sur une profondeur de 10 à 20 µm (figure 1.23) [59].

Ces systèmes adhésifs de IVème génération permettent de réaliser un collage résine/dentine à la fois chimique (liaisons faibles intermoléculaires) et micromécanique. Ils parviennent à garantir une force d'adhésion aux surfaces dentinaires d'environ 15 à 20 MPa. Si on ne se réfère qu'aux tests d'adhérence *in vitro*, on pourrait croire qu'aujourd'hui, le potentiel d'adhésion à la dentine est similaire à celui obtenu sur l'émail. C'est sans compter sur la problématique du collage dentinaire en clinique qui s'avère être une opération particulièrement délicate [60].

2.3. EVOLUTIONS ET PERSPECTIVES

Actuellement, les recherches sur les systèmes adhésifs sont conduites dans deux directions. D'un côté, on cherche à améliorer les qualités des matériaux, de l'autre on cherche à rendre leur usage plus rapide et plus facile pour le praticien.
Une simplification des procédures visant à réunir en 2 étapes, voire 1 étape, les trois opérations pourrait limiter les risques d'échec liés à l'opérateur.

2.4. CONCLUSIONS

Lorsqu'un composite est efficacement collé dans une cavité confinée, sa contraction volumique ne peut plus s'effectuer librement. Selon la loi de conservation de l'énergie de Lavoisier, « rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme », cette contraction volumique va cliniquement se transformer en contraintes de contraction. Il est donc essentiel de prendre connaissance de ce phénomène qui se trouve être à l'origine de la problématique interfaciale des restaurations en résine composite.

3. CONTRAINTES DE CONTRACTION

3.1. INTRODUCTION

Les contraintes de contraction se mettent en place dès lors que le matériau est collé aux murs cavitaires via un système adhésif. Il a en effet été établi depuis les années 80 [61, 62] que, lors d'un collage efficace, le retrait ne peut plus s'effectuer librement et prend la forme de contraintes de contraction. Ces dernières sont le produit de la non relaxation et/où de la nature rigide du réseau polymère, renforcé par l'enchevêtrement en 3D des chaînes, qui constitue un type particulier de polymérisation : la réticulation (annexe B). L'instabilité dimensionnelle d'un composite se répercute donc sous forme de contraintes de contraction au niveau des structures environnantes *via* l'interface collée [61, 63, 64].

Il a été démontré que les adhésifs ne sont pas parvenus à annuler cette force de rétraction, cela malgré leur aptitude à coller à la dentine et malgré leur élasticité. En effet, on peut aujourd'hui constater que la force d'adhésion *in vitro*, obtenue par les adhésifs de dernière génération, est située entre 15 et 20 MPa [50], quelque soit le tissu. Elle reste donc insuffisante pour contrer la contrainte de contraction de polymérisation, généralement évaluée entre 18 et 22 MPa [65]. Par conséquent, bien que la contraction de polymérisation en soit la cause, les contraintes de contraction peuvent être considérées comme le mécanisme qui est en grande partie responsable des problèmes essentiels rencontrés dans les restaurations adhésives en Odontologie Conservatrice [66-68].

La mesure et la caractérisation de ces contraintes a été au centre de nombreuses investigations durant ces 40 dernières années, en commençant par les études de BOWEN [69] [70] puis celles de l'équipe hollandaise de DAVIDSON [62, 71]. Dans les chapitres qui suivent, la distinction retrait/contrainte, la loi de Hooke, les répercussions cliniques, l'origine des contraintes et les stratégies de contrôle seront examinées.

3.2. RETRAIT *VERSUS* CONTRAINTES

La contraction volumique reste une valeur fondamentale incontournable, qui donne au clinicien une possibilité d'appréciation de la stabilité dimensionnelle d'un composite et, par suite, de son étanchéité interfaciale. En réalité, elle donne une image très éloignée du comportement clinique réel du biomatériau, car comme on l'a vu ci-dessus, ce sont les contraintes de contraction qui représentent la manifestation clinique de la contraction volumique.

Retrait et contraintes sont deux entités qui sont liées, mais elles sont régies par des phénomènes différents qui rendent leur rapport inconstant. En effet, certains auteurs montrent qu'il existe une corrélation positive retrait/contrainte [72-77] et d'autres une corrélation négative [32, 78-82]. D'autres travaux montrent même que deux composites, présentant pourtant un retrait identique, peuvent développer des contraintes allant du simple au double [79], voir au triple [32]. Par conséquent, on peut considérer que l'évaluation des contraintes développées par un composite est le meilleur indicateur de son comportement en matière d'étanchéité interfaciale.

A ce titre, seules les études permettant de corréler les niveaux de contraintes relevés *in vitro* et le comportement clinique *in vivo* du produit correspondant, seraient en mesure d'offrir une évaluation pertinente sur le comportement dimensionnel d'un composite.

3.3. INAPPLICABILITE DE LA LOI DE HOOKE

Selon la loi de Hooke, la déformation d'un solide élastique entraîne des contraintes. Cette loi décrit une relation linéaire contrainte/déformation selon l'équation :

$$\sigma = E.\varepsilon$$

avec
σ = contrainte (Pa)
E = module de Young (Pa)
ε = déformation (sans dimension)

Durant de nombreuses années, les auteurs ont opéré une analogie entre le développement des contraintes de contraction de polymérisation et la loi de Hooke. Selon eux [80, 81, 83, 84], « en relation avec la loi de Hooke, les composites présentant une combinaison contraction volumique-module de Young élevés, seraient susceptibles de générer des contraintes de contraction plus fortes durant la polymérisation ».

Il est important d'insister sur deux aspects du développement de cette contrainte de contraction. Premièrement, lors de la réticulation, la rétraction volumique et le module d'Young augmentent tous deux dans le temps. Par conséquent, la contrainte augmente également de façon progressive. Elle ne peut donc pas être simplement déduite par l'équation de Hooke, à partir des valeurs de module du produit fini. Deuxièmement, la dynamique du processus de prise concerne un produit qui passe d'un état caoutchoutique, présentant un comportement purement viscoplastique, à un état solide, présentant un comportement à dominante élastique en fin de réticulation. Le produit en cours de transformation ne peut donc être considéré comme un solide purement élastique. C'est la raison pour laquelle la loi de Hooke ne peut être directement appliquée pour la détermination des contraintes développées par les résines composites en cours de polymérisation [72, 85, 86] : il est donc impossible d'extrapoler la valeur de contrainte à partir du module de Young.

Cette assertion a pu être vérifiée par d'autres auteurs, qui ont démontré qu'il n'existait aucune corrélation entre les valeurs de module de Young et les valeurs de contraintes développées par des produits commerciaux [72-74, 84].

3.4. REPERCUSSIONS CLINIQUES

3.4.1. Généralités

Si la force de contraction dépasse la résistance en traction de l'adhésif aux tissus dentaires minéralisés, des défauts d'adaptation marginale vont se produire au niveau interfacial. Le fait que cette interface adhésive cède aux contraintes (figure 1.24) va entraîner une perte d'étanchéité [68], à l'origine de dyscolorations marginales [70, 87-91], de sensibilités postopératoires [92, 93] et de lésions carieuses récurrentes [92, 94, 95].

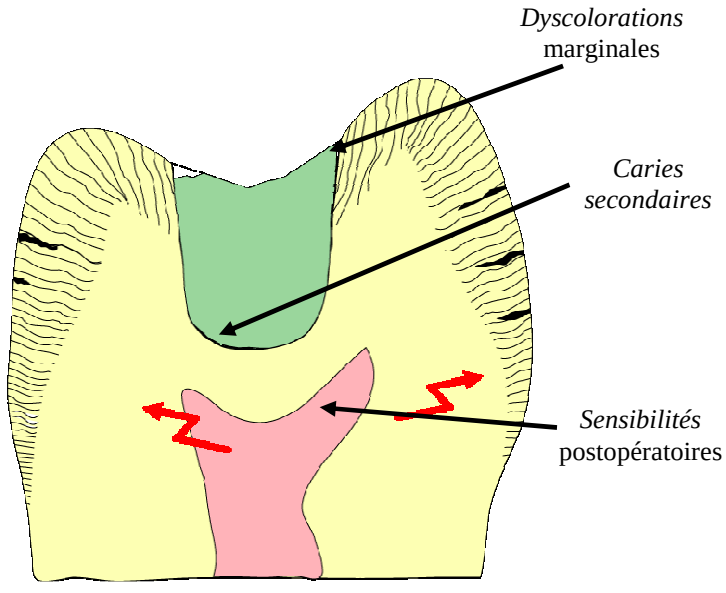


Figure 1.24. *Les forces de contraction sont supérieures à la force de collage : perte d'étanchéité interfaciale*

Si la force de contraction ne dépasse pas la résistance en traction de l'adhésif aux tissus dentaires minéralisés, l'interface est préservée, mais les contraintes vont être transférées aux structures environnantes plus fragiles que l'interface adhésive (figure 1.25). Généralement, il se produit une déflexion cuspidienne [96-98], mais on rencontre parfois des fractures ou des micro-fêlures des tissus rigides à module d'Young élevé comme l'émail [87, 99]. Le risque de fracture cohésive est plus rare, ce processus entraînant des microfractures qui se propagent au sein de la phase résineuse [100, 101].

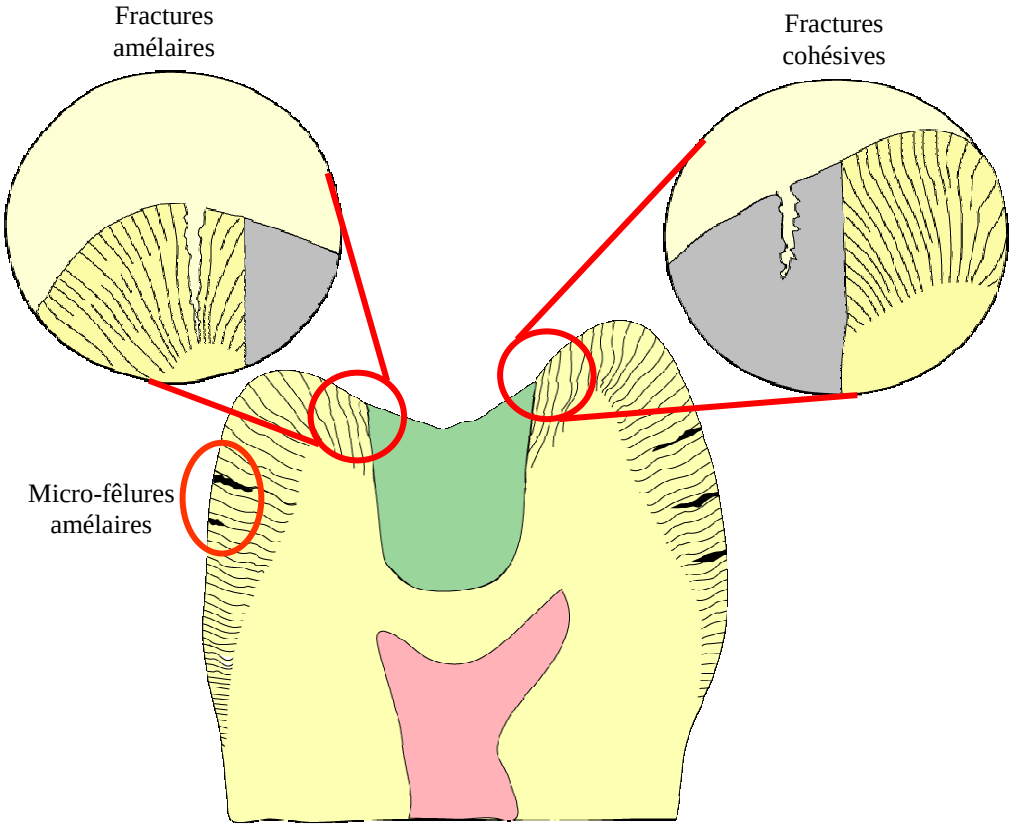


Figure 1.25. *Les forces de contraction sont inférieures à la force de collage. L'interface est préservée, mais les contraintes sont transférées aux structures environnantes*

3.4.2. Facteurs de pondération

Il n'existe actuellement aucune étude *in vivo* supportant l'hypothèse que les composites développant les contraintes de contraction les plus fortes présenteraient des performances cliniques inférieures. En effet, en raison de la nature complexe de la contrainte résiduelle qui subsiste dans une restauration en composite, il est aujourd'hui encore impossible d'établir une corrélation directe entre la contrainte de contraction d'un composite dentaire et son succès clinique. Une étude récente [98] a d'ailleurs récemment confirmé que : « La contrainte de contraction ne peut s'exprimer comme une simple valeur moyenne qui se baserait uniquement sur les propriétés physiques du composite. Elle doit en revanche être envisagée comme un phénomène global qui dépend du biomatériau, des propriétés de compliance de la dent, de la géométrie de la restauration, de la qualité de l'adhésion dent/restauration et enfin des procédures/protocoles de restauration ». Les différences naturelles de structure qui existent entre les dents et le caractère unique de chaque restauration écartent toute possibilité d'élucider simplement l'interrelation contrainte/succès clinique. Pour certains auteurs [86], « il est même surprenant que les études *in vitro* cherchant à développer une corrélation contrainte de contraction/étanchéité de la restauration dentaire, puissent élaborer des discussion et des conclusions structurées ».

Pourtant, la plupart des résultats des études *in vitro* supporteraient la théorie d'une corrélation négative contrainte/succès clinique dans la mesure où il existe un lien direct perte d'étanchéité/performances cliniques et résistance au collage/performances cliniques. Le travail de Ferracane et Mitchem [68] a confirmé cette tendance (figure 1.26). En mesurant la contrainte de contraction et l'étanchéité de restaurations de classe V pour 3 composites différents, Z100® (3M-ESPE), Herculite XRV® (Kerr-Hawe) et Heliomolar® (VIVADENT), les auteurs ont pu établir une corrélation positive contrainte de contraction/perte d'étanchéité marginale : l'étanchéité diminuerait avec l'augmentation des contraintes de contraction.

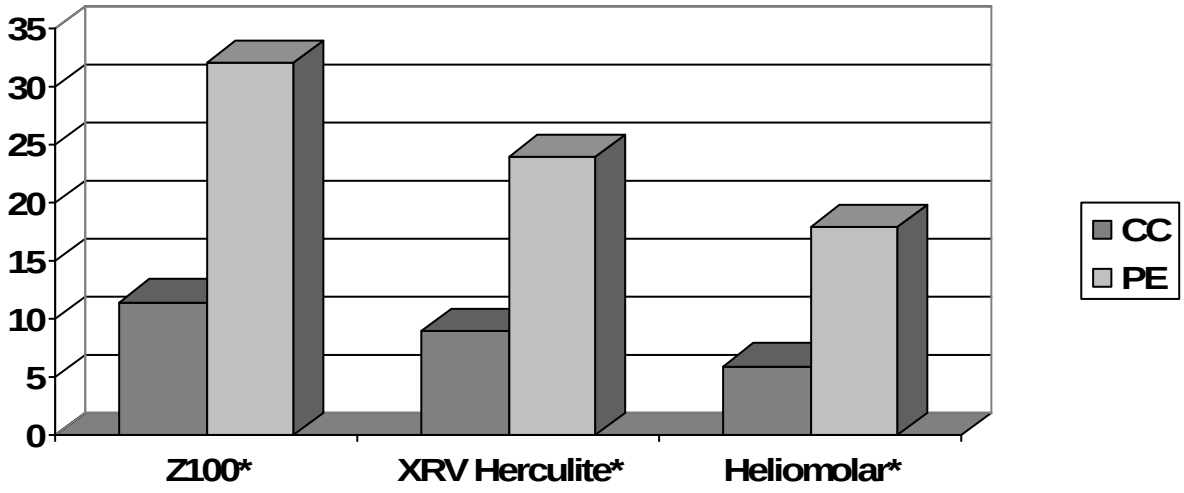


Figure 1.26. *Graphique montrant l'interrelation existante entre les contraintes de contraction (CC) enregistrées de façon uniaxial avec une machine d'essai mécanique et les scores moyens de perte d'étanchéité (PE) mesurés in vitro pour des restaurations de classe V [68].*

C'est la raison pour laquelle les unités Recherche & Développement de la plupart des grands groupes industriels tentent de mettre au point de nouveaux composites et de nouvelles techniques de mise en œuvre, autorisant une diminution des contraintes de contraction pour optimiser leurs performances cliniques.

3.4.3. Phénomène naturel de relaxation de contraintes

Il est établi que la force de collage du composite à la structure dentaire varie en amplitude le long de l'interface. Il se produit notamment une concentration de contrainte au niveau de la jonction amélo-dentinaire [102], avec un risque important de perte d'étanchéité dans la zone de dentine périphérique (Mantle Dentin), faiblement minéralisée, sur laquelle les systèmes adhésifs sont moins efficaces. Il peut donc se produire des fractures interfaciales localisées au niveau des aires de plus faible collage, mais ces zones doivent potentiellement être considérées comme des sites de relaxation de contraintes.

D'autres effets localisés, comme des fractures de la structure dentaire [99] ou bien des déformations cuspidiennes [97] peuvent également se produire pour relaxer, totalement ou partiellement, les contraintes internes durant leur développement.

Enfin, on suppose que la majeure partie des contraintes résiduelles serait susceptible de se dissiper, soit par le biais d'une absorption hydrique du réseau polymère, entraînant une dilatation volumique [103], soit par le biais d'une réorganisation moléculaire des chaînes.

3.5. ORIGINES

Classiquement, on considère que le développement des contraintes de contraction est dépendant de deux facteurs principaux :

- les paramètres biomatériau : matrice (type et structure des comonomères, principe d'amorçage), charges (type, ratios volume et poids) et interactions matrice/charges.
- Les paramètres cliniques : configuration/géométrie de la restauration, capacités de déformation des tissus dentaires environnants, épaisseur de la couche adhésive, techniques de restauration par incréments et technique de photopolymérisation.

3.5.1. Paramètres biomatériau

3.5.1.1. Matrice

Le développement des contraintes de contraction est lié à la formation d'un réseau polymère amorphe fortement enchevêtré dans les trois dimensions de l'espace et présentant une capacité de relaxation viscoélastique limitée. À ce titre, le type et la fonctionnalité des comonomères présents dans la matrice montrent une influence primordiale sur le développement des contraintes [104]. Ce type particulier de réseau polymère est développé au sous-chapitre 4.2.

3.5.1.2. Charges

L'amplitude des contraintes de contraction des composites dentaires a pu être directement corrélée avec le taux de charges [76, 80, 105] : de façon logique, l'augmentation du taux de charge, qui entraîne la diminution de la quantité de matrice, est à l'origine de la diminution de la contrainte.

3.5.1.3. Interactions matrice/charges

- *Coefficient de dilatation thermique (CDT)*

Le CDT contribue également à la génération des contraintes. Il existe une disparité significative, de l'ordre de 1 à 8, entre le CDT de la matrice et celui des charges [9]. Par conséquent, des contraintes sont générées au niveau de l'interface matrice/charges lors des variations de température qui interviennent lorsque le composite s'échauffe pendant la réticulation (exothermie de prise ; énergie thermique additionnelle apportée par la lampe à photopolymériser) ou lorsqu'il subit les variations thermiques intrabuccales.

Ces contraintes thermiques se produisent principalement parce que la matrice polymère est chimiquement collée à la surface des charges *via* un agent de couplage silané. Ceci restreint les mouvements moléculaires qui, normalement, doivent se mettre en place durant le phénomène de dilatation/contraction thermique [106].

- *Silanisation des charges*

Dans le même esprit, il a été suggéré que les liaisons covalentes, qui se produisent entre les molécules de silane et la résine, ainsi que les interactions physiques se produisant à l'interface matrice/charge au cours de la réaction de polymérisation, contraignent également le libre retrait du réseau polymère au contact de ces charges.

Ceci serait à l'origine du développement de contraintes internes «en boucles/cerceaux » autour des charges [107]. Plus globalement, ces interactions sont susceptibles d'engendrer des contraintes internes dans la masse du composite en restreignant la mobilité des molécules durant la polymérisation.

3.5.2. Paramètre clinique : géométrie/configuration cavitaire

La majeure partie des contraintes serait générée par le fait que le composite soit collé aux murs cavitaires durant la réaction de polymérisation. Ces contraintes apparaissent en tant que forces de tension à l'interface, parce que le composite essaye de se rétracter par rapport à la surface collée, mais qu'il est contraint par le reste de sa masse qui se trouve également collée sur une surface opposée. Ceci a pu être mis en évidence dans une étude où des restaurations de géométrie identiques étaient collées, où non, aux tissus dentaires, *via* un système adhésif : en l'absence de collage sur les surfaces externes, l'essentiel des contraintes, issues du retrait, étaient relaxées [62].

Dans l'étude de Feilzer, De Gee et Davidson [71], il a été démontré que seule la surface libre d'un composite collé aux murs cavitaires était susceptible de relaxer les contraintes de contraction par phénomène de relaxation viscoélastique. Par conséquent, les restaurations présentant des configurations cavitaires dont les aires de contact étaient limitées, développeraient des niveaux de contraintes nettement inférieures aux restaurations fortement confinées. À partir de ces études, s'est développé le concept de facteurs de configuration cavitaire (facteur *C* : surface collée/surface libre), où *C* augmente avec les contraintes de contraction. Il est donc logique que les contraintes interfaciales soient alors réduites pour des composites polymérisés dans des cavités avec une aire de contact minimale, comme les restaurations de classe IV.

L'étude de Yoshikawa *et coll.* [108] a démontré qu'*in vitro* et pour différents composites, il existait une perte d'étanchéité interfaciale plus marquée dans des cavités présentant un facteur *C* important [108]. Parallèlement, l'étude de Choi *et coll.* [109] a en particulier pu mettre en évidence que, dans des cavités présentant un facteur *C* important, il se produisait une diminution des propriétés mécaniques des composites (module de Young ; résistance en flexion). Ceci pourrait s'expliquer par le développement de fractures cohésives, liées à une accumulation de contraintes résiduelles trop importantes au sein de la matrice du biomatériau.

3.6. STRATEGIES DE CONTROLE

Plusieurs facteurs peuvent affecter le développement de la contrainte de contraction des composites dentaires, mais les stratégies de contrôle sont généralement séparées en trois groupes :

- la formulation du matériau : quantité de charges, composition chimique, structure des monomères, interaction matrice/charges, additifs...
- la polymérisation du matériau : cinétique et méthode de réticulation.
- l'abord clinique : facteur de configuration cavitaire (facteur *C*), technique de stratification.

De nombreux travaux décrivent tous ces facteurs. Les mécanismes de polymérisation, ainsi que la génération/gestion des contraintes de contraction ont fait l'objet de nombreuses publications [110] [66] [111] [112] [113].

3.6.1. Formulation du composite

3.6.1.1. Matrice

Ce sujet étant au cœur de notre travail expérimental, nous avons choisi de l'aborder dans un chapitre spécifique (paragraphe 4).

3.6.1.2. Taux de charges

- *En poids*

Le *princeps*, logique, de chercher à diminuer les contraintes en réduisant la quantité de matrice par adjonction d'une grande quantité de charges a déjà été exploré par de nombreux auteurs.

Pour certains, c'est un moyen efficace pour réduire les contraintes [72, 76]. Pour d'autres, l'effet escompté n'est pas au rendez-vous. En effet, l'étude de Calheiros *et coll.* [114], portant sur les composites InTen-S® (Ivoclar-Vivadent) et Aelite LS® (Bisco), respectivement chargés à 81,9 et 84 % en poids, a montré que ces produits présentaient effectivement un retrait de polymérisation plus faible que celui des autres composites microhybrides universels. Mais elle a parallèlement mis en avant que ces produits basse rétraction - dénommés LS pour « Low Shrinkage » - développaient des valeurs de contraintes de contraction similaires, voir supérieures aux produits de référence. Le risque d'augmenter l'intensité des interactions matrices/charges peut expliquer ces résultats.

- *En volume*

L'augmentation du taux de charges en volume ne constituerait pas non plus la voie idéale pour réduire les contraintes. En effet, les nombreux travaux [72, 79, 84] permettant d'évaluer les contraintes développées par Solitaire® (Heraeus-Kulzer), chargé à 66% en poids mais à 90% en volume par une forte proportion de macroparticules poreuses (verre de SiO2 de 8 à 20 μm), ont permis de constater que ce composite développait, au contraire, de fortes contraintes par rapport aux produits microhybrides universels. Ici encore, il existerait un risque d'augmenter l'intensité des interactions matrices/charges. En effet, la matrice, présente ici en quantité non négligeable (33% en poids) manquerait d'espace libre durant son retrait. En entravant le réseau, cette forte quantité de charges en volume pourrait constituer une sorte de facteur *C* « interne » qui serait à l'origine des fortes contraintes développées.

- *Conclusions*

Encore une fois, les études portant sur les produits commerciaux sont contradictoires. Seul le travail de Watts *et coll.* [76], portant sur des composites expérimentaux, montre clairement que l'augmentation de charges en poids est favorable à la réduction des contraintes.

3.6.1.2. Type de charges

- *Taille*

Les microcharges, inférieures à 100 nm, sont utilisées depuis de nombreuses années dans les résines composites commercialisées en Odontologie Conservatrice sous la dénomination de « composites microchargés ». Leur présence induit une augmentation importante dans le ratio aire de surface/volume. Par conséquent, ces microcharges augmentent les possibilités d'interactions de surface avec les monomères de la matrice par l'intermédiaire de la couche de silane qui les enrobe.

- *Charges non silanisées*

On a émis l'hypothèse que la contrainte de contraction pourrait être partiellement relaxée en introduisant des microcharges de silice non traitées, ou bien traitées avec un agent de couplage silané non fonctionnel qui ne présente pas de doubles liaisons C=C. Ces deux types de charges pourraient minimiser l'interaction entre la surface de la charge et le réseau polymère en cours de formation. Une étude a confirmé cette hypothèse, en montrant, selon le type de charge incorporée, une relaxation de contrainte allant de 30 % pour des composites hybrides à 50 % pour des composites microchargés [115].

- *Sphères de polyéthylène*

Des effets similaires ont été observés lorsque 20% en poids de sphères de polyéthylène haute densité (Ø : 5-50 µm) ont été ajoutées à des composites hybrides expérimentaux [116]. La diminution de contrainte induite par ce type de charge trouverait son explication dans une légère réduction de la contraction de polymérisation, mais surtout dans une réduction significative du module de Young du composite ce qui le rendrait moins intéressant sur le plan clinique.

3.6.2. Polymérisation du composite

3.6.2.1. Cinétique

- *Type de polymérisation : chémo vs photopolymérisation*

Il a été démontré qu'un composite expérimental, présentant un taux de charges et une composition matricielle fixés, développait des contraintes de contraction plus faible lorsqu'il était chémoactivé plutôt que photoactivé. La vitesse de réaction plus faible de la chémopolymérisation expliquerait ce résultat [80]. Cette assertion a également pu être confirmée pour les composites distribués sur le marché [64, 82, 117]. De la même façon, dans un travail portant sur l'assemblage d'inlays en composite à l'aide de 3 types de résines composites de collage, Braga *et coll.* [118] ont montré que les contraintes de contraction étaient significativement plus basses pour les produits utilisés en réticulation lente (mode chémopolymérisable) par rapport aux produits utilisés en réticulation rapide (mode dual). De façon logique, l'étanchéité marginale était plus performante pour les inlays composites collés avec les résines de collage chémopolymérisables.

- *Concentration en inhibiteur*

En 2002, Braga et Ferracane [119] ont aussi pu montrer que l'inhibiteur BHT (butyl-hydroxytoluène ou 2,6-di-tert-butyl-4 méthyle phénol), en concentrations ≥ à 1% en poids, réduisait la vitesse de prise et était susceptible de diminuer la contrainte de contraction finale d'un composite expérimental. Ces fortes concentrations en inhibiteur pourraient cependant compromettre le degré de conversion (DC) et, par conséquent, les propriétés mécaniques finales du biomatériau.

- *Type de photopolymérisation*

La première étude traitant de la technique de photopolymérisation date de 1991. Uno et Asmussen [120] avaient pu démontrer qu'un ralentissement de la vitesse de polymérisation (« Soft-start Polymerization »), *via* une réduction de l'intensité lumineuse en début d'irradiation par une photopolymérisation « par étapes » ("Stepped Polymerization"), entraînait une meilleure adaptation marginale des restaurations en composite collées avec l'adhésif Gluma® (Heraeus-Kulzer), sans nuire au degré de conversion final du matériau. D'autres types de photopolymérisation séquentielles donnaient des résultats similaires [99, 121-125]. En déterminant les valeurs de contraintes de contraction, d'autres travaux ont confirmé le lien étroit entre contrainte et mode de polymérisation, tout en testant de nouvelles séquences de photopolymérisation : intensité lumineuse faible + temps d'exposition plus long *vs* intensité lumineuse forte + temps d'exposition court [81, 126], photopolymérisation exponentielle (« Ramped Polymerization ») [72, 127].

Quel que soit le temps d'exposition, la photopolymérisation séquentielle permet de diminuer les contraintes de contraction par retardement du point de gel et diminution de la vitesse de réticulation post-gel, optimisant la relaxation viscoélastique du réseau en cours de formation (meilleure réorganisation spatiale des molécules).

Pourtant, cet artifice physique ne permet pas de diminuer ces contraintes de façon drastique, la diminution des contraintes de contraction n'étant pas proportionnelle à la diminution de la vitesse de réticulation. Par conséquent, le mode de photopolymérisation séquentiel ne peut pas être considéré comme un facteur prépondérant dans le contrôle des contraintes de contraction [72]. Pour que la photopolymérisation séquentielle soit efficace, il faudrait fortement allonger la période de contraction pré-gel durant laquelle aucune contrainte ne se développe, à la façon des composites chémopolymérisables. Ces derniers présentent en effet jusqu'à 20% de contraction "sans contrainte" grâce à un point de gel retardé, en moyenne, de trois minutes après le départ de la spatulation [62].

C'est ce qui a été tenté par Lim *et coll.* [78] avec la toute dernière technique de photopolymérisation, la photopolymérisation avec délai (« Delay Polymerization »). Dans ce travail, les auteurs ont montré qu'une photopolymérisation, imposant une irradiation initiale faible (60 $mW.cm^{-2}$ durant 5s) suivie d'un délai de 2 minutes précédant une irradiation standard (330 $mW.cm^{-2}$ durant 60s), entraînait une réduction de contraintes de contraction allant de 20 à 30 % selon les produits utilisés, comparé à une exposition continue standard (330 $mW.cm^{-2}$ durant 60s). Cette diminution de contrainte est expliquée par le fait que le délai imposé de 2 minutes a permis une relaxation et une réorganisation du réseau polymère entre les deux séquences d'irradiation. Cependant, il faut garder à l'esprit que ce phénomène de relaxation a pu se produire parce que la photoactivation initiale (60 $mW.cm^{-2}$ durant 5s) a généré au composite une faible quantité d'énergie lumineuse totale [DEL (densité d'énergie lumineuse) : 580 $mJ.cm^{-2}$) entraînant un DC faible, permettant de maintenir un haut niveau de mobilité moléculaire au coeur de la matrice polymère pendant une longue période. Malheureusement, cette technique de photopolymérisation, nécessitant une séquence totale de 182 secondes entre deux incréments, n'est pas compatible avec une utilisation clinique de nos biomatériaux.

3.6.2.2. Couche amortisseur

Des réductions de contraintes de contraction ont également pu être notées *in vitro* pour des composites placés avec de multiples couches d'adhésifs [128]. Ce travail a émis l'hypothèse qu'une couche adhésive épaisse pourrait « absorber » les contraintes durant la contraction de polymérisation du composite. Ce phénomène serait susceptible de se produire grâce au faible module de Young de cette couche d'adhésif épaisse qui améliorerait sa déformation au moment de la rétraction du composite sus-jacent. Cependant, cette théorie part du principe qu'il s'établit une liaison forte entre la couche d'adhésif et le composite. Dans ce même travail, il a effectivement été démontré qu'il se produisait une amélioration de l'étanchéité lorsque ces couches d'adhésif épaisses étaient placées au niveau du rebord marginal de restaurations de classe V.

L'utilisation de composites fluides comme couche « amortisseur » a conduit à des résultats mitigés [74]. Des diminutions de contraintes ont pu être notées avec des composites à modules de Young faibles tandis qu'aucune amélioration n'a pu être enregistrée avec des composites présentant un taux de charge et un module de Young élevé. La rigidité du composite sus-jacent expliquerait sa capacité à relaxer la contrainte.

3.6.2.3. Technique de stratification

Pour limiter l'accumulation de contraintes dans les restaurations en secteur postérieur où les quantités de composite peuvent être importantes, des techniques originales de mise en place du composite par incrément dite « en remplissage oblique » pour les cavités de classe I (figure 1.27.) et dite « en 3 sites » pour les cavités de classe II (figure 1.28.) ont été développées par Lutz et coll. [129]. Ces techniques permettraient de limiter le développement de la contrainte à de petites quantités de produit.

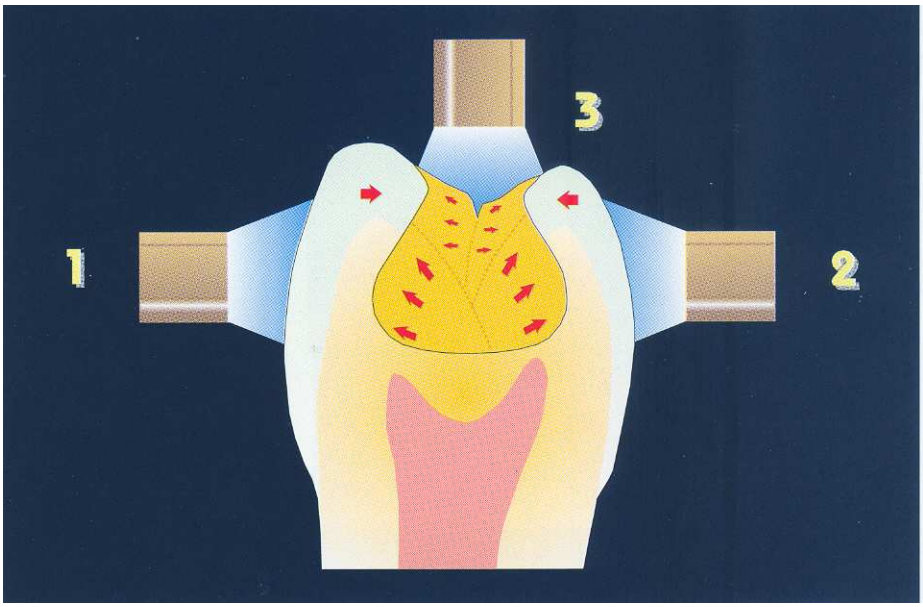


Figure 1.27. *La technique de « remplissage oblique » permet de limiter les tensions qui s'exercent sur les parois opposées des cavités de classe I, améliorant l'intégrité de l'interface collée, d'après Dietschi et Spreafico [18].*

Les techniques de stratification horizontales, plus simple, ne semblent pas être en mesure de limiter efficacement le développement des contraintes de contraction. En effet, le travail de Tantbirojn *et coll.* [97] a montré que cette technique montrait toutes ses limites dans les restaurations de classe II. A l'aide d'images par profilométrie numérisée, les auteurs ont pu mettre en évidence la déflection des cuspides sous les contraintes de contraction après des reconstructions en technique directe, stratifiées par couche horizontale de 2 mm. Lorsque l'interface est préservée, ils ont pu noter que :

- pour les restaurations de site I et II, stade 3 (taille moyenne) : les contraintes de contraction sont infimes, car il ne se produit quasiment aucun mouvement cuspidien. La restauration peut se faire sans problème avec cette technique sans remettre en cause l'étanchéité de la restauration.
- pour les restaurations de site II et MOD, stade 3 (grande taille) : les contraintes de contraction entraînent une importante déflection cuspidienne susceptible d'occasionner une perte d'étanchéité interfaciale, une fracture cuspidienne ou bien une fracture cohésive localisée du matériau.

Les auteurs concluent qu'à partir d'un certain volume de composite, il semble impossible de contrôler l'accumulation de contraintes de contraction, et ceci quel que soit le technique mise en œuvre.

3.7. CONCLUSIONS

Le nombre de variables qui interviennent dans des phénomènes de contrainte est important. Le degré de conversion, le module d'élasticité, la vitesse de prise et les conditions de collage affectent significativement l'amplitude de la contrainte de contraction lors de la réticulation. Les capacités d'étalement visqueux et la relaxation de contrainte doivent également être pris en considération. Ils correspondent à la nature viscoélastique du composite en cours de polymérisation.

La diminution de la vitesse de réticulation pourrait constituer une voie intéressante, permettant de contrôler les contraintes. Malheureusement, cette option se trouve fortement limitée par les impératifs de manipulation et les temps de mise en œuvre clinique. Par conséquent, la nécessité de contrôler autrement la force de contraction de polymérisation du composite devient alors un objectif majeur. Comme le rappelle le Professeur Paul LAMBRECHTS : « Aujourd'hui, le contrôle de la contraction volumique et des contraintes de contraction des résines composites appartient aux progrès en matière de chimie de la matrice et des interactions matrice/charges » (Collège National des Enseignants en Odontologie Conservatrice 2006).

4. MATRICES DES COMPOSITES DENTAIRES

4.1. INTRODUCTION

A l'opposé des composites utilisés dans l'industrie, les composites dentaires présentent deux caractéristiques spécifiques :

- ils contiennent une quantité importante de résine organique dans leur structure. Le degré de conversion de cette matrice ne dépasse pas 65 %, ce qui signifie que plus du tiers des doubles liaisons C=C ne sont pas converties et restent emprisonnées dans le réseau sous forme de monomères libres ou de doubles liaisons pendantes.
- ils doivent être polymérisés *in situ* en moins d'une minute.

Dans ces conditions, on comprend la place prépondérante qu'occupent ces matrices dans la problématique du retrait et des contraintes développées par ces produits.

Dans notre approche expérimentale, il convient donc de focaliser notre étude sur ces matrices organiques qui occupent une place prépondérante dans la composition de ces biomatériaux. Nous orienterons donc ce chapitre sur l'état des connaissances de ces matrices, ce qui nous permettra ensuite de développer une méthodologie de recherche.

4.2. MATRICES TRADITIONNELLES

4.2.1. Généralités

Les monomères habituellement utilisés dans les composites dentaires sont tous de type R-diméthacrylate, où R représente un radical variable selon la molécule utilisée. Les groupements fonctionnels méthacryliques permettent la transformation de ces monomères en polymères. Les monomères les plus fréquemment utilisés comme bases sont le Bis-GMA, les Bis-EMA/MA/PMA qui constituent des évolutions récentes du Bis-GMA, et l'UEDMA. Ces monomères de base, très visqueux, sont généralement dilués par des contrôleurs de viscosité comme le TEGDMA ou l'EGDMA.

En faisant varier les concentrations de monomères et en choisissant un type de charges adéquat, il est possible d'obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques différentes et, ainsi, d'étendre le champ d'application des résines composites.

4.2.2. Composition

4.2.2.1. Monomères de base

- Bis-GMA

- *Généralités*

Le 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacrylyloxypropoxy)phényl]propane, ou Bis-GMA (figure 1.29), a été synthétisé par Bowen en 1956 [1] suite aux échecs rencontrés avec les résines époxy. C'est le monomère le plus répandu de nos jours, car il est présent dans plus de 80 % des formulations des composites présents sur le marché. Les fortes interactions intermoléculaires qu'il développe font parfois écrire qu'il s'agit d'un oligomère [12], mais en réalité, il s'agit bien d'un monomère.

Le premier des matériaux utilisés comme liant résineux dans les composites résulte des travaux de Bowen [1] qui a développé un type particulier de molécule, connu sous le nom de résine de Bowen ou Bis-GMA (figure 1.2.). C'est le produit de réaction du bisphénol A avec un méthacrylate

modifié, le méthacrylate de glycidyl. Ces deux groupes méthacrylates vont permettre non seulement l'allongement de la chaîne dans les deux sens mais également la possibilité de former un polymère réticulé. Ce monomère présente une masse molaire élevée (512 $g.mol^{-1}$) par rapport au méthacrylate de méthyle (100 $g.mol^{-1}$) ce qui limite la contraction volumique. En effet, le nombre de molécules par unité de volume est inversement proportionnel à la masse molaire. La rétraction de prise étant liée au rapprochement interatomique au cours de la réaction de polymérisation, celle-ci sera moins importante si le nombre de liaisons créées pendant le processus de polymérisation diminue. Par conséquent, la rétraction de prise est moins importante avec un monomère de masse molaire élevée. La rétraction de polymérisation du Bis-GMA est de l'ordre de 3 à 5 %, alors que la rétraction du méthacrylate de méthyle est de l'ordre de 21 %. En revanche, une haute masse molaire entraîne un inconvénient : la viscosité augmentant avec celui-ci, le Bis-GMA se présente sous forme d'un liquide particulièrement visqueux (≈ 1.200 Pa.s).

De nombreux essais ont été effectués pour essayer d'améliorer ce produit, souvent dans des directions contradictoires. Certains ont tenté d'obtenir des matériaux hydrophobes (Bis-MA, Bis-EMA, Bis-PMA) dont la faible mouillabilité vis-à-vis de l'eau ou de la salive permettrait de minimiser la percolation marginale et de préserver les propriétés mécaniques du composite placé de manière prolongée dans la salive. D'autres travaux de recherche ont au contraire mis au point des monomères hydrophiles afin de rendre le matériau compatible avec l'humidité dentinaire.

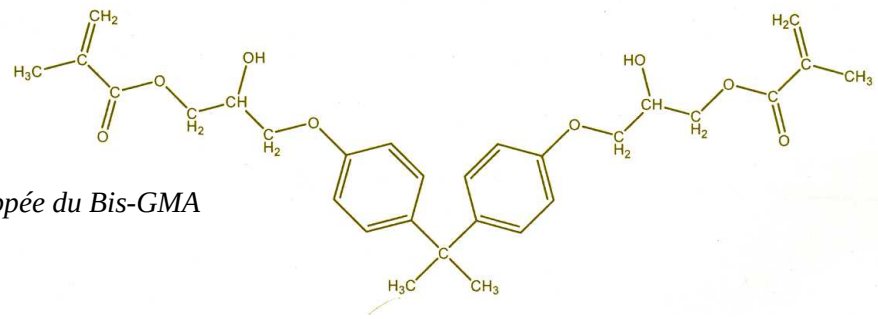


Figure 1.29. *Formule développée du Bis-GMA*

- *Synthèse*

Le Bis-GMA est obtenu, soit à partir du bisphénol A et du méthacrylate de glycidyl, soit à partir de l'acide méthacrylique et de l'éther du diglycidyl du bisphénol A [130], selon les réactions suivantes (figure 1.30) :

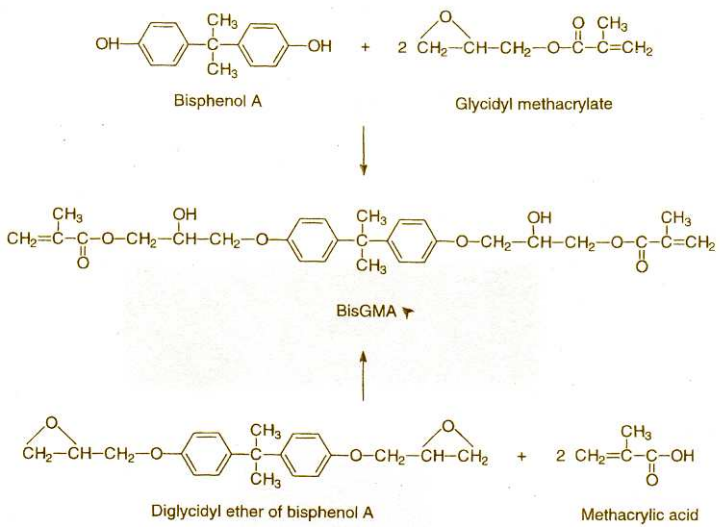


Figure 1.30. *Synthèse du Bis-GMA selon deux réactions chimiques*

- *Structure*

Concernant la structure chimique du Bis-GMA, on remarque les particularités suivantes :
- 2 cycles aromatiques volumineux en partie centrale, faisant obstacle à la rotation de la molécule au niveau des simples liaisons du carbone central et conférant résistance et rigidité à la molécule [8].
- 2 radicaux hydroxyles, à l'origine de liaisons hydrogènes (liaisons faibles), conférant une viscosité élevée au monomère (1.200 Pa.s à 20 °C) [131] du fait de la restriction de la mobilité intermoléculaire. Cependant, ces radicaux favorisent l'absorption d'eau.
- 2 radicaux méthacryliques, aux extrémités de la molécule, porteurs des doubles liaisons C=C du groupe vinyle, permettant la polymérisation du système.

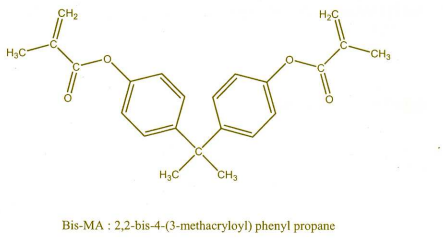
- *Caractéristiques*

Bis-GMA est un monomère difonctionnel volumineux, présentant une masse molaire (512,6 $g.mol^{-1}$) et une densité (1,161 $g.cm^{-3}$) élevées. Faiblement volatile, il présente une contraction volumique limitée (5,3%) [132], si on la compare au PMMA (25%) [133]. La faible mobilité moléculaire de Bis-GMA entraîne un degré de conversion limité (39%) [134], c'est la raison pour laquelle ses propriétés mécaniques sont insignifiantes. Cependant, son durcissement est rapide et, une fois dilué, il présente une capacité à produire des résines dures, résistantes et rigides [8].

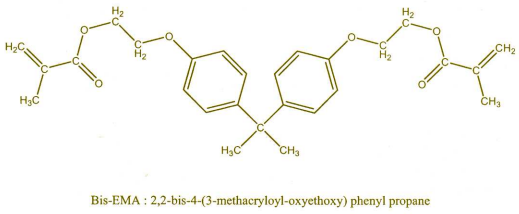
Il est important que les indices de réfraction des matrices puissent être calqués sur ceux des charges, ceci pour des raisons esthétiques, mais également pour des raisons de profondeur de polymérisation. Les charges radio-opaques typiques, comme celles contenant du baryum (Ba), du strontium (Sr) et du zirconium (Zr), possèdent des indices de réfraction moyens (η_D = 1,55). Il est remarquable de constater que les monomères les plus communément utilisés dans la synthèse des matrices des composites dentaires ont souvent un indice de réfraction différent, légèrement plus bas que ceux des charges [26, 27]. Le Bis-GMA (η_D = 1,5497) [106] semble être un des monomères les plus appropriés dans l'utilisation des composites dentaires.

- Résines de Bowen modifiées

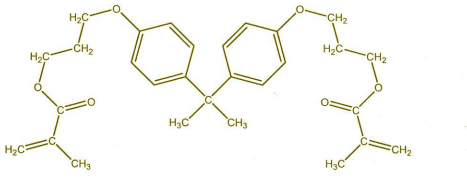
Les résines de Bowen modifiées ont été élaborées pour constituer une alternative aux inconvénients du Bis-GMA. Il s'agit des monomères Bis-EMA, Bis-MA et Bis-PMA (figures 1.31). Sur le plan de leur structure chimique, les résines de Bowen modifiées sont caractérisées par l'absence de groupes hydroxyles (OH), ce qui a pour conséquence de diminuer leurs viscosités et de réduire l'absorption d'eau [9].



Bis-MA : 2,2-bis-4-(3-methacryloyl) phenyl propane



Bis-EMA : 2,2-bis-4-(3-methacryloyl-oxyethoxy) phenyl propane



Bis-PMA : 2,2-bis-4-(3-methacryl-oxypropoxy) phenyl propane

Figures 1.31. *Formules développées de bis-EMA, bis-MA et bis-PMA.*

- *UEDMA*

- *Généralités*

Le 1,6-bis[methacrylyloxy-2-ethoxycarbonylamino]-2,4,4-trimethylhexane, ou UEDMA (= UDMA) est un diméthacrylate aliphatique (figure 1.32). Il a été synthétisé en 1974 par Foster J. et Walker R.J. [135].

Son principal avantage sur le Bis-GMA est une plus faible viscosité, permettant l'incorporation d'un plus grand pourcentage de charges sans ajouter de diluant de faible masse molaire. Ses principaux défauts sont une rétraction de prise plus élevée (5 à 9 %) que le Bis-GMA ainsi qu'une certaine fragilité. Certains produits commerciaux contiennent l'UEDMA comme seul monomère, tandis que d'autres le combinent au Bis-GMA.

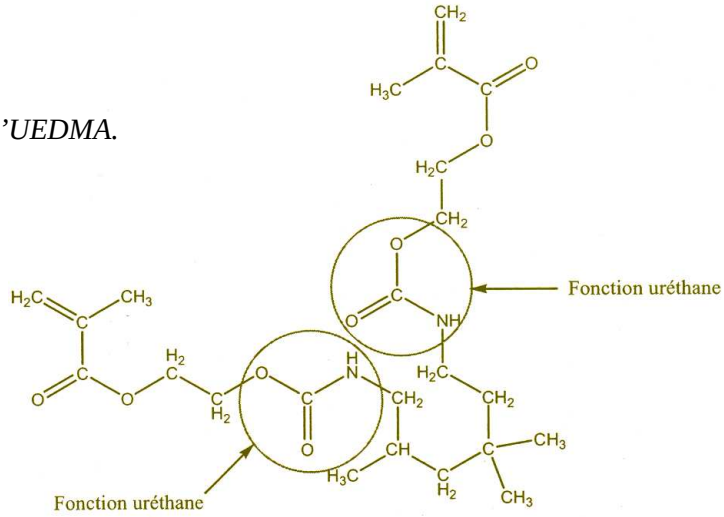


Figure 1.32. *Formule développée de l'UEDMA.*

L'UEDMA a été utilisé dans le premier composite photopolymérisable commercialisé, le Fotofil® (Johnson & Johnson). Puis, il a connu un essor à la fin des années 80, utilisé soit seul, soit combiné à d'autres monomères comme le Bis-GMA ou le TEGDMA [136, 137]. Aujourd'hui, c'est un monomère communément utilisé dans la matrice de nombreux composites de restauration [138].

- *Synthèse*

L'UEDMA est obtenu à partir du 2,4,4-triméthylhexaméthylène di-isocyanate et de 2-hydroxyéthyl méthacrylate selon la réaction suivante (figure 1.33) :

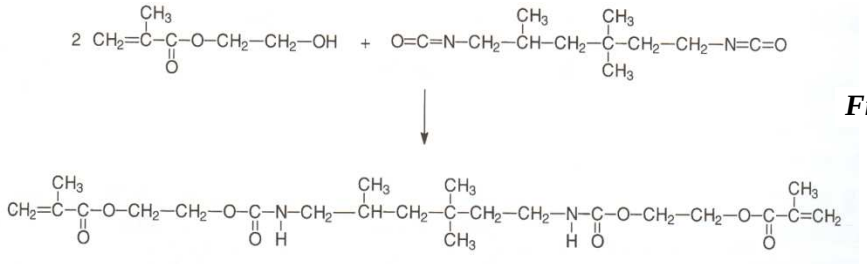


Figure 1.33. *Synthèse de l'UEDMA.*

- *Structure*

Concernant la structure chimique d'UEDMA, on remarque les particularités suivantes :
- 2 groupes uréthane de part et d'autres de la chaîne aliphatique.
- L'UEDMA est dépourvu de groupes hydroxyles, c'est la raison pour laquelle il présente une viscosité nettement plus faible que Bis-GMA (23,1 Pa.s à 20 °C) [131].
- 2 radicaux méthacryliques, aux extrémités de la molécule, porteurs des doubles liaisons C=C du groupe vinyle, permettant la polymérisation du système.

- *Caractéristiques*

La flexibilité des groupes uréthane de l'UEDMA permet d'augmenter les propriétés mécaniques de l'homo ou du copolymère correspondant [139]. Sa viscosité, 55 fois plus faible que celle de Bis-GMA, permet une meilleure conversion des doubles liaisons C=C des groupes méthacrylates. Par conséquent, l'UEDMA présente une meilleure biocompatibilité que le Bis-GMA, car moins de groupes méthacrylates sont oxydés en formaldéhyde ou en acide méthacrylique.

Cependant, en raison d'une incompatibilité relative entre son indice de réfraction (η_D = 1,48) et celui des charges (n_D = 1,55), la profondeur de polymérisation est inférieure dans certains composites à base d'UEDMA [140].

4.2.2.2. Diluants (contrôleurs de viscosité)

- Généralités

Cette dilution a pour but :
- d'obtenir une viscosité matricielle appropriée à l'incorporation de charges dans le mélange comonomères, ceci pour augmenter les propriétés physico-chimiques du produit final, une fois polymérisé.
- de réguler la viscosité de la matrice chargée, afin d'optimiser ses propriétés de manipulation qui doivent être adaptés à l'usage clinique.
- de corriger les faiblesses des monomères de base et, ainsi, d'améliorer les propriétés physico-chimiques de la matrice.

Il s'agit généralement de monomères acryliques comme le méthacrylate de méthyle (MMA), l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA), le diéthylène glycol diméthacrylate (DEGMA) ou le triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA). Grâce à leur stéréochimie favorable, leurs chaînes longues et flexibles, les oligoéthylèneglycols montrent un DC relativement haut. Les contrôleurs de viscosité les plus usités sont EGDMA (figure 1.34) et TEGDMA. Cependant, les études sur la formation des homopolymères à partir de monomères diméthacrylates – des mono jusqu'aux tétraéthylèneglycols - ont montré que la réactivité des monomères augmente avec la longueur de la chaîne aliphatique, c'est-à-dire avec la distance qui sépare les groupes méthacrylates. C'est la raison pour laquelle TEGDMA, plus réactif, est plus utilisé que l'EGDMA.

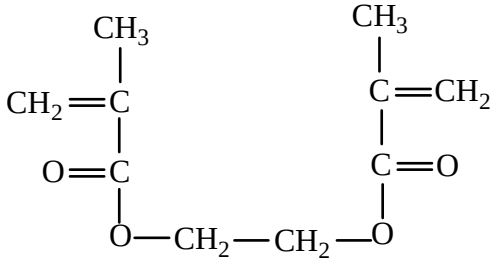


Figure 1.34. *Formule développée de l'EGDMA.*

- TEGDMA

À température ambiante (20 °C), la viscosité du TEGDMA est de 10^{-2} Pa.s (viscosité de l'eau : 10^{-3} Pa.s). Sa rigidité est inférieure à celle de Bis-GMA en raison de l'absence de cycles aromatiques, mais sa réactivité et sa mobilité moléculaire permettent d'augmenter l'ensemble des propriétés physico-chimiques des copolymères qu'il initie. Cependant, le TEGDMA (figure 1.35) est un éther (chaîne de forme R-O-R) non cyclique à chaîne carbonée courte qui présente une très grande solubilité dans l'eau. En effet, même si il n'y a pas de liaison hydrogène possible entre deux molécules de TEGDMA, elle peut exister entre l'oxygène du monomère et les atomes d'hydrogène de l'eau. Par conséquent, le TEGDMA montre une absorption hydrique plus importante par rapport au Bis-GMA où à l'UEDMA.

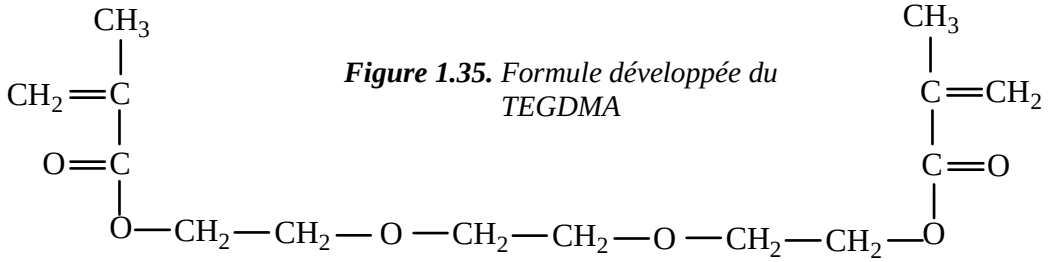


Figure 1.35. *Formule développée du TEGDMA*

4.2.2.3. Systèmes comonomères

La plupart des systèmes comonomères présents dans les composites distribués sur le marché sont généralement constitués de mélanges binaires Bis-GMA/TEGDMA, UEDMA/TEGDMA ou trimères Bis-GMA/UEDMA/TEGDMA.

Grâce à leur stéréochimie favorable, leurs chaînes longues et leurs flexibilités, les oligoéthylèneglycols montrent un DC nettement plus haut que celui du Bis-GMA dont le squelette est plus rigide. Par conséquent, le DC des copolymères Bis-GMA/TEGDMA a montré une diminution avec l'augmentation de la quantité de Bis-GMA [141]. Cependant, en dépit de la diminution du DC, l'augmentation de la quantité en Bis-GMA n'engendre pas de réduction significative de la résistance en flexion ou de la dureté. La corrélation non linéaire DC/dureté s'expliquerait par le fait que le TEGDMA soit remplacé par le Bis-GMA, plus rigide, au sein du réseau. La flexibilité de la molécule du TEGDMA est liée à ses deux liaisons éther-oxydes qui…

4.2.3. Polymérisation

La polymérisation est un phénomène chimique entraînant la conversion de molécules de monomères en polymères. Avant de décrire le processus de prise de la matrice des composites dentaires, il est nécessaire de replacer son mécanisme de réticulation dans la classification générale des phénomènes de polymérisation (*cf.* annexe A).

4.2.4. Phénomène de réticulation

Les schémas de réaction présentés en annexe A (paragraphe A.1) représentent la polymérisation d'un monomère monofonctionnel dans la terminologie conventionnelle en chimie organique. Cette réaction produit un polymère linéaire. Cependant, les monomères utilisés dans les résines composites dentaires sont des monomères plurifonctionnels qui entraînent un phénomène de réticulation qu'il est donc nécessaire de détailler en annexe B.

4.2.5. Propriétés physico-chimiques

4.2.5.1. Stabilité dimensionnelle

La contraction volumique existe aussi pour les polymères linéaires. Cependant, elle est beaucoup plus marquée dans le cas de la réticulation et se produit pour un taux de conversion plus faible. Par exemple, cet effet de volume est significatif à partir de 10 % de conversion pour les systèmes à base de TEGDMA [11].

Les systèmes résineux se rétractent principalement à cause de la formation d'un réseau de chaînes macromoléculaires à partir d'espèces de monomères individuelles qui implique la conversion de distances intermoléculaires de 0,3 à 0,4 nm en liaisons covalentes dont les distances sont de 0,15 nm. L'amplitude de la rétraction de polymérisation va dépendre :

* de la masse molaire.
* de la fonctionnalité des monomères.

De cette façon, si on compare des monomères de même masse molaire, la rétraction de polymérisation augmentera si la fonctionnalité augmente. Si on compare maintenant des monomères de même fonctionnalité, la rétraction de polymérisation va augmenter lorsque la masse molaire diminue. En conséquence, la dilution du Bis-GMA entraine une augmentation de la rétraction de polymérisation.

4.2.5.2. Degré de conversion

Le degré de conversion (DC) a été évalué entre 45 et 75% [125, 134, 141-146]. Il est lié au type de polymérisation radicalaire mais surtout à la fonctionnalité des monomères qui entraînent la mise en place d'un réseau 3D réticulé qui empêche la validation complète de l'étape de terminaison. Sur l'ensemble des liaisons méthacrylates qui n'ont pas été transformées, 10% appartiennent à des monomères libres susceptibles de diffuser à travers la matrice puis dans l'organisme et 90% appartiennent à des monomères qui n'ont réagi que par une extrémité. Ces derniers agissent comme plastifiants [140]. Ce degré de conversion limité est à l'origine des problèmes de biocompatibilité des résines composites (*cf.* paragraphe 1.5).

4.2.6. Limites des matrices traditionnelles

Sur le plan clinique, les limites des matrices diméthacrylate peuvent être transposées aux problèmes inhérents à l'instabilité dimensionnelle des résines composites (*cf.* paragraphe 3.4.1). Leur structure, leur degré de conversion incomplet et leur dégradation en milieu buccal entraîne une libération de monomères et une certaine forme de toxicité. Les monomères résiduels présents dans la salive peuvent être véhiculés dans l'organisme de deux façons :

- par ingestion lors de la déglutition de la salive jusqu'à leur passage dans l'intestin.
- par inhalation des vapeurs de monomères qui pénètrent les tissus pulmonaires.

Sur le plan du biomatériau, les limites des matrices traditionnelles sont liées à des microfractures dues aux contraintes occlusales, des craquelures dues aux phénomènes de contraction/dilatation thermique et aux pertes de liaisons matrices/charges par hydrolyse des liaisons siloxanes (*cf.* paragraphe 1.3.4.2).

Enfin, les polymères classiquement utilisés dans les résines composites subissent des phénomènes de dégradation/stabilisation au cours du temps [147]. La dégradation de la matrice est un processus irréversible reflétant la détérioration des propriétés physiques et mécaniques du matériau. Elle est provoquée par des facteurs externes tels que la lumière, la chaleur et les contraintes mécaniques. La stabilisation est la protection des matériaux polymères contre les mécanismes de dégradation.

La figure 1.36 illustre les différentes étapes du processus de dégradation/stabilisation des matrices diméthacrylate. Les polymères (RH) peuvent réagir avec une molécule d'oxygène dans un processus de dégradation appelé auto-oxydation entraînant une décoloration et une perte des propriétés physiques du matériau. Ce processus peut être initié par la chaleur, des irradiations d'énergie élevée (ultraviolets), des résidus de catalyse, des contraintes mécaniques ou bien par des réactions avec d'autres impuretés. Des radicaux libres ($R^{\bullet}$) sont alors générés. Ils réagissent rapidement avec l'oxygène pour former des radicaux peroxydes (ROO). Ces derniers peuvent ultérieurement réagir avec les chaînes du polymère (RH) entraînant la formation d'hydroperoxydes (ROOH). Sous l'effet de la chaleur ou de la lumière, ces hydroperoxydes se décomposent en fabriquant des radicaux qui peuvent de nouveau initier le processus de dégradation. Les antioxydants interrompent le processus de dégradation de plusieurs façons selon leur structure, stabilisant ainsi le polymère.

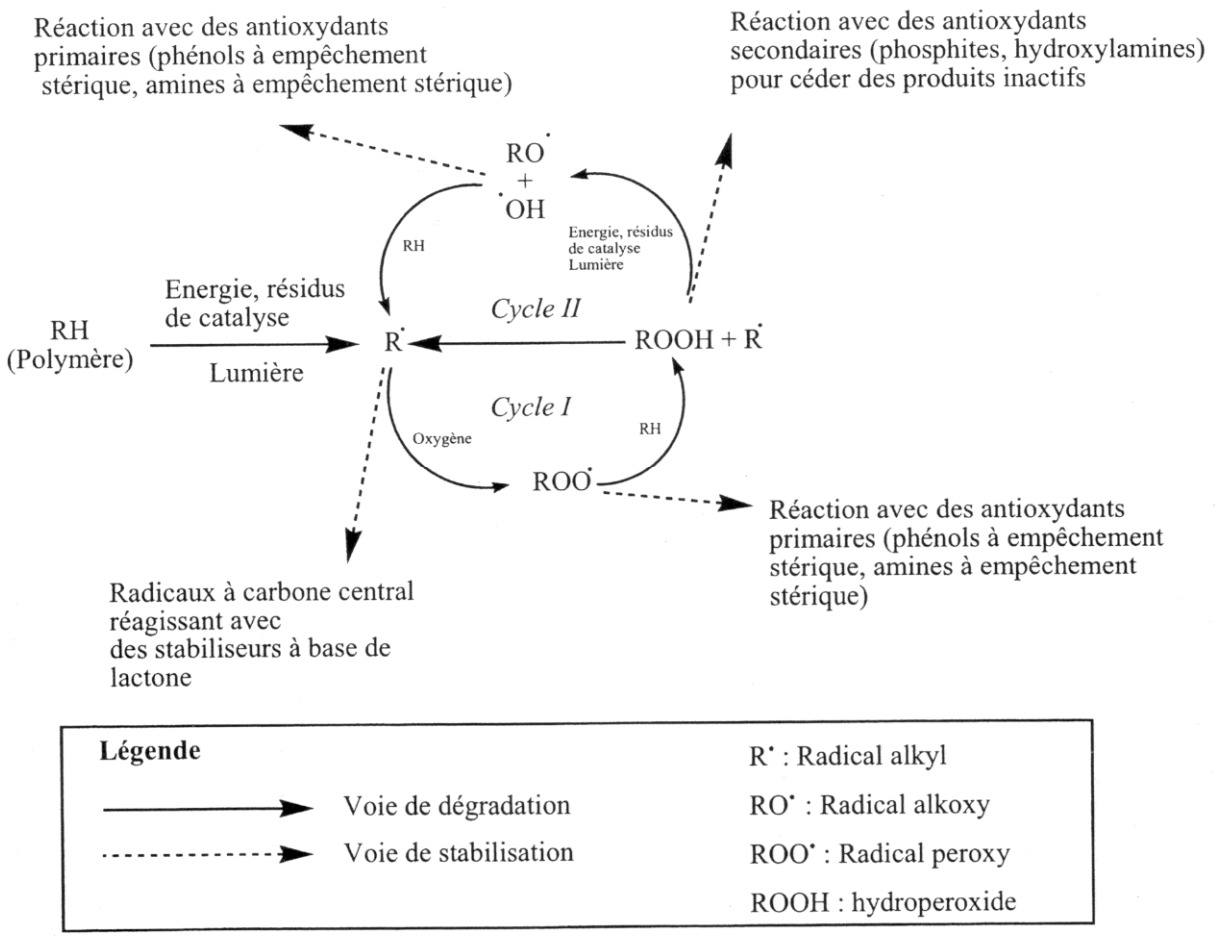


Figure 1.36. *Différentes voies de dégradation/stabilisation des polymères diméthacrylates*

4.3. NOUVELLES MATRICES BASSE RETRACTION

De nouvelles matrices ont été élaborées pour pallier à tous ces inconvénients. Nous ne présenterons ici que les matrices permettant une amélioration retrait et des contraintes de contraction. Les matrices à base de siloranes - les seules commercialisées *via* la résine composite Filtek Silorane® (3M-ESPE) - seront détaillées dans ce chapitre.

4.3.1 Monomères non réducteurs

Les monomères non réducteurs regroupent les monomères dont la polymérisation entraîne une contraction de prise nulle ou faible :

- Monomères polymérisant par ouverture de cycles (spiro-orthocarbonates ou SOC ; éther cyclique ; acétal cyclique et sulfide allyl ; vinylcyclopropane).
- Monomères polymérisant par cyclopolymérisation.
- Dendrimères et monomères cristallins-liquides.

4.3.2 Analogues et substituts du Bis-GMA (*cf.* paragraphe 4.2.2)

4.3.3 Siloranes

Les siloranes sont des monomères formés par la combinaison chimique des siloxanes et des oxiranes (figure 1.37). Plusieurs propriétés intéressantes sont obtenues par cette combinaison. D'une part, les siloxanes sont de nature hydrophobe par la présence de liaisons Si-O-Si. En réduisant l'absorption d'eau, ils augmentent la résistance et la stabilité du composite à long terme dans la cavité buccale. De plus, ce biomatériau hydrophobe est moins sensible aux colorations exogènes. D'autre part, les portions cycloaliphatiques des molécules d'oxiranes permettent une polymérisation de type cationique, permettant d'obtenir de faibles valeurs de retrait et de contraintes de polymérisation. In vitro, les siloranes sont stables en milieu aqueux [148].

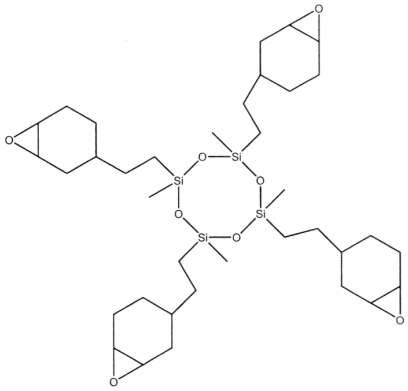


Figure 1.37. *Monomère de silorane*

Avec ce type de matrice, les résines composites présenteraient une contraction volumique inférieure à 1 % et des contraintes deux fois moindres que celle rencontrée avec les résines composites traditionnelles [113, 149]. Commercialisée en décembre 2007, la résine composite à base de siloranes Filtek Silorane® (3M-ESPE) présenterait des propriétés mécaniques comparables à celles des composites traditionnels [150]. Elle n'est pas d'usage « universel » car elle doit être utilisée avec l'adhésif de même nature et ne peut être combinée aux résines composites traditionnelles. Elle est en cours d'évaluations cliniques.

5. METHODOLOGIE DE RECHERCHE

La plupart des travaux de recherche n'ont pu trouver de solution réellement efficace pour lutter contre le phénomène des contraintes de contraction des résines composites dentaires :

- les dernières générations d'adhésifs présentent des protocoles encore complexes, particulièrement sensibles au facteur opérateur.
- les techniques de photopolymérisation progressives (« soft-start polymerization »), retardant le point de gel et diminuant la vitesse de réticulation post-gel, n'ont pu exprimer leur potentiel dans la recherche d'une relaxation viscoélastique efficace du réseau en formation. Les techniques de photopolymérisation avec délai (« pulse delay method ») sont efficaces pour diminuer les contraintes, mais elles ne sont pas compatibles avec les temps cliniques impartis au praticien.
- le facteur *C* (facteur de configuration cavitaire) est difficilement contrôlable en clinique. Il est systématiquement défavorable pour les restaurations postérieures en technique directe.
- la mise au point de composites récents, présentant une contraction volumique faible (« low shrinkage »), n'a pas encore produit les résultats escomptés en matière de réduction des contraintes.
- L'augmentation du taux de charges, quel que soit le type de produit, serait à l'origine d'une diminution de la contraction volumique des biomatériaux, mais serait susceptible de faire augmenter les contraintes de contraction par majoration du facteur *C* interne

La revue de littérature met surtout au grand jour la difficulté, voir l'impossibilité, de déterminer le niveau d'influence des nombreux facteurs susceptibles de réguler le développement des contraintes de contraction des résines composites. La seule certitude est que ces contraintes de contraction sont générées par la phase matricielle. C'est la raison pour laquelle le Professeur LAMBRECHTS de conclure aux dernières journées du CNEOC 2006 : « les progrès, en matière de développement de nouvelles matrices, constituent la voie principale dans la recherche d'une étanchéité optimale des résines composites ».

5.1. OBJECTIFS

Le but de ce travail est d'isoler la problématique des contraintes de contraction des résines composites dentaires en orientant exclusivement l'analyse sur la matrice. En élaborant des prototypes de composition connue et après caractérisation de certaines de leurs propriétés physico-chimiques, nous pourrons dégager une meilleure compréhension de la phénoménologie de la relaxation viscoélastique qui légifère la dissipation des contraintes de contractions.

Enfin, nous chercherons à ouvrir des perspectives nous permettant de nous projeter dans l'élaboration de produits plus stables.

5.2. HYPOTHESES DE TRAVAIL

L'objectif est de limiter ce travail à l'étude de matrices élaborées à partir de monomères déjà connus pour leurs propriétés physico-chimiques : Bis-GMA, UEDMA et TEGDMA. Dans un esprit de « déformulation » poussé de la phase organique, la seule variable contrôlée sera constituée par le type de base, Bis-GMA ou UEDMA, diluée par un contrôleur de viscosité, le TEGDMA. Dans cet esprit, nous poserons l'hypothèse que les monomères employés sont chimiquement purs.

Le comportement rhéologique de ces matrices doit être compatible avec une capacité d'intégration de charges suffisante, autorisant la synthèse d'une gamme de produits allant des composites fluides aux composites condensables.

Nous avons donc choisi de limiter notre étude à 4 matrices expérimentales constituées de mélanges de comonomères de nature différente mais de viscosité identique. Ces matrices seront élaborées puis caractérisées sur le plan physico-chimique. Par ailleurs, nous avons utilisé les monomères purs comme références en utilisant les mêmes méthodologies expérimentales.

Dans le but de répondre aux objectifs de ce travail et dans un esprit de synthèse lors de nos investigations, nous chercherons à structurer notre raisonnement par la vérification de plusieurs assertions :

- 1 : les systèmes monomères qui présentent une faible viscosité établissent un degré de conversion supérieur aux systèmes monomères présentant une forte viscosité. Parallèlement, les travaux de Braga *et coll.* [119] ainsi que ceux de Calheiros *et coll.* [75] ont montré qu'il existe un rapport exponentiel DC/contraintes de contraction. Nous chercherons donc à démontrer que les matrices les plus fluides développent les contraintes de contraction les plus fortes.
- 2 : La structure chimique radicalement différente des monomères de base Bis-GMA et UEDMA devrait être à l'origine d'une édification de réseaux matriciels tridimensionnels également très différents. Il est par conséquent vraisemblable que ces réseaux développent des contraintes de contraction d'amplitude différente. Par une étude approfondie de leur mobilité moléculaire et leurs propriétés viscoélastiques, nous chercherons à comprendre l'incidence de la conformation structurelle d'un monomère sur le développement des contraintes de contraction.
- 3 : la littérature relate de fortes contradictions en ce qui concerne la corrélation retrait/contrainte des composites industriels. Certaines équipes rapportent une corrélation négative [32, 151] d'autres positives [72, 74, 75]. Notre travail devrait permettre d'éluder certaines interrogations à ce sujet.

Ces trois points seront examinés tout au long du travail de caractérisation des produits.

5.3. PLAN DE RECHERCHE

Dans une première phase d'élaboration, nos avons sélectionné 3 monomères purs, Bis-GMA, UEDMA et TEGDMA, sur lesquels nous avons mené des investigations concernant leur degré de pureté. Par la suite, nous avons élaboré, par centrifugation, 2 matrices expérimentales de comonomères à base de Bis-GMA et 2 matrices expérimentales de comonomères à base d'UEDMA de viscosité identique à celles des matrices Bis-GMA. La similitude du comportement rhéologique des produits permettant la comparaison de l'influence des bases sur les propriétés physico-chimiques des matrices. Enfin, nous avons photoactivé ces produits grâce à un complexe photoamorçeur/agent réducteur.

Dans une étape de caractérisation, nous avons mené des investigations concernant la mobilité moléculaire et la viscoélasticité des matrices en cherchant à vérifier, ou non, leur similitude pour les produits de viscosité identique. Nous avons ensuite déterminé les niveaux de contraintes de contraction de réticulation des produits, afin de pouvoir les corréler aux résultats précédents. Dans un seconde étape, nous avons cherché à vérifier si les hypothèses les plus souvent rencontrées dans la littérature concernant la corrélation degré de conversion/contraction volumique/contrainte de contraction peuvent être rapportées à la phase matricielle.

Après une synthèse des résultats et dans un dernier chapitre, nous chercherons à donner des explications au phénomène du développement des contraintes de contraction des deux bases concernées puis nous nous attacherons à élaborer des pistes pour diminuer ces contraintes.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II
Techniques Expérimentales

INTRODUCTION **57**

1. PRODUITS UTILISES **57**
1.1. MONOMERES 57
1.2. AMORCEURS PHOTOCHIMIQUES 57
1.2.1. Photoamorçeur 57
1.2.2. Agent réducteur (coamorceur) 58
1.2.3. Mélange du complexe photoamorçeur/agent réducteur 58

2. COMPOSITION ET ELABORATION DES MELANGES **60**
2.1. CONDITIONS OPERATOIRES 60
2.2. DOSAGES 60
2.3. COMPOSITION 60
2.3.1. Bases Bis-GMA 60
2.3.2. Bases UEDMA 60
2.4. REALISATION DES MELANGES 60
2.4.1. Dispositif 60
2.4.2. Protocole 61
2.5. PHOTOACTIVATION DES MATRICES 62

3. PHOTOPOLYMERISATION **62**
3.1. UNITE DE PHOTOPOLYMERISATION 62
3.2. MECANISMES D'AMORÇAGES PHOTOCHIMIQUES 63

4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION **64**
4.1. SPECTROSCOPIE RMN 64
4.1.1. Objectifs 64
4.1.2. Appareillage 64
4.1.3. Protocole expérimental 64
4.2. VISCOSITE 64
4.2.1. Principe de la méthode 64
4.2.2. Appareillage 64
4.2.3. Protocole expérimental 65
4.2.3.1. Montage 65
4.2.3.2. Caractéristiques de l'essai 65
4.3. CONTRAINTES DE CONTRACTION 66
4.3.1. Principe de la méthode 66
4.3.2. Protocole expérimental 67
4.3.2.1. Porte-échantillons 68
4.3.2.2. Remplissage des porte-échantillons 69
4.3.2.3. Sonde d'enregistrement 69
4.3.2.4. Machine d'essais mécaniques 69
4.3.2.5. Facteur de configuration (facteur *C*) 69
4.3.2.6. Système feed-back 70
4.3.2.7. Photoréticulation 70
4.3.2.8. Programme d'essai 70

4.4. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENCIELLE (AED) 72
4.4.1. Principe de la méthode 72
4.4.2. Appareillage 72
4.4.3. Protocole expérimental 74
4.4.3.1. Préparation des échantillons 74
4.4.3.2. Programme d'essai 74
4.5. ANALYSE THERMOMECANIQUE DYNAMIQUE (DMTA) 75
4.5.1. Généralités 75
4.5.2. Principe de la méthode 75
4.5.3. Appareillage 78
4.5.4. Protocole expérimental 79
4.5.4.1. Préparation des échantillons 79
4.5.4.2. Configuration du montage 80
4.5.4.3. Programme d'essai 80
4.6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IRTF) 81
4.6.1. Principe de la méthode 81
4.6.2. Appareillage 81
4.6.3. Protocole expérimental 81
4.6.3.1. Préparation des échantillons 81
4.6.3.2. Programme d'essai 82
4.7. SUIVI RHEOLOGIQUE DE LA RETICULATION PAR SPECTROSCOPIE MECANIQUE 83
4.7.1. Généralités 83
4.7.2. Principe de la méthode 83
4.7.2.1. Déformation 83
4.7.2.2. Contrainte 84
4.7.2.3. Lois de HOOKE et de NEWTON 84
4.7.2.4. Viscoélasticité 85
4.7.3. Appareillage 86
4.7.3.1. Rhéomètre 86
4.7.3.2. Photoréticulation 86
4.7.4. Protocole expérimental 86
4.7.4.1. Montage 86
4.7.4.2. Domaine de linéarité du matériau 87
4.7.4.3. Caractéristiques de l'essai 87
4.8. CONTRACTION DE RETICULATION 87
4.8.1. Généralités 87
4.8.2. Principe de la méthode 88
4.8.3. Porte-échantillon 89
4.8.4. Caractéristiques de l'essai 89

5. ANALYSE STATISTIQUE 90

INTRODUCTION

Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans une première partie, les principales caractéristiques des produits utilisés sont présentées. La deuxième partie est consacrée à la description des équipements permettant l'élaboration et l'analyse des matrices. Enfin, dans une dernière partie, nous présenterons les différentes techniques expérimentales permettant la caractérisation des produits réticulés.

1. PRODUITS UTILISES

Nous avons utilisé des monomères, des photoactivateurs et des photoamorçeurs. Il est à noter que ces produits ont été utilisés tels quels, sans aucune purification préalable. Leurs formules et caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans le tableau 2.1. Leurs fiches de sécurité sont présentées dans l'annexe C.

1.1. MONOMERES

Les monomères utilisés pour l'élaboration des matrices sont des méthacrylates difonctionnels qui peuvent être classés en deux catégories : les monomères de base et le monomère diluant. Les monomères de base sont présents en quantité prépondérante en ce qui concerne le ratio en poids. Ils déterminent les propriétés principales des matrices synthétisées. Le monomère diluant figure en plus faible quantité. Son rôle est d'ajuster la viscosité de la matrice désirée. Il est très influent sur le retrait, le DC, les propriétés mécaniques et les contraintes de contraction de la matrice concernée.

Les monomères de base et le diluant utilisés dans cette étude sont respectivement le bisphénol-A-glycidyl diméthacrylate (Bis-GMA), l'uréthane diméthacrylate (UEDMA) et le triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA). Ils sont été fournis par la société SIGMA-ALDRICH. Entre chaque phase d'élaboration, les monomères ont été stockés au réfrigérateur entre 2 et 8 °C.

Pour améliorer leurs conditions de stockage, ces monomères sont stabilisés par les différents inhibiteurs suivants :

- le Bis-GMA, par un mélange de 4-méthoxyphénol (MeHQ) et de 1,4 benzène diol (hydroquinone : HQ).
- l'UEDMA, par un mélange de topanol (225 ±25 ppm) et de butyle-hydroxytoluène (BHT : 204 ppm).
- le TEGDMA, par de l'HQ (80 ppm).

1.2. AMORCEURS PHOTOCHIMIQUES

1.2.1. Photoamorceur

Le photoamorçeur radicalaire utilisé dans cette étude est une dicétone, la camphoroquinone (CQ), qui a été fournie par la société Polysciences Europe. C'est une poudre jaune d'une grande pureté, couramment utilisée dans la formulation des résines composites dentaires. Elle fait partie de la famille des quinones (figure 2.1). CQ absorbe la lumière visible (λ : 440 à 480 nm) avec un pic d'absorption maximal à 468 nm (figure 2.2) [152].

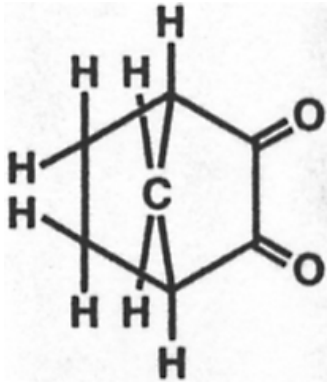


Figure 2.1. *Formule développée de la camphoroquinone (CQ)*

Extrêmement réactive, la camphoroquinone a été stockée à température ambiante (± 25 °C) à l'abri de la lumière naturelle dans un flacon en verre borosilicaté.

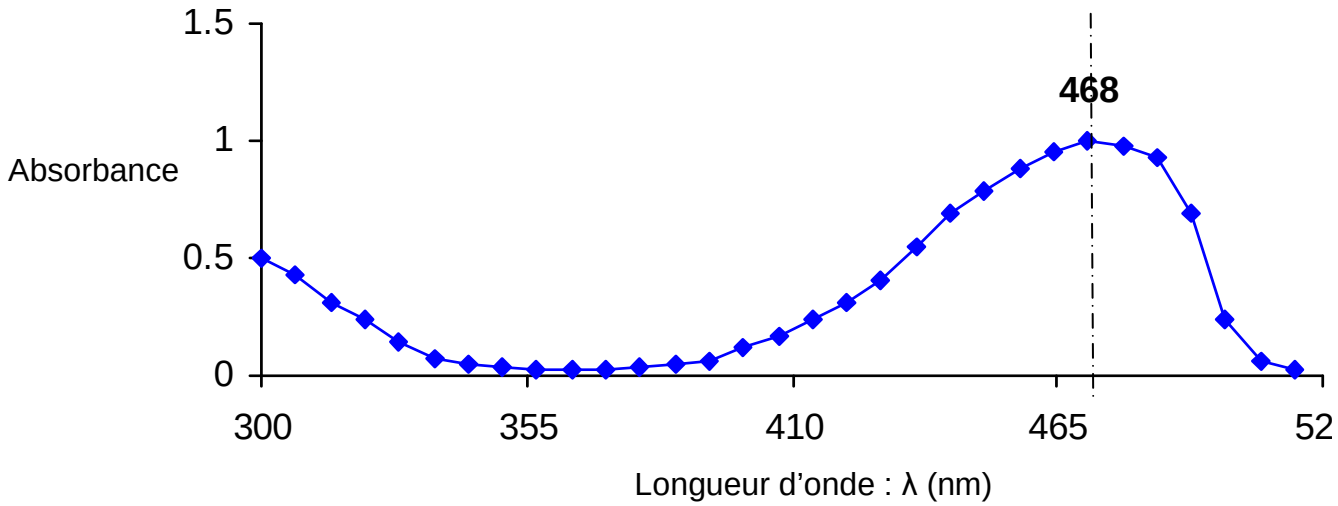
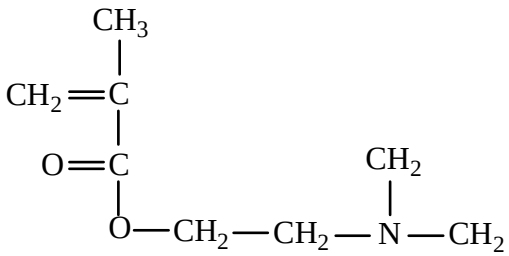


Figure 2.2. *Spectre d'absorption de la camphoroquinone (CQ), d'après Park Y.J. et coll. [1]*

1.2.2. Agent réducteur (coamorceur)

Comme cela a été expliqué dans le CHAPITRE I, paragraphe 2.3.2.5. (*photopolymérisation*), nous avons utilisé, en association avec le photoamorçeur, une amine non aromatique : 2-*(N,N*-diméthylamine)éthyle méthacrylate (DMAEMA) dont la formule développée est donnée figure 2.3. Le DMAEMA a été choisi car sa bi-fonctionnalité (un groupe méthacrylate). Elle autorise une copolymérisation avec le où les monomères diméthacrylates Bis-GMA, UEDMA et TEGDMA, améliorant le degré de conversion et les propriétés mécaniques des matrices correspondantes [145]. Cette amine, fournie par la société Polysciences Europe, se présente sous la forme d'un liquide transparent. Son rôle est d'activer la camphoroquinone en lui donnant un atome d'hydrogène. Ce produit, très réactif, est stabilisé par le 4-méthoxyphénol (MeHQ) à hauteur de 2.000 ppm. Entre chaque étape d'élaboration, il a été stocké au réfrigérateur.

Figure 2.3. *Formule développée du 2-(N,N-diméthylamine)éthyle méthacrylate (DMAEMA)*



1.2.3. Mélange du complexe photoamorçeur/agent réducteur

Pour rendre les matrices photoactivables et s'assurer de l'harmonisation de leur activation, une solution mère CQ/DMAEMA (50/50 poids%) a été préparé sous lumière inactinique. Dans un premier temps, 100 g de poudre de CQ ont été déposés dans un récipient en verre dans lequel 100 g de DMAEMA ont ensuite été lentement incorporés sous agitation magnétique pendant 2 heures. Le produit résultant se présentant sous la forme d'un précipité visqueux, de couleur jaune, particulièrement sensible à la lumière, a été stocké au réfrigérateur dans un flacon en verre borosilicaté. Cette préparation a constitué notre solution mère photoactivatrice.

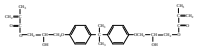
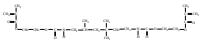
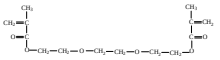
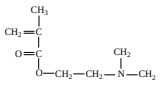
Produit	Bisphenol-A-glycidyl dimethacrylate	Urethane dimethacrylate[a]	Triethyleneglycol dimethacrylate	Camphoroquinone	2-(*N*,*N*-diméthylamine) éthyle méthacrylate
Abréviation	Bis-GMA	UEDMA	TEGDMA	CQ	DMAEMA
Formule brute	C29H36O8	C23H38N2O8	C14H22O6	C6H8O2	C8H15NO2
Formule développée					
Fonctionnalité	4	4	4	-	2
Fournisseur	Sigma-Aldrich Corp., St Louis, Missouri, USA	Sigma-Aldrich Corp., St Louis, Missouri, USA	Sigma-Aldrich Corp., St Louis, Missouri, USA	Polysciences, Inc., Corp, Warrington, Pennsylvania, USA	Polysciences, Inc., Corp, Warrington, Pennsylvania, USA
Numéro de lot	09005CC	07302LB	17529EA-473	542847	529000
Pureté (%)	99	97,4	95	100	> 99
Viscosité (Pa.s)	1200[b]	23,1[b]	0,011[b]	-	-
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	1,161	1,11	1,09	-	0,93
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	512,6	470,6	286,3	166,2	157,2
Concentration of C=C ($mol.kg^{-1}$)	3,9	4,25	6,99	-	-
Absorption hydrique (*p*) (%)	3,1[f]	-	6[f]	-	-
Indice de réfraction (n_D)[c]	1,55	1,48	1,46	-	-
$T_{g(monomer)}$ **(°C)**[g]	- 7,7	- 35,3	- 83,4	-	-
$T_{g(polymer)}$ **(°C)**[g]				-	19
Contraction volumique (%)	5,3[d]	-	> 12[e]	-	-
DC limite (%)[g]	39	69,6	75,7	-	-

Tableau 2.1. *Formules et caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés*

2. COMPOSITION ET ELABORATION DES MELANGES

2.1. CONDITIONS OPERATOIRES

L'élaboration des mélanges de comonomères a été menée à température ambiante (± 23°C), de façon sécurisée (ventilation par climatisation) dans une chambre noire de photographe spécialement aménagée à cet effet. Toutes les étapes de manipulation ont été réalisées sous lumière inactinique.

2.2. DOSAGES

Les dosages ont été réalisés à l'aide d'une balance électronique Sartorius® (ME36S Premium Microbalance) dont la précision est de ± 2 µg. La manipulation des produits a été réalisée à l'aide d'une verrerie de précision : pipettes graduées, propipettes et micropipettes (pipettes Pasteur).

2.3. COMPOSITION

Les produits testés sont constitués par les 3 monomères, utilisés à l'état pur, et par 4 mélanges de comonomères à base de Bis-GMA et d'UEDMA, dilués par le contrôleur de viscosité TEGDMA. Dans le respect d'un des postulats énoncé dans la méthodologie de recherche (CHAPITRE I ; paragraphe 5), le choix des formulations a été établi pour obtenir des produits dont les viscosités permettent la synthèse de résines composites présentant des consistances allant des fluides aux compactables.

Les détails sur la caractérisation rhéologique des matrices sont donnés au chapitre 4.2.

2.3.1. Bases Bis-GMA

Des mélanges de Bis-GMA/TEGDMA ont été préparés avec des ratios de 50/50 et 70/30 en masse %. Le Bis-GMA, extrêmement visqueux (1.200 Pa.s), a dû être préalablement chauffé au bain-marie à 45°C pour pouvoir être déversé dans une coupelle en plastique noir, puis pesé sur la balance électronique. L'ajustement précis des ratios (± 5mg) a été réalisé à l'aide d'une pipette en verre par adjonction progressive de TEGDMA. Ces deux matrices ont respectivement été nommées sous les codes B-$T_{50/50}$ et B-$T_{70/30}$.

2.3.2. Bases UEDMA

Les matrices à base d'UEDMA ont été préparées selon le même protocole que les matrices base de Bis-GMA, mais sans nécessité de réchauffer l'UEDMA, moins visqueux (23 Pa.s). Leurs ratios ont été déterminés par ajustements successifs pour que leurs viscosités soient identiques aux matrices B-$T_{50/50}$ et B-$T_{70/30}$. Les mélanges retenus ont été 66,5/33,5 et 88,5/11,5 en masse%, respectivement nommés sous les codes U-$T_{66/33}$ et U-$T_{88/11}$, la viscosité d'U-T66/33 étant jumelée à celle de B-$T_{50/50}$ et celle d'U-T88/11 à celle de B-$T_{70/30}$.

2.4. REALISATION DES MELANGES

2.4.1. Dispositif

Le système utilisé est le SpeedMixer DAC 150 FVZ-K® (FlackTech *Inc*., Hauschild ; Allemagne) (figures 2.4). Ce mélangeur fonctionne selon le principe de la double centrifugation asymétrique (Dual Asymetric Centrifuge Technique). Il entraîne la rotation d'un plateau principal à haute vitesse, tandis que le panier, recevant la coupelle porte-échantillon, est fixé sur un axe travaillant à la même vitesse, mais dans le sens opposé. Cette double combinaison de forces centrifuges exercées dans différents axes permet un mélange rapide et homogène.





Figure 2.4.b. *Coupelle en plastique noir en place dans la chambre de malaxage*

Figure 2.4.a *SpeedMixer DAC 150 FVZ-K® (FlackTech Inc.)*

2.4.2. Protocole

Les vitesses et temps de malaxage, permettant une homogénéisation complète des matrices, ont été déterminés par ajustements successifs. À la fin de chaque séquence de mélange, un thermocouple a été utilisé pour contrôler l'élévation de température se produisant à l'issue du malaxage. Nous avons cherché à programmer la centrifugeuse afin que la température, à la fin du mélange, ne dépasse jamais 40 °C. Les quantités de matrice produite étaient d'environ 100 ±5g pour pouvoir établir la campagne de caractérisation sur des produits issus du même lot.
À la fin de cette première séquence d'élaboration, une série de produits non photoactivés, recensés tableau 2.2, ont été obtenus.

Matrices Expérimentales	Code	Vitesse et temps de malaxage ($T \leq 40°C$)	Composition en poids% de monomère (*en mol%*)		
			Bis-GMA	UEDMA	TEGDMA
Bis-GMA	B	-	100	0	0
UEDMA	U	-	0	100	0
TEGDMA	T	-	0	0	100
Bis-GMA-TEGDMA (70/30)	B-$T_{70/30}$	2.200 tr.min^{-1} 25 min	70 (*56.7*)	0	30 (*43.3*)
Bis-GMA-TEGDMA (50/50)	B-$T_{50/50}$	2.200 tr.min^{-1} 20 min	50 (*35.8*)	0	50 (*64.2*)
UEDMA-TEGDMA (88.5/11.5)	U-$T_{88/11}$	2.200 tr.min^{-1} 25 min	0	88.5 (*82.4*)	11.5 (*17.6*)
UEDMA-TEGDMA (66.5/33.5)	U-$T_{66/33}$	2.200 tr.min^{-1} 20 min	0	66.5 (*54.7*)	33.5 (*45.3*)

Tableau 2.2. *Composition, vitesse/temps de malaxage des 7 matrices élaborées*

2.5. PHOTOACTIVATION DES MATRICES

Les 7 matrices expérimentales ont été photoactivées avec CQ (0,2 % en poids) et DMAEMA (0,2 % en poids). Chaque matrice a donc été chargée d'une quantité de 0,4 % de la solution préparée au chapitre 1.2.3 à l'aide d'une pipette Pasteur. Ces micro-pipettes ont permis une incorporation précise de complexe photoinitiateur/agent réducteur.

Afin d'obtenir un mélange homogène matrice/photoactivateur, une seconde séquence de centrifugation a été programmée avec le même dispositif présenté au paragraphe 2.4.1, en cherchant, une nouvelle fois, à limiter l'échauffement à 40°C (tableau 2.3). Cependant, la forte viscosité du Bis-GMA a nécessité un malaxage plus vigoureux et plus long qui a entraîné une augmentation de température de l'ordre de 50°C. À ce stade, les 7 matrices étaient définitivement élaborées, stockées dans leurs coupelles en plastique noir et remises au réfrigérateur entre chaque étape de caractérisation.

Matrices Expérimentales	Code	Vitesse et temps de malaxage ($T \leq 40$°C)	Composition (poids%)			
			Bis-GMA	UEDMA	TEGDMA	CQ/DMAEMA
Bis-GMA	B	2.650 tr.min^{-1} 30 min ($T \leq 50$°C)	99,6	0	0	0,4
UEDMA	U	1.800 tr.min^{-1} 30 min	0	99,6	0	0,4
TEGDMA	T	1.000 tr.min^{-1} 30 min	0	0	99,6	0,4
Bis-GMA-TEGDMA (70/30)	B-$T_{70/30}$	1.400 tr.min^{-1} 30 min	69,72	0	29,88	0,4
Bis-GMA-TEGDMA (50/50)	B-$T_{50/50}$	1.200 tr.min^{-1} 30 min	49,8	0	49,8	0,4
UEDMA-TEGDMA (88.5/11.5)	U-$T_{88/11}$	1.400 tr.min^{-1} 30 min	0	88,15	11,45	0,4
UEDMA-TEGDMA (66.5/33.5)	U-$T_{66/33}$	1.200 tr.min^{-1} 30 min	0	66,23	33,36	0,4

Tableau 2.3. *Composition, vitesse/temps de malaxage des 7 matrices chargées en camphoroquinone (CQ) et N,N diméthyl-aminoéthyl-méthacrylate (DMAEMA)*

3. PHOTOPOLYMERISATION

3.1. UNITE DE PHOTOPOLYMERISATION

La photopolymérisation nécessite des photons qui servent d'activateurs en agissant sur les photoamorçeurs pour créer des radicaux libres. À ce stade, il est impératif que le spectre d'absorption du photoamorçeur corresponde au spectre d'émission du système délivrant les photons. L'unité de photopolymérisation Demetron Optilux 501® (Kerr-Hawe) a été choisie à cet effet (figure 2.5).

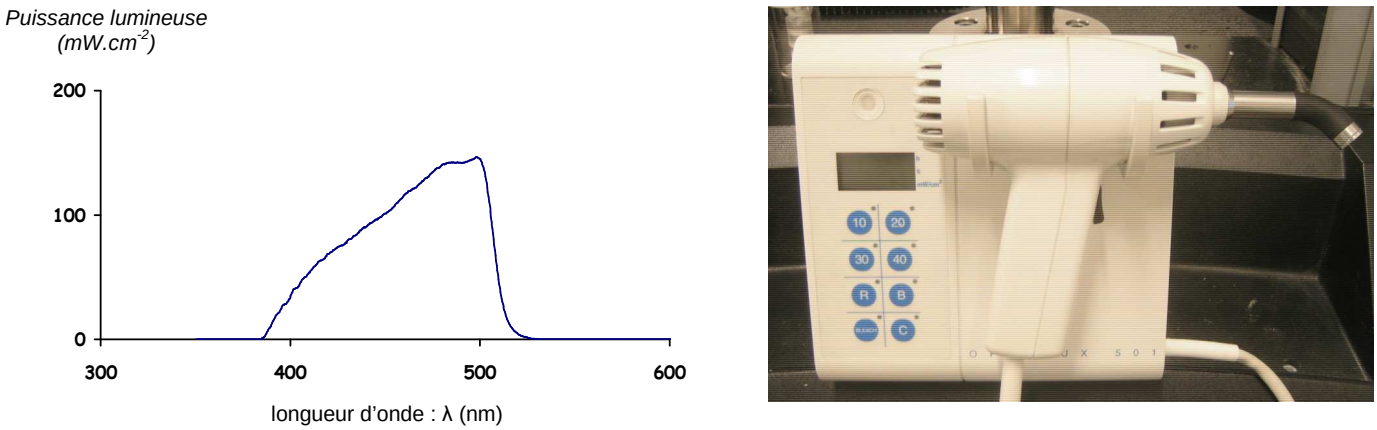


Figure 2.5. *Unité Demetron Optilux 501® (Kerr-Hawe) et son spectre d'émission*

Cette lampe est dotée d'un canon à photons «turbo» (Ø : 10 mm) délivrant une puissance lumineuse de 1.200 mW.cm^{-2}. Son spectre d'émission s'étale de 390 à 520 nm, permettant de couvrir le spectre d'absorption de la camphoroquinone (CQ) utilisée comme photoamorçeur dans cette étude (figure 2.6).

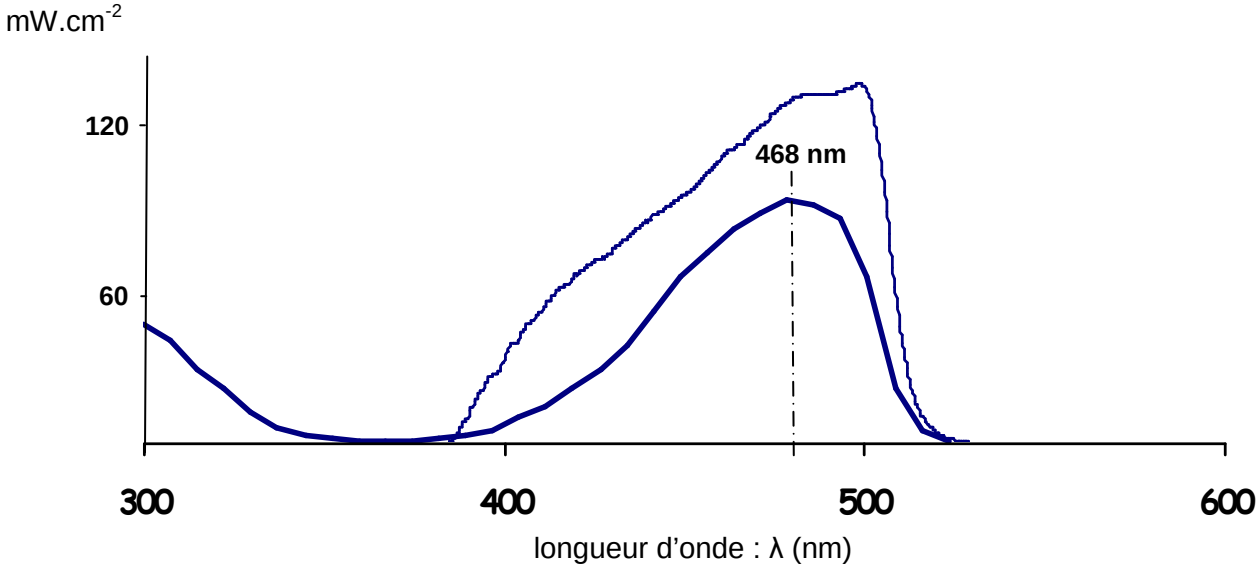


Figure 2.6. *Correspondance des spectres d'absorption de la camphoroquinone et d'émission de la lampe de l'unité Demetron Optilux 501® (Kerr-Hawe)*

3.2. MECANISME D'AMORCAGE PHOTOCHIMIQUE (*cf.* annexe D)

4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour analyser les monomères et comonomères utilisés puis caractériser les 7 matrices testées dans leurs formes comonomères et copolymères. Dans cette section, nous présenterons brièvement leur intérêt et leur mode d'utilisation.

4.1. SPECTROSCOPIE RMN

4.1.1. Objectif

L'objectif est d'évaluer le degré de pureté des trois monomères. Dans ce cadre, nous n'utiliserons que la RMN du proton (^{1}H RMN).

4.1.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre BRUKER Avance 300® (Bruker Optics *Inc*., Manning Park Billerica, 01821 MA, USA) qui permet d'analyser les échantillons et les spectres à l'aide d'un logiciel adapté. L'enregistreur et le logiciel traduisent des aires de pics qui sont proportionnelles au nombre de protons présents sur chacun des groupements (aromatiques, éthyléniques etc.) de la molécule. Le spectromètre est équipé d'un intégrateur qui traduit cette surface en une courbe, dite courbe d'intégration, dont le tracé correspond aux pics d'absorption.

4.1.3. Protocole expérimental

Les monomères sont sortis du réfrigérateur 24 heures avant la réalisation des échantillons afin d'éviter que de la condensation (H_2O) ne vienne les polluer. La méthode d'analyse dépend de la nature du solvant utilisé et de la concentration de l'échantillon à analyser. On a choisi de dissoudre les monomères dans du chloroforme deutérié ($CDCl_3$) dans des tubes de verre spécifiques (longueur : 178 mm ; Ø : 5 millimètres). Les échantillons sont constitués par 50 ± 5 mg de monomère mélangé à 0,7 ml de $CDCl_3$ à 95%.

4.2. VISCOSITE

4.2.1. Principe de la méthode

La viscosité des produits testés est déterminée à l'aide d'un rhéomètre qui impose une déformation sur un échantillon puis en mesure la contrainte - caractérisée par un couple (torque) – qui en résulte. Certains rhéomètres travaillent de manière longitudinale et d'autres de manière sinusoïdale. La viscosité (η) des produits testés est déterminée par calcul mathématique. La viscosité des monomères purs (B, U, T) et des mélanges de comonomères (B-$T_{50/50}$ et B-$T_{70/30}$) a tout d'abord été enregistrée. Par la suite, l'élaboration des mélanges de comonomères à base d'UEDMA, dont les viscosités ont été jumelées à celles des mélanges des comonomères B-$T_{50/50}$ et B-$T_{70/30}$, a été obtenue par ajustements successifs, en jouant sur l'adjonction progressive du contrôleur de viscosité le TEGDMA.

4.2.2. Appareillage

L'ensemble des expérimentations ont été effectuées à l'aide du rhéomètre RFS II® (Rheometric Scientific *Inc*., Piscataway, NJ 08854 ; USA).

Cet appareil est piloté à partir d'un microprocesseur Compaq doté du logiciel RSI Orchestrator software (TA Instruments, New Castle, DE 19720 ; USA). Ce rhéomètre possède 3 modules (figure 2.7) :

- un ordinateur de contrôle : « control computer ».
- une unité d'alimentation air/électricité : « system control ».
- une station de mesure : « test station ».



Figure 2.7. *Vue globale du Rhéomètre RFS II®*

La station de mesure comprend un moteur et un capteur de contrainte/déplacement. L'échantillon réalise l'interface entre le moteur et le capteur *via* deux plateaux en acier. Le moteur impose une vitesse de rotation longitudinale constante au plateau inférieur qui induit une contrainte sur l'échantillon. Plus la viscosité du milieu est élevée, plus la vitesse ou la surface du plateau doivent être réduites. La contrainte est enregistrée par le capteur sous forme de couple (torque). Parallèlement, un comparateur permet d'imposer une épaisseur de matériau avec une précision de l'ordre du micron.

Afin de contrôler la température durant l'expérimentation, le moteur et le porte-échantillon sont équipés d'un circuit de thermorégulation hydraulique. Enfin, une enceinte à solvant permet de maintenir une atmosphère exempte d'humidité pour prévenir toute pollution hydrique de l'échantillon ainsi que l'évaporation du TEGDMA durant les mesures.

4.2.3. Protocole expérimental

4.2.3.1. Montage (figure 2.8)

L'échantillon de 6 ±0,5 ml est disposé de manière homogène entre deux entrefers équipés de plateaux en acier (Ø : 38 mm) choisis en fonction de la viscosité des produits. L'entrefer supérieur, immobile, est connecté au capteur, l'entrefer inférieur, rotatif, est connecté au moteur. Le diamètre des plateaux et le volume de l'échantillon testé autorisent une hauteur (h) entre les entrefers de 2,5 $\pm 10^{-3}$ mm, maintenu constant par le comparateur.

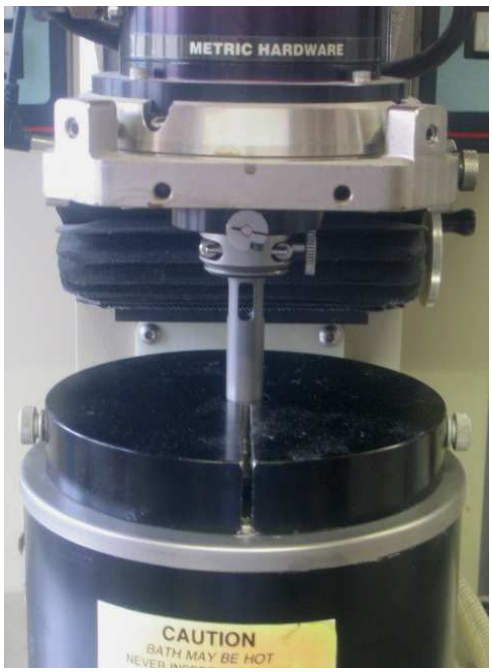


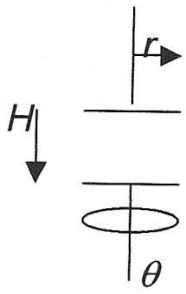
Figure 2.8. *Enceinte à solvant permettant de maintenir l'échantillon à l'abri des impuretés et de l'évaporation*

4.2.3.2. Caractéristiques de l'essai

Lors d'un essai, le capteur va enregistrer la contrainte (τ) issue de la déformation (γ), imposée par le moteur. En respectant les symboles et grandeurs appliqués en rhéologie, on peut écrire que la déformation en cisaillement (γ) est définie par la relation suivante :

$$\gamma_r = \theta.r/H \qquad (2.1)$$

avec



θ : angle de rotation imposé par le rhéomètre.
r : rayon du plateau (correspond à un point du matériau, situé à l'extrémité du plateau, où l'on veut mesurer la déformation).
H : hauteur de l'entrefer entre les deux plateaux.

La vitesse de cisaillement caractérise la variation de vitesse entre les couches limites de l'échantillon. On l'exprime donc en gradient de vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Elle s'exprime en s^{-1} :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial t} \tag{2.2}$$

La viscosité de cisaillement (viscosité dynamique ou coefficient de viscosité) désigne la capacité d'un matériau à s'écouler. Cette viscosité dépend de la température. En général, la viscosité diminue quand la température augmente. La viscosité varie aussi selon le fluide et selon la vitesse de cisaillement. La viscosité de l'échantillon est obtenue en appliquant l'équation de CROSS :

$$\eta = \tau . \dot{\gamma}^{-1} \tag{2.3}$$

avec

η : viscosité (Pa.s)
τ : contrainte (Pa)
$\dot{\gamma}$: gradient de vitesse de cisaillement (s^{-1})

Le logiciel RSI Orchestrator est configuré pour des essais en cisaillement. Il est paramétré selon un test de balayage de la vitesse de cisaillement en régime permanent (« Steady Rate Sweep Test »). Cela signifie que la vitesse/fréquence de cisaillement (ω) va augmenter régulièrement de 10 à 500 $rad.s^{-1}$ (1,6 à 80 Hz) pour une déformation imposée (γ: sans dimension) de 10^{-3}.

4.3. CONTRAINTES DE CONTRACTION

4.3.1. Principe de la méthode

Les polymères subissent normalement une contraction volumique au cours de leur synthèse car des liaisons de Van der Waals sont partiellement remplacées par des liaisons covalentes, plus courtes, entre les monomères. Comme pour la contraction thermique lors d'un refroidissement, la contraction de polymérisation se produit sans contraintes pourvu que le matériau évolue librement et de manière homogène. A l'inverse, des contraintes apparaissent si la capacité du biomatériau pour changer librement de dimensions est limitée par certaines conditions, comme le confinement.

Le dispositif expérimental permet d'enregistrer, dans une géométrie confinée, le développement des contraintes de contraction des matrices au cours de leur photopolymérisation, *via* une machine d'essai mécanique.

4.3.2. Protocole expérimental

Les contraintes de contraction ont été mesurées pour ce travail à l'aide d'un dispositif original élaboré spécialement à cet effet (figure 2.9).

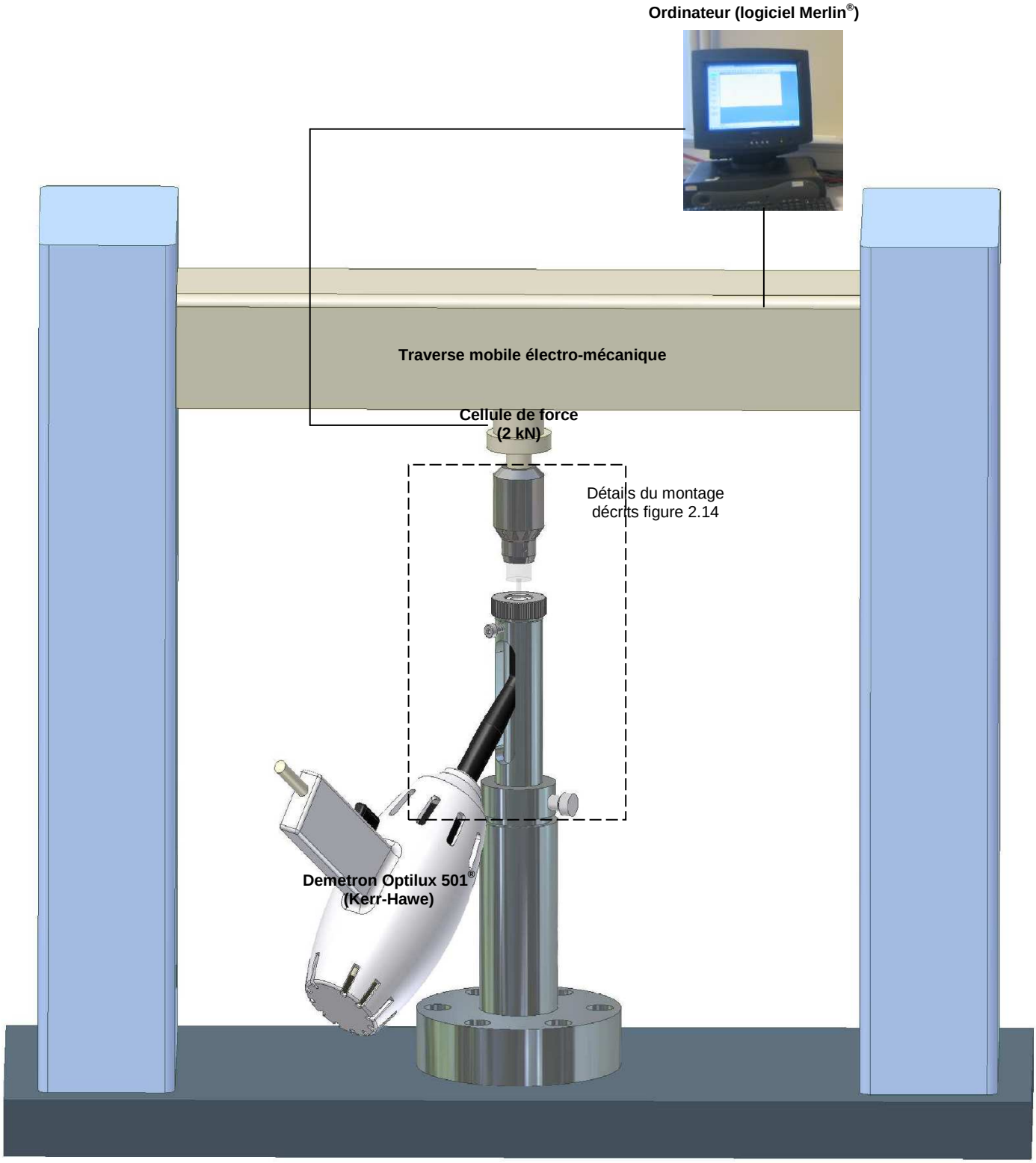


Figure 2.9. *Schéma simplifié du système d'enregistrement des contraintes de contraction : montage de l'unité de photopolymérisation Demetron Optilux 501® (Kerr-Hawe) sur la machine d'essais mécaniques Instron 5569® (Instron Ltd.).*

4.3.2.1. Porte-échantillons (figure 2.10)

Comme il l'a été expliqué précédemment (CHAPITRE I ; paragraphe 3.2), un enregistrement fiable des contraintes de contraction ne s'obtient que lorsqu'il existe une adhésion efficace entre le biomatériau et son substrat [71]. L'échantillon doit donc adhérer au porte-échantillon. A ce titre, le choix du matériau constituant les porte-échantillons s'est porté sur le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui est un polymère susceptible d'instaurer une adhésion à la fois physique et chimique avec produits testés [72, 104]. Des cubes de PMMA provenant de la société Altuglas® (CDF Chimie, Carling, France) ont donc été usinés pour obtenir des réservoirs transparents en forme de demi-sphères (diamètre : D = 10 mm ; hauteur : h = 5 mm) susceptibles de servir de réceptacle pour les échantillons de matrice.

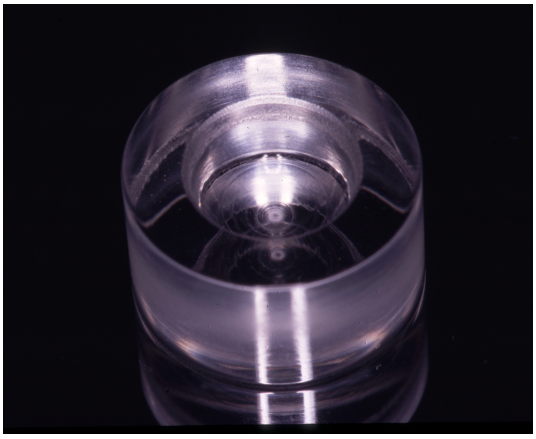


Figure 2.10. *Porte-échantillon en forme de demi-sphère (Ø : 10 mm ; h : 5 mm)*

- Principe d'adhésion chimique

Le PMMA a été choisi pour deux raisons :

- il est transparent et présente un très faible coefficient d'absorption lumineuse lié à un fort indice de réfraction (n_p = 1,49) [133]. Il laisse donc passer tous les photons issus de la lampe de photopolymérisation, autorisant ainsi une illumination complète de l'échantillon. Cette transparence évite également tout échauffement marqué du PMMA pendant les phases d'irradiation.

- le degré de conversion du PMMA est d'environ 70 % [133], ce qui laisse 30 % de doubles liaisons C=C qui n'ont pas réagi et qui sont disponibles pour engager une polymérisation susceptible d'entraîner une adhésion naturelle chimique forte par simple liaison covalente C-C entre le PMMA et les différents monomères diméthacrylates présents dans les échantillons. Cette adhésion naturelle améliore ainsi le collage entre le réservoir et l'échantillon.

- Principe d'adhésion physique

Selon la relation de YOUNG [153], optimiser le collage passe par l'augmentation de l'énergie superficielle du substrat (γ_{SV}) et la diminution de la tension superficielle du liquide (γ_{LV}). Pour augmenter l'énergie superficielle du PMMA (γ_{SV}), les surfaces des réservoirs ont été :

- rendues plus rugueuses par une finition avec des disques de polissage au carbure de silicium de granulométrie 180µm (Isomet, Buehler, Evanston, Illinois 60143; USA).
- mordancées avec un semi-gel d'acide orthophosphorique à 35 % Ultra-Etch® (BISCO, Itasca, Illinois 60143, USA) pendant 60s. Le gel a ensuite été éliminé sous un spray air/eau puissant, puis les cubes de PMMA ont été séchés dans une enceinte, à l'abri de la poussière, jusqu'à leur utilisation quelques minutes plus tard.

Les tensions superficielles (γ_{LV}) des matrices sont différentes, car elles dépendent de leur viscosité. Pour harmoniser l'adhésion au PMMA, l'adhésif résineux Scotchbond1® (3M, Saint Paul, Minnesota 55101, USA) joue le rôle d'intermédiaire entre le substrat et l'échantillon de matrice. Une couche d'adhésif est déposée au fond du réservoir puis étalée à sa surface à l'aide d'un pinceau. L'unité de photopolymérisation Elipar Trilight® (3M-ESPE, Saint Paul, Minnesota 55101, USA) a été utilisée sur son mode Standard (800 $mW.cm^{-2}$) pendant 80s pour photopolymériser l'adhésif. L'extrémité du canon à photons a été orientée parallèlement à la surface plane du réservoir et à une distance de 1mm.

4.3.2.2. Remplissage des porte-échantillons

Un porte-échantillon encollé d'adhésif a été chargé d'un échantillon de matrice de 150 mg (± 0.5 mg) à l'aide d'une pipette Pasteur. Les échantillons de résines sont manipulés dans l'obscurité, sous lumière inactinique, pour éviter tout début de polymérisation pendant le remplissage [154]. L'ensemble est ensuite engagé dans un écrou (figure 2.11) connecté à la traverse inférieure immobile d'une machine d'essais mécaniques Instron 5569® (Instron Ltd., High Wycombe, Buckinghamshire, UK).

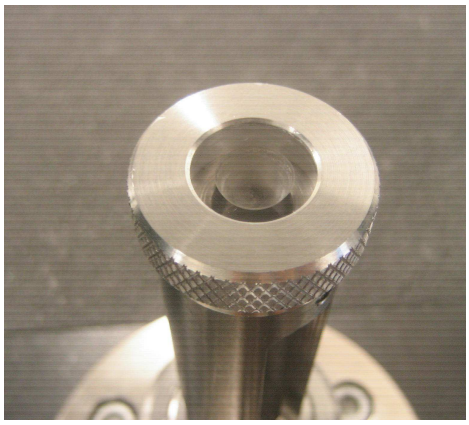


Figure 2.11. *Porte-échantillon encollé, vissé dans son écrou*

4.3.2.3. Sonde d'enregistrement (figure 2.12)

Des tiges de PMMA ont été usinées pour obtenir des bâtonnets de section cylindrique (diamètre : d = 3 ±0,05 mm ; longueur : L = 10 ±0,05 mm) dont l'extrémité présente un angle de 90° par rapport à leur grand axe. Pour optimiser l'adhésion, leur surface a également été traitée comme les porte-échantillons.



Figure 2.12. *Sonde d'enregistrement en PMMA*

4.3.2.4. Machine d'essais mécaniques

Les bâtonnets de PMMA, encollés d'adhésif, sont vissés dans les mâchoires d'un mandrin à vis relié à une cellule de force tension/compression de 2 kN Instron 2512-317® (Instron Ltd., High Wycombe, Buckinghamshire, UK), elle-même reliée à la traverse supérieure mobile électromécanique de la machine d'essais mécaniques. La traverse mobile et la cellule de force sont pilotées par microprocesseur, lui-même contrôlé par le logiciel Merlin® (Merlin Corp., Manchester ; Royaume-Uni) configuré en test de tension. Enfin, les bâtonnets ont été centrés verticalement au-dessus des réservoirs (figure 2.9).

La traverse mobile de la machine est ensuite déplacée automatiquement pour placer la tête plane du bâtonnet en contact avec la surface de l'échantillon, au moment où la cellule tension/compression enregistre une force minimale. À cet instant, le couple cellule/logiciel est mis à zéro, ce qui permet, pour chaque essai, de paramétrer une distance neutre (h = 0) entre la surface de l'échantillon et la surface du bâtonnet.

4.3.2.5. Facteur de configuration (facteur *C*)

Comme on l'a vu au chapitre I (sous-chapitre 3.5.1) et conformément à la méthodologie de Feilzer *et coll.* [71], le facteur de configuration, ou facteur *C*, correspond au rapport des surfaces collées/libres. La surface collée a été représentée par :

- la portion d'échantillon en contact avec le réservoir. Comme la forme de l'échantillon est définie par une demi-sphère de surface $4\pi r^2/2$, la surface de contact échantillon/porte-échantillon est égale à : $(4 \times 3{,}1416 \times 5^2)/2 = 157{,}08$ mm^2.
- la surface plane du bâtonnet en contact avec la surface de l'échantillon de surface πr^2, égale à 7,07 mm^2.
- Au total, la surface collée de l'échantillon est de 157,08 + 7,07 = 164,15 mm^2.

La surface libre est définie par la surface de l'échantillon, diminuée de la surface plane du bâtonnet en contact avec la surface de l'échantillon. Elle est égale à: (3,1416 x 5^2) – 7,07 = 71,47 mm^2. Pour ce montage, le facteur *C* est donc de 164,15/71,47 = 2,3.

4.3.2.6. Système feed-back

La quantité de contraction linéaire de l'échantillon générant les contraintes de contraction de polymérisation est faible, mais comparable à la déformation de la cellule de force (0,1 à 1 µm/Newton) [71] et à la déformation de l'ensemble du système cellule de force/montage [66]. [66][9][8]Pour exclure cette influence, un système feedback, maintenant la longueur originale du système durant toutes les mesures doit être inclut dans le montage. Le microprocesseur de notre système est donc paramétré pour que la traverse électromécanique maintienne constante la hauteur originelle de l'échantillon durant toute la durée de l'expérimentation en cours. La cellule mesure donc les forces développées par l'échantillon avec un coefficient de confinement constant.

4.3.2.7. Photoréticulation

Les échantillons sont photopolymérisés à l'aide de la lampe halogène Demetron Optilux 501® (Kerr-Hawe, Bioggio ; Italie) décrite au paragraphe 3.1. Elle est utilisée sur son mode standard « haute intensité » (1.200 $mW.cm^{-2}$) sur une période de 80s. La puissance de la lampe, constante pendant toute la durée des essais, est contrôlée avec le radiomètre Demetron Model 100® (Demetron Research Corp., USA) (figure 2.13). Le canon à photons (Ø = 10 mm) est centré sous le réservoir chargé de l'échantillon. La distance séparant la source photonique de la surface de l'échantillon est de 2,5 mm (figure 2.14).



Figure 2.13. *Radiomètre Demetron Model 100®*

4.3.2.8. Programme d'essai

La force de contraction générée par la matrice en cours de réticulation est mesurée de façon continue puis enregistrée à des intervalles de 0,1s sur une période de 600s, et cela à partir du lancement de la polymérisation. La force (N) est convertie en contrainte (MPa) en divisant la force enregistrée par la surface de la sonde d'enregistrement en contact avec l'échantillon (7,07 mm^2). Les courbes contrainte/temps sont enregistrées pour tous les essais de chaque groupe d'expériences. Les essais sont réalisés à température ambiante (22°C) et la contrainte de contraction maximum (*CCM*) est évaluée à 600s.

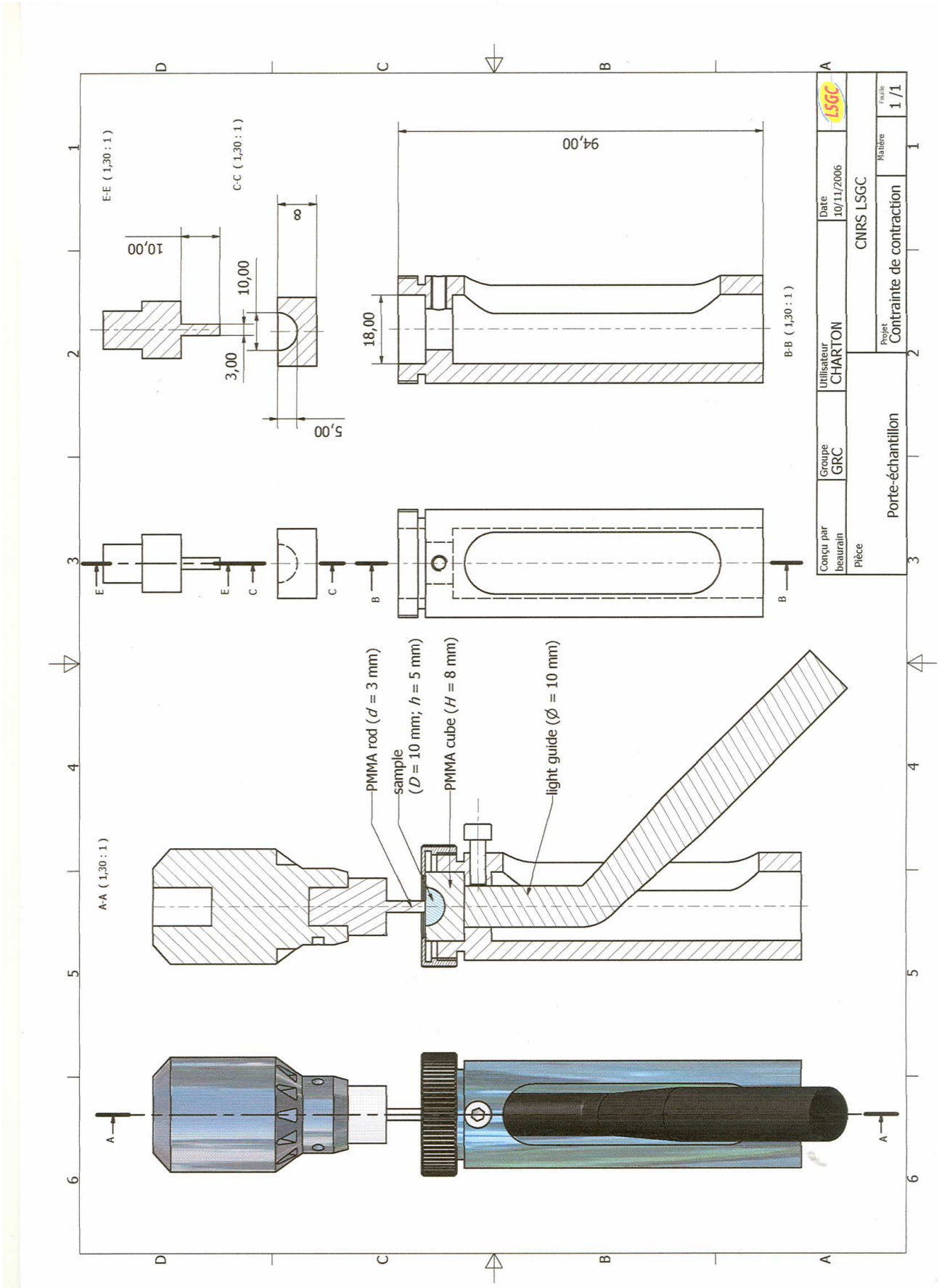


Figure 2.14. *Gros plan du porte-échantillon, de la sonde d'enregistrement et du canon à photons de l'unité de photopolymérisation Demetron Optilux 501® (Kerr-Hawe). Facteur C : 2,3.*

4.4. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENCIELLE (AED)

4.4.1. Principe de la méthode

L'analyse enthalpique différentielle (AED) ou calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour les anglo-saxons : Differential Scanning Calorimetry) est une technique de caractérisation thermique. Elle permet de détecter, suivre et mesurer les changements d'états (transitions) d'un grand nombre de matériaux. Elle détecte les phénomènes qui consomment ou libèrent de l'énergie (fusion, cristallisation, transition vitreuse, chaleur spécifique, réaction chimique etc.) qui traduisent des échanges endo ou exothermiques.

L'AED permet de suivre les variations de l'enthalpie entre un échantillon de référence - qui ne subit pas de transition dans la gamme de température explorée - et l'échantillon à étudier, soumis au même balayage en température. L'analyse des thermogrammes permet de déterminer la capacité calorifique (C_p) de l'échantillon de masse m :

$$C_p = \frac{1}{m}\frac{dH}{dT} = \frac{1}{qm}\frac{\mathrm{dH}}{dt} \qquad (2.4)$$

avec :

$q = \underline{dT}$: vitesse de balayage en température
$\quad\ dt$

H : enthalpie

$\underline{dH}$: variation du flux d'énergie échangé par l'échantillon avec l'extérieur.
dt

Les variations de capacité calorifique traduisent l'existence d'une transition du fait d'une évolution de l'état de l'échantillon.

Dans cette étude, les mesures en AED ont été utilisées pour déterminer la température de transition vitreuse ($T_{g\ (monomère)}$) des monomères et comonomères testés. Cette valeur a permis de caractériser la température de cristallisation des systèmes.

4.4.2. Appareillage

Les analyses thermiques sont réalisées à l'aide du calorimètre à compensation de puissance DSC Pyris1® (Perkin-Elmer Life And Analytical Sciences, Inc., Waltham, Massachusetts 02451, USA) (figure 2.15.a). L'organe de mesure est constitué par deux enceintes distinctes comportant chacune un four en platine iridié et un thermocouple reliés à un ordinateur. Ce calorimètre permet non seulement de régler une vitesse de montée en température identique pour l'échantillon et la référence, mais également d'ajuster la puissance d'entrée s'il apparaît une quelconque différence de température entre l'échantillon et la référence : c'est le principe de la compensation de puissance.



Figure 2.15.a. *Calorimètre différentiel à balayage Pyris1®*

Une analyse en mode subambiant (< 5 °C) a nécessité la mise en œuvre du groupe de froid Cryofill® (Perkin-Elmer Life And Analytical Sciences, Inc., Waltham, Massachusetts 02451, USA) permettant de refroidir les fours par un système de circulation d'azote liquide (figures 2.15.b).



Figure 2.17.b. *Groupe de froid Cryofill® permettant une analyse en mode subambiant.*

La première enceinte reçoit une capsule vide jouant le rôle de référence. L'autre reçoit une capsule remplie de l'échantillon à analyser. Le système est décrit figure 2.16.

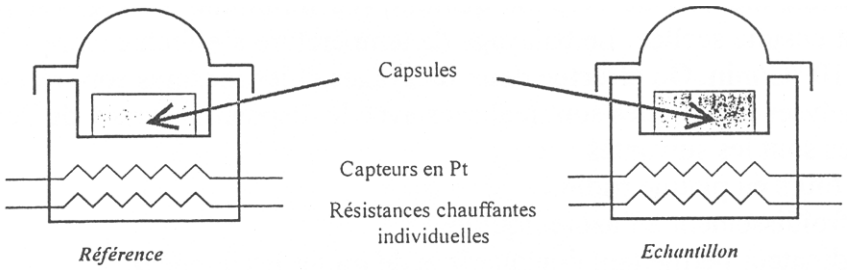


Figure 2.16. *Schéma simplifié du calorimètre différentiel à balayage.*

Les deux fours du calorimètre sont placés dans un environnement isotherme. Ils sont chauffés de manière à maintenir une température identique pour l'échantillon et pour la référence. L'appareil enregistre, en permanence, la différence d'énergie thermique qu'il faut fournir à l'échantillon et à la capsule de référence pour les maintenir à la même température. Cette énergie thermique est fournie sous la forme d'une puissance électrique mesurée par le système. Un léger décalage constant correspond à la capacité calorifique du matériau présent.

En ce qui concerne la référence, la puissance de chauffe est constante, car il n'y a pas de transition. En revanche, l'échantillon à étudier présente des transitions endo ou exothermiques. Des variations de flux d'énergie se produisent. La différence de puissance nécessaire pour réduire les écarts énergétiques et maintenir identiques la température de l'échantillon et celle de la référence est mesuré lors d'un balayage en température (montée et descente en température). Cette différence de puissance ($dW = dH/dt$) est proportionnelle à la capacité calorifique de l'échantillon comme le montre l'équation 2.4.

Lorsque la différence de température n'est plus constante, c'est qu'il existe une différence d'énergie fournie entre l'échantillon et la capsule de référence. Cette différence est alors équivalente à l'énergie absorbée ou dégagée par l'échantillon au cours de la transition. Elle signe une transformation de l'échantillon (transition de phase, fusion, cristallisation, polymérisation etc.). Le graphique résultant constitue le thermogramme. Le changement d'état se traduit par un saut de la ligne de base sur le thermogramme, caractéristique d'une transition endo ou exothermique.

Deux méthodes existent pour mesurer la $T_{g\,(monomère)}$ sur le thermogramme (figure 2.17) :

- la méthode des tangentes ou « midpoint » qui consiste à déterminer le point exact d'inflexion du saut.
- la méthode « onset » qui consiste en une intersection entre la ligne de base des basses températures et la tangente au point d'inflexion.

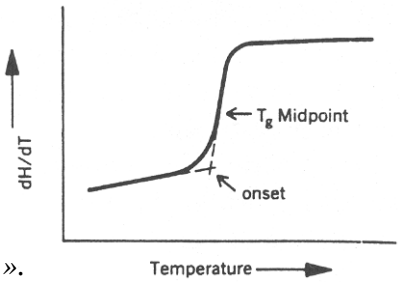


Figure 2.17. *Exemple de calcul de la T_g « onset » et de la T_g « midpoint ».*

Les résultats donnés par ces deux méthodes sont quasiment identiques si la tangente au point d'inflexion est verticale (cas idéal). La différence accentue si le saut s'étale sur plusieurs degrés. Une controverse existe à ce sujet et, en l'absence d'études plus précises, il faut mentionner la méthode choisie. Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser la méthode « midpoint ».

4.4.3. Protocole expérimental

4.4.3.1. Préparation des échantillons

Une goutte d'échantillon est déposée, à l'aide d'une micropipette, dans une capsule étanche en aluminium de 50 µl (∅ : 7 mm ; h : 1 mm) puis pesée sur une microbalance électronique ME36S Premium® (Sartorius AG, D-37075 Göttingen, Allemagne). La capsule est ensuite scellée à l'aide d'une presse d'encapsulation. Les échantillons présentent un poids moyen de 25 ±1mg. L'intégralité des séquences de préparation est réalisée sous atmosphère ambiante et en lumière inactinique.

4.4.3.2. Programme d'essai

Avant de lancer le programme d'essai, le calorimètre est étalonné en température et en enthalpie à l'aide des points de fusion de métaux étalons (indium, mercure) et en capacité calorifique par le biais du saut de capacité calorifique parfaitement connu du saphir.

Nous avons choisi d'effectuer un balayage en température entre -150 et 60°C à la vitesse de 10°C.min^{-1}, puis réalisé un ajustement de la pente de la ligne de base en fonction de ces paramètres. Deux balayages successifs ont été imposés, les mesures étant relevées au cours du second balayage. En effet, lors du premier balayage, il est possible d'observer un pic exo ou endothermique caractéristique d'un phénomène de réarrangement moléculaire. La première montée sert donc à supprimer l'histoire thermique de l'échantillon. Le cycle de température, utilisé pour mesurer les caractéristiques thermiques des échantillons, est détaillé figure 2.18.

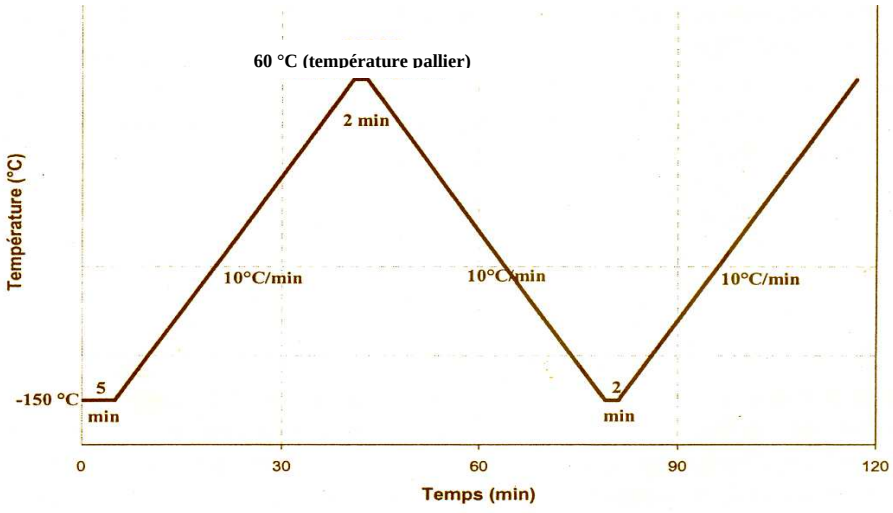


Figure 2.18. *Cycles de température utilisés lors de l'étude des caractéristiques thermiques des monomères et comonomères*

Enfin, en complément des valeurs de $T_{g(monomère)}$ obtenues expérimentalement, les valeurs de $T_{g(monomère)}$ théoriques ont été obtenues à partir d'un calcul mathématique *via* l'équation de FOX [155] :

$$\frac{1}{T_{g\,(Fox)}} = \frac{W_A}{T_{g\,A}} + \frac{W_B}{T_{g\,B}} \qquad (2.5)$$

avec :
- $T_{g(Fox)}$: température de transition vitreuse calculée du système comonomères A-B.
- $T_{g\,A}$: température de transition vitreuse du monomère A.
- $T_{g\,B}$: température de transition vitreuse du monomère B.
- W_A : fraction en poids du monomère A.
- W_B : fraction en poids du monomère B.

4.5. ANALYSE THERMOMECANIQUE DYNAMIQUE (DMTA)

4.5.1. Généralités

La T_g des polymères diméthacrylates utilisés est difficilement repérable en AED. En effet, la forte densité du réseau polymère obtenu après réticulation entraine une trop grande largeur de la région de transition qui devient inexploitable [106]. C'est pourquoi la T_g des systèmes polymères a été déterminée à l'aide du DMTA.

Tous les matériaux polymères présentent, sur une large gamme de températures, un comportement viscoélastique. On entend par là que leur réponse à une sollicitation mécanique est intermédiaire entre celle d'un solide élastique parfait et celle d'un solide visqueux parfait. L'analyse thermomécanique dynamique *(DMTA : Dynamical Mechanical Thermal Analysis*) d'un matériau polymère a pour but de déterminer les composantes élastiques et visqueuses de ce matériau lorsqu'il est soumis à une déformation sinusoïdale pour une fréquence et une température données.

Les variations du module d'élasticité complexe ou module de Young complexe (E^*) et du facteur d'amortissement permettent de déterminer les différentes transitions que subit un polymère en fonction de la température comme par exemple la transition vitreuse. Ainsi, lors d'une analyse thermomécanique, une sollicitation dynamique est appliquée à un échantillon permettant de caractériser les phénomènes de relaxation associés à des transitions du type transition vitreuse (relaxation primaire) ou sans manifestation thermique (relaxations secondaires). Selon la gamme de températures considérée, la viscosité du polymère et les dimensions de l'échantillon, différents modes de sollicitation sont utilisés : flexion trois points, contrainte longitudinale, torsion, cisaillement entre plateaux parallèles, simple ou double encastrement.

Dans cette étude, les mesures en DMTA ont été utilisées pour déterminer les valeurs de T_g des différents produits polymères et copolymères synthétisés. Ces valeurs de T_g caractérisent, de façon indirecte, la mobilité moléculaire des différents réseaux concernés.

4.5.2. Principe de la méthode

L'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) d'un matériau polymère a pour but l'étude de la réponse de ce matériau à une sollicitation mécanique dynamique de forme sinusoïdale en fonction du temps et de la température. Pour cela, il est tenu compte des relations existant entre la force, la déformation, la température et le temps (fréquence d'oscillation).

Soit une éprouvette longueur L_0, de largeur l_0 et d'épaisseur e_0, soumise à une force axiale F, telle que définie à la figure 2.21. Sous l'effet de cette force, elle se déforme. La contrainte normale (σ), est définie comme le rapport de la force par la section avant déformation (S_0) selon la formule :

$$\sigma = F.S_0^{-1} \tag{2.6}$$

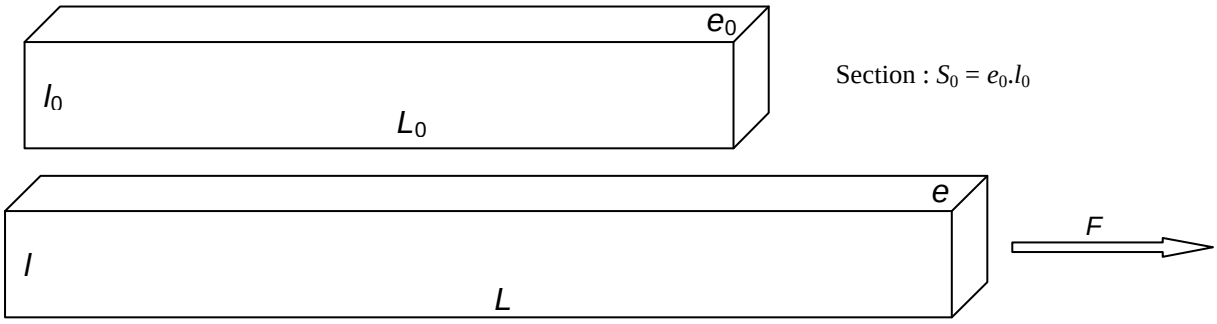


Figure 2.19. *Éprouvette parallépipédique soumise à une contrainte axiale lors d'un test de traction*

Si L est la longueur de l'échantillon après déformation, on définit également la déformation élongationnelle (ε) comme suit :

$$\varepsilon = (L - L_0).L_0^{-1} \tag{2.7}$$

- Cas d'un corps élastique idéal : loi de HOOKE (1676)

Pour un corps élastique idéal, on peut appliquer la loi de HOOKE qui stipule que la contrainte normale est proportionnelle à la déformation élongationnelle. Le facteur de proportionnalité, E, est appelé module élastique ou module de Young selon la relation :

$$E = \sigma/\varepsilon \tag{2.8}$$

Si ce corps élastique est soumis à une contrainte sinusoïdale de faible amplitude et de pulsation ω, cette contrainte s'écrit alors :

$$\sigma = \sigma_{max}.\sin(\omega t) \tag{2.9}$$

avec $2\pi.\omega^{-1}$ comme période de variations.

Comme le corps est Hookéen, la réponse en déformation est également sinusoïdale. Elle est en phase avec la contrainte, avec l''intégralité de l'énergie emmagasinée restituée lors de la déformation selon la relation :

$$\varepsilon = \frac{\sigma \max.\sin(\omega t)}{E} \tag{2.10}$$

- Cas d'un corps visqueux idéal : loi de NEWTON (1687)

Avec un corps visqueux idéal, la contrainte normale est proportionnelle à la vitesse de déformation du matériau. Le facteur de proportionnalité (η) est une constante appelé coefficient de viscosité (ou viscosité caractéristique des fluides) que l'on peut écrire :

$$\sigma = \eta.\frac{d\varepsilon}{dt} \tag{2.11}$$

Si un corps visqueux est soumis à une contrainte sinusoïdale $\sigma = \sigma_{max}.\sin(\omega t)$, la réponse en déformation est :

$$\varepsilon = -\frac{\sigma max}{\eta\omega}\cos(\omega t) = \frac{\sigma max}{\eta\omega}\sin(\omega t - \frac{\pi}{2}) \qquad (2.12)$$

La déformation est donc en déphasage d'un quart de période avec la contrainte : la totalité de l'énergie emmagasinée est dissipée.

- Cas d'un corps viscoélastique

Les échantillons analysés ne sont ni purement élastiques, ni purement visqueux. Ils ont un comportement intermédiaire dit viscoélastique. Soit un échantillon viscoélastique soumis à une déformation sinusoïdale complexe ε^* :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{max}[\cos(\omega t) + i\sin(\omega t)] \qquad (2.13)$$

où :

cos (ωt) : signification physique de la déformation composée.
i sin(ωt) : composante de l'imaginaire qui permet une simplification des équations sans entraîner de modification.

En respectant la loi de nombres complexes, on peut écrire :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{max}[\cos(\omega t) + i\sin(\omega t)] = \varepsilon_{max.}\, e^{i\omega t} \qquad (2.14)$$

Dans le cas d'un corps viscoélastique, une partie de l'énergie est emmagasinée, l'autre partie restituée. Par conséquent, il se produit un déphasage (δ) entre la déformation imposée et la contrainte enregistrée selon la figure 2.20. :

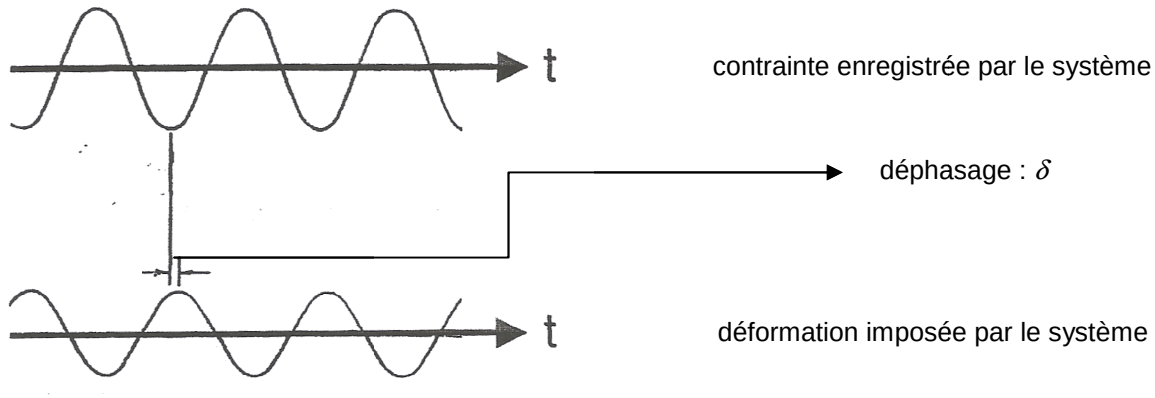


Figure 2.20. *Relation contrainte/déformation pour un corps viscoélastique soumis à une déformation sinusoïdale*

La contrainte transmise pour ce matériau s'écrit :

$$\sigma^* = \sigma_{max}[\cos(\omega t + \delta) + i\sin(\omega t + \delta)] = \sigma_{max}\,.\, e^{i(\omega t+\delta)} \qquad (2.15)$$

Le module de Young complexe, E^*, se définit alors comme suit :

$$E^* = \sigma^*/\varepsilon^* \tag{2.16}$$

soit :

$$E^* = \underset{\varepsilon_{max}}{\underline{\sigma_{max.}cos(\delta)}} + \underset{\varepsilon_{max}}{\underline{\sigma_{max.}i\ sin(\delta)}} \tag{2.17}$$

On définit le module de conservation (E') qui caractérise la fraction énergique accumulée par l'échantillon sous forme élastique – et par conséquent restituable - suite à la déformation par :

$$E' = \frac{\sigma_{max}}{\varepsilon_{max}} \cos(\delta) \tag{2.18}$$

De même, on définit le module de perte (E'') qui représente l'énergie dissipée par frottements internes dus à la composante visqueuse du biomatériau par :

$$E'' = \frac{\sigma_{max}}{\varepsilon_{max}} \sin(\delta) \tag{2.19}$$

si bien que :

$$E^* = E' + iE'' \tag{2.20}$$

- Relaxation mécanique

L'apparition d'une mobilité moléculaire dans le biomatériau dépend de la fréquence de sollicitation et de la température. Elle se manifeste par un phénomène d'absorption, qualifié de relaxation mécanique. Cette relaxation mécanique donne lieu à un stockage d'énergie qui s'accompagne d'une augmentation du déphasage entre la contrainte et la déformation. On qualifie ce déphasage par la tangente de l'angle de perte d'énergie ou tanδ. Il correspond au rapport de l'énergie consommée par dissipation visqueuse sur l'énergie stockée de façon élastique selon la relation :

$$\tan\delta = E''/E' \tag{2.21}$$

Les modes de relaxation mécanique se manifestent par un pic dans l'angle de perte tanδ pour une température T_{max} lors d'un balayage en température à une fréquence de sollicitation fixée. La figure 2.21 présente les spectres obtenus pour le polyméthacrylate de méthyle pour un essai en torsion (détermination des modules en cisaillement G' et G'').

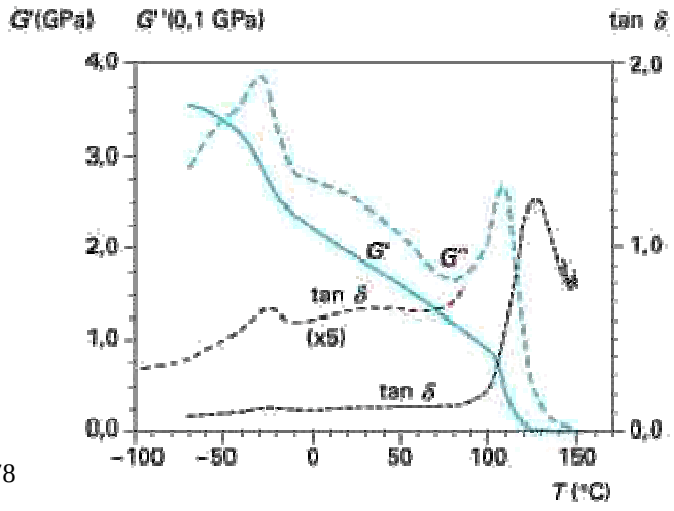


Figure 2.21. *Analyse thermomécanique du polyméthacrylate de méthyle à la fréquence de 1 Hz*

4.5.3. Appareillage

Les analyses sont réalisées avec le dispositif DMTA V® (Rheometric Scientific *Inc.*, Piscataway, NJ 08854 ; USA) (Figures 2.22). Cet appareil est couplé à un ordinateur muni du logiciel Orchestrator. Une analyse en mode subambiant (< 5 °C) a nécessité la mise en œuvre du groupe de froid correspondant permettant de refroidir les fours par un système de circulation à l'azote liquide.



Figure 2.22.b. *Groupe de froid en milieu subambiant du DMTA V®*



Figure 2.22.a. *Analyseur thermomécanique dynamique DMTA V®*

4.5.4. Protocole expérimental

4.5.4.1. Préparation des échantillons

Des échantillons rectangulaires (L : 20mm ; l : 13mm ; h : 2mm) sont réalisés à l'aide d'un moule en PVC. Ce moule, dont les cotes correspondent à celle des échantillons, est rempli de produit monomère sous lumière inactinique. Un film de polypropylène transparent, tatoué de 8 cellules de cotes 5 x 6,5 mm, est déposé en surface du moule rempli d'échantillon. Le canon à photons (Ø = 10 mm) de la lampe halogène décrite au chapitre 3.1 est posé et centré au dessus de chaque cellule (figure 2.23).

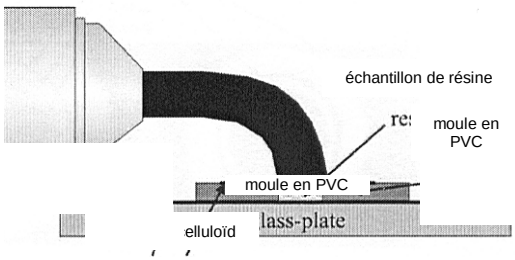
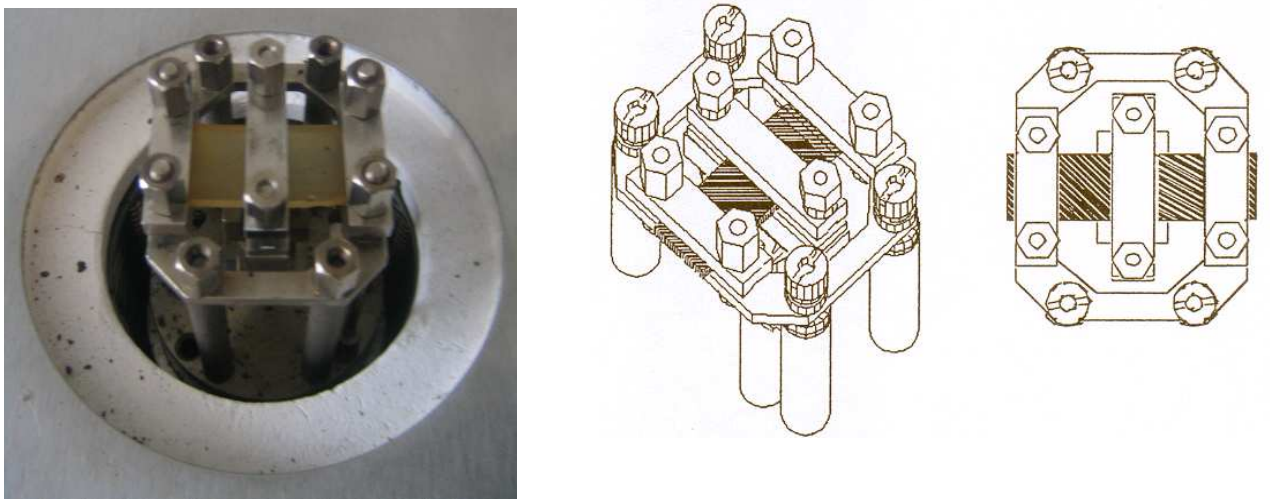


Figure 2.23. *Système de fabrication des échantillons pour les essais en DMTA.*

Chaque cellule est ensuite irradiée en mode standard « haute intensité » (1.200 $mW.cm^{-2}$) sur une période de 60s. Après la photopolymérisation des 8 cellules, l'échantillon est désincarcéré de son moule en PVC. Il est ensuite photopolymérisé de la même façon sur son coté verso. L'échantillon est passé au banc d'essai 24 heures après sa fabrication afin de respecter le phénomène de post-réticulation propre aux matrices base diméthacrylate mais également de limiter le risque de vieillissement physique au sein du réseau polymère.

4.5.4.2. Configuration du montage (figures 2.24)

Le module de YOUNG en flexion de nos échantillons est inférieur à 10 GPa. C'est la raison pour laquelle, pour respecter le cahier des charges du fabricant, nous avons choisi de configurer le montage pour un test en flexion double encastrement (« *Dual Cantilever Bending Geometry* »).



Figures 2.24. *Montage de l'échantillon en configuration de test en flexion double encastrement*

4.5.4.3. Programme d'essai

- *Domaine de linéarité*

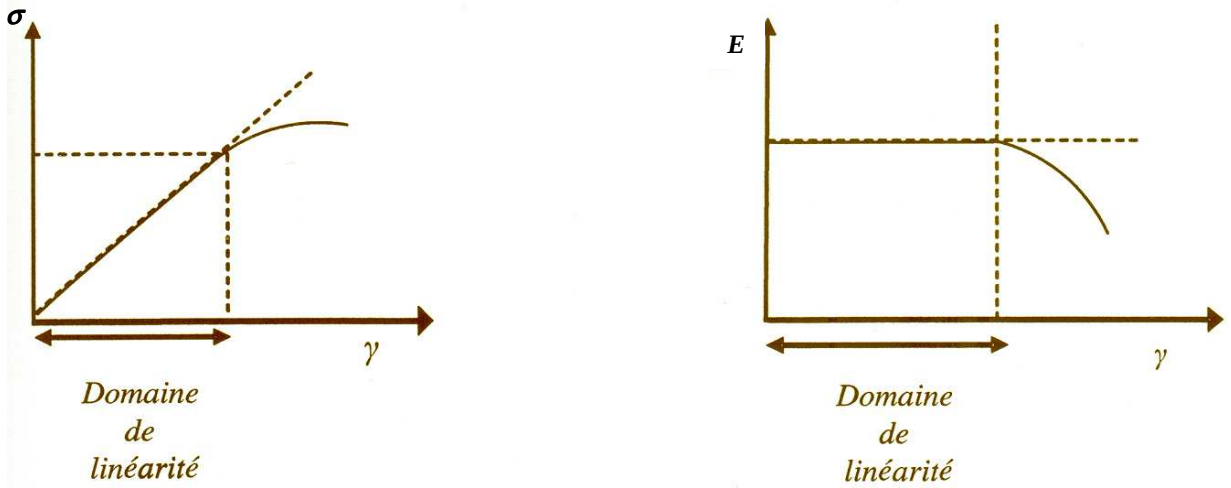
Il est indispensable de déterminer, préalablement à tout essai mécanique, le domaine de linéarité de l'échantillon. Il se définit comme l'ensemble des sollicitations pour lesquelles la contrainte reste proportionnelle à la déformation, c'est-à-dire l'ensemble des sollicitations pour lesquelles la loi de Hooke est respectée. En dehors du domaine de linéarité, les contraintes imposées au biomatériau sont trop importantes et provoquent une désorganisation structurelle de son réseau.
Par conséquent, afin de préserver l'intégrité de l'échantillon, c'est-à-dire pour que le matériau ne subisse aucune déformation irréversible et donc aucun endommagement structural irréversible, le suivi des valeurs de E', E" et $\tan\delta$ doivent être réalisées dans le domaine de linéarité du biomatériau.

Il s'agit d'établir un programme d'essais préliminaires où l'échantillon est soumis à un balayage en déformation sur différentes fréquences de sollicitation et à température constante. Les courbes schématiques présentées figures 2.25 mettent en évidence le domaine de linéarité.
Les résultats de ces essais sont présentés en annexe E.

- *Caractéristiques*

Afin de déterminer les valeurs de T_g des produits, nous avons paramétré le système pour un test en balayage en températures (« Dynamic Temperature Ramp Test »). Cette expérimentation a été réalisée dans les conditions suivantes :

- balayage en température : de -100 à 200 °C.
- vitesse de montée en température : 5°C.min^{-1}.
- fréquence : 0,1 Hz (0,63 rad.s^{-1}).
- déformation constante de 0,015 à 0,02% pour respecter le domaine de linéarité des échantillons.



Figures 2.25. *Le domaine de linéarité mis en évidence lors d'un balayage en déformation.*

4.6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IRTF)

4.6.1. Principe de la méthode

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou IRTF : *Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier*) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, *via* la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est une méthode de caractérisation rapide et sensible pour la plupart des molécules existantes.

Dans cette étude, les mesures en IRTF sont utilisées pour déterminer le degré conversion (DC) des différentes matrices mises au banc essai. L'IRTF permet de détecter les vibrations des doubles liaisons C=C avant et après la photopolymérisation des échantillons.

4.6.2. Appareillage

Le spectromètre infrarouge utilisé est le BRUKER IFS 25® (Bruker Optics *Inc.*, Manning Park, Billerica MA 01821, USA). Les spectres obtenus sont traités par le logiciel OPUS NT.

4.6.3. Protocole expérimental

4.6.3.1. Préparation des échantillons

La méthode d'analyse dans un spectromètre infrarouge dépend de la nature (solide ou liquide) de l'échantillon à analyser.

- Échantillons liquides

Deux pastilles de bromure de potassium (KBr), n'absorbant pas dans l'infrarouge, sont soigneusement nettoyées à l'acétone. Les monomères et comonomères, sous forme d'échantillons liquides de 1 ml, sont placés entre les deux pastilles de KBr plaquées l'une contre l'autre. L'ensemble est ensuite mis en place dans la cellule du spectromètre pour analyse.

- Échantillons solides

Les plaques polymères et copolymères sont fabriquées selon la procédure relevée au sous-chapitre 5.5.4.1. Des échantillons de 2 ±0,1 mg, issu de ces plaques, sont ensuite finement broyés dans un mortier en présence de 200 ±0,1 mg de KBr en poudre. L'ensemble est transféré dans une capsule qui est insérée dans une presse imposant 300 $kg.cm^{-2}$ de pression. Une pastille/échantillon est ainsi constituée pour l'analyse.

4.6.3.2. Programme d'essai

Le système a été paramétré pour des essais en absorbance. Les spectres ont été obtenus sur une moyenne de 128 scans (résolution : 2 cm^{-1}) pour une gamme de fréquences de vibration allant de 4.000 à 600 cm^{-1}.

- Matrices base Bis-GMA

La quantité de liaisons C=C du groupement vinyle présente dans l'échantillon exposé à l'irradiation infrarouge est caractérisée par l'intensité d'absorbance du pic à 1640-1635 cm^{-1}. Le DC est donc directement lié à la diminution de l'intensité d'absorbance de ce pic entre un échantillon de monomères ou de comonomères et l'échantillon de polymères ou de copolymères correspondant. L'intensité d'absorbance du pic de C=C des liaisons vinyles est ensuite référencée au pic d'absorbance constant à 1610-1605 cm^{-1} assigné aux liaisons C=C des deux noyaux aromatiques de la molécule de Bis-GMA (figure 2.26).

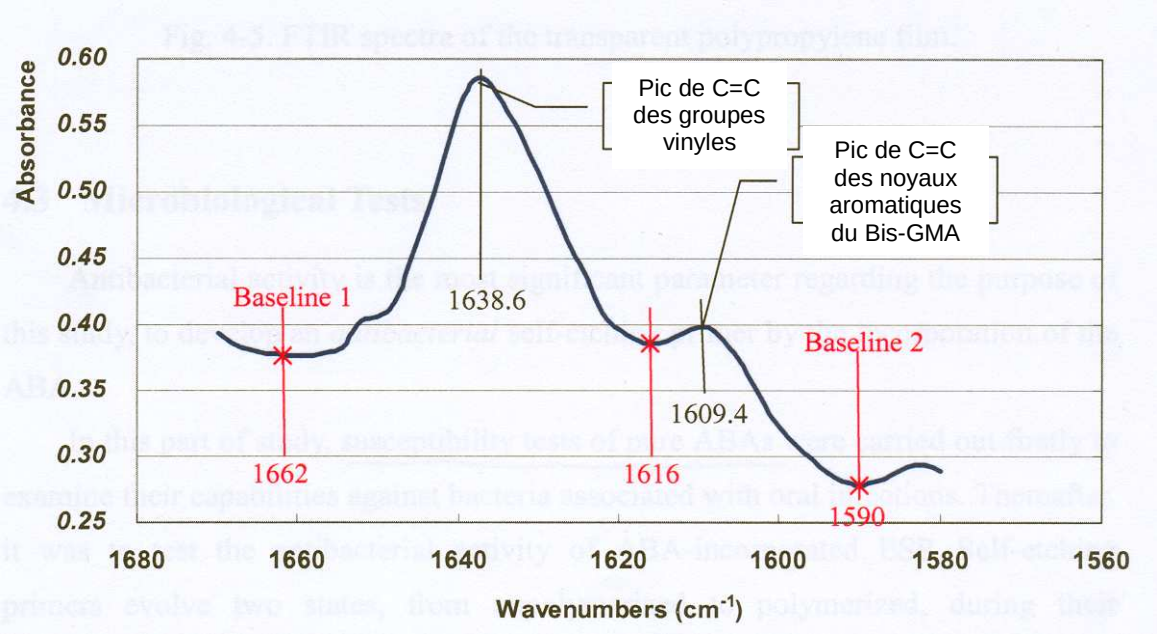


Figure 2.26. *Détermination des intensités d'absorbance des liaisons C=C pour les longueurs d'ondes à 1640-1635 cm^{-1} (groupement vinyle) et à 1610-1605 cm^{-1} (noyaux aromatiques du Bis-GMA)*

Une méthode d'intégration à deux intégrales est ensuite utilisée pour le calcul du rapport des aires de pics, respectant les recommandations de Rueggeberg *et coll.* [156]. Le pourcentage de doubles liaisons C=C n'ayant pas réagi est calculé à partir de l'équation suivante :

$$C{=}C\% = \frac{[C{=}C_{vin}/C{=}C_{aro}]_{polymère}}{[C{=}C_{vin}/C{=}C_{aro}]_{monomère}} \times 100 \qquad (2.22)$$

avec :
$C{=}C_{vin}$: aire (intégrée) de la bande d'absorbance de la liaison C=C du groupement vinyle.
$C{=}C_{aro}$: aire (intégrée) de la bande d'absorbance de la liaison C=C des noyaux aromatique du Bis-GMA (stable).

Le DC est ensuite déterminé selon la relation suivante :

$$DC = 100 - C{=}C\% \qquad (2.23)$$

- Matrices base UEDMA

Le raisonnement est le même que celui présenté pour les matrices base Bis-GMA, mais l'intensité d'absorbance du pic de C=C des liaisons vinyles est cette fois référencée au pic d'absorbance des groupements imine (-NH-) situés de part et d'autre de la molécule d'UEDMA. Le groupement imine présente une forte intensité d'absorbance entre 1630 et 1700 cm^{-1} et une intensité d'absorbance moyenne entre 1500 et 1590 cm^{-1}. Conformément aux recommandations de Guerra *et coll.* [157], nous avons choisi de nous référer à ce pic d'absorbance - référencé dans nos essais à la bande 1540-1535 cm^{-1} - dont l'intensité est moyenne mais la signature plus précise.

4.7. SUIVI RHEOLOGIQUE DE LA RETICULATION PAR SPECTROSCOPIE MECANIQUE

4.7.1. Généralités

Il s'agit du suivi rhéologique par spectroscopie mécanique de la cinétique d'évolution des modules élastique et visqueux des matrices tout au long du processus de réticulation. Le principe de la méthode est le même que celui décrit dans le paragraphe 4.2.1, à la différence que le rhéomètre impose dans ce cas une déformation sinusoïdale. Dans ce cadre, un dispositif original a été spécifiquement conçu et adapté au rhéomètre pour irradier les échantillons en continu.

4.7.2. Principe de la méthode

L'augmentation progressive de la viscosité des échantillons au cours de leur réticulation fait passer les matrices de l'état de corps visqueux idéal à l'état de corps viscoélastique. En rhéologie, on dit que l'échantillon passe de l'état de liquide newtonien - présentant une viscosité constante quelque soit la vitesse ou l'amplitude de déformation - à l'état de liquide rhéoplastifiant (rhéoépaississant) - dont la viscosité augmente quel que soit la vitesse ou l'amplitude de déformation.

De manière à établir un lien entre des réalités physiques observables et la théorie, il convient d'expliquer de façon plus approfondie le principe de fonctionnement du rhéomètre qui impose une déformation sur l'échantillon tout en mesurant la contrainte qui en résulte sur celui-ci.

4.7.2.1. Déformation

Comme nous l'avons vu au paragraphe 4.2.3.2 (équation 2.1), la déformation (γ), qui est définie par la relation suivante :

$$\gamma_r = \theta.r/H \tag{2.1}$$

Dans la mesure où l'on peut considérer le rapport r/H comme une valeur constante, on peut déduire que la déformation est directement proportionnelle à l'angle de rotation imposé par le rhéomètre. Comme le système utilisé dans cette expérimentation soumet une déformation sinusoïdale, on peut également écrire :

$$\gamma = \gamma_{max.}\, e^{i\omega t} \tag{2.24}$$

avec :

γ_{max} : déformation maximale imposée par le rhéomètre,
$e^{i\omega t}$: $\cos(\omega t) + i.\sin(\omega t)$.

4.7.2.2. Contrainte

Pour un échantillon soumis à une déformation sinusoïdale et passant de l'état de corps visqueux idéal à celui de corps viscoélastique, la contrainte enregistrée par le plateau supérieur peut s'écrire :

$$\tau = \tau_{max.}\, e^{i(\omega t+\delta)} \tag{2.25}$$

avec :

τ_{max} : contrainte maximale enregistrée par le rhéomètre.
$e^{i(\omega t+\delta)}$: $\cos(\omega t + \delta) + i.\sin(\omega t + \delta)$.
δ : déphasage déformation/contrainte.

4.7.2.3. Lois de HOOKE et de NEWTON

- *Modèle Hookéen*

Comme on l'a vu dans le sous-chapitre 5.5.2, dans le modèle de HOOKE, la contrainte est proportionnelle et en phase avec la déformation : a une déformation maximale correspond une contrainte maximale. L'application de l'équation 2.8 aux grandeurs utilisées en rhéologie donne :

$$G = \tau/\gamma \tag{2.26}$$

avec

G : module élastique en cisaillement.

Ceci implique que la courbe des contraintes est en phase avec la courbe des déformations. Lorsqu'une déformation sinusoïdale est imposée, pour que les deux courbes soient en phase il faut que :

$$e^{i\omega t} = e^{i(\omega t+\delta)}$$

et donc que :

$$\omega t = \omega t + \delta$$

ce qui implique que :

$$\delta = 0$$

Dans le cas d'un matériau Hookéen pur, la contrainte est en phase avec la déformation : le déphasage est nul.

- *Modèle Newtonien*

Pour un corps visqueux idéal ou liquide newtonien, la contrainte n'est pas proportionnelle à la déformation mais à la vitesse de déformation. Mathématiquement, la vitesse de déformation se traduit par la dérivée de cette déformation par rapport au temps. L'application de l'équation 2.11 aux grandeurs utilisées en rhéologie donne :

$$\tau = \eta . \frac{d\gamma}{dt} \tag{2.27}$$

soit :

$$\tau = \eta . \dot{\gamma} \tag{2.28}$$

η : viscosité (Pa.s)
τ : contrainte (Pa)
$\dot{\gamma}$: gradient de vitesse de cisaillement (s^{-1})

Pour un liquide newtonien pur, les courbes contrainte/déformation sont décalées de π/2, c'est-à-dire qu'il existe un déphasage de π/2 entre les deux courbes.

- *Conclusions*

Les lois de HOOKE et de NEWTON caractérisent les matériaux les plus extrêmes. On dit d'ailleurs que G et η sont des fonctions matérielles, car elles caractérisent le matériau.
Bien évidemment, les matrices étudiées dans ce travail ne sont ni des corps Hookéens purs ni des corps Newtoniens purs. C'est pourquoi il est nécessaire d'établir des relations entre ces deux modèles pour caractériser ces produits.

4.7.2.4. Viscoélasticité

Dans la plupart des biomatériaux, il existe une compétition entre leurs propriétés visqueuses et leur comportement à rétablir un équilibre bouleversé lorsqu'il est soumis à une contrainte. On définit les matériaux viscoélastiques comme l'ensemble des matériaux dont le déphasage contrainte/vitesse de déformation est compris entre 0 et π/2. Comme nous l'avons explicité dans l'équation 2.20, en rhéologie, on peut écrire :

$$G^* = G' + iG'' \tag{2.29}$$

avec :
G^* : module complexe en cisaillement.
G' : module de conservation en cisaillement (ou composante réelle).
G'' : module de perte en cisaillement (ou composante imaginaire).

sachant que

$$G' = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}} \cos\delta \tag{2.30}$$

$$G'' = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}} \sin\delta \qquad (2.31)$$

Pour obtenir G', il faut connaître τ_{max}, γ_{max} et δ. Pour déterminer τ_{max} et γ_{max}, le rhéomètre va relever les valeurs maximales des deux signaux sur plusieurs cycles. Pour déterminer le déphasage δ, le rhéomètre va noter, dans un premier temps, le passage à 0 de la courbe de déformation puis, dans un deuxième temps, le passage à 0 de la courbe de contrainte. Entre les deux passages à 0, il va s'écouler un certain temps (Δt).
Au temps Δt et selon l'équation 2.25, la contrainte peut s'écrire :

$$\tau = \tau_{max.}\, e^{i\,[\omega(t+\Delta t)]} = \tau_{max.}\, e^{i\,(\omega t+\omega\Delta t)} = \tau_{max.}\, e^{i\,(\omega t+\delta)} \qquad (2.32)$$

On peut en déduire que $\delta = \omega\Delta t$ et donc que $\Delta t = \delta/\omega$. Le rhéomètre possède ainsi toutes les valeurs nécessaires pour le calcul de G'. Le principe est équivalent pour le calcul de G".

4.7.3. Appareillage

4.7.3.1. Rhéomètre

L'ensemble des expérimentations sont effectuées sur le rhéomètre RDA III® (Rheometric Scientific Inc., Piscataway, NJ 08854 ; USA) piloté par le logiciel RSI Orchestrator. Plus récent, cet appareil est en tous points comparables au RFS II® présenté au paragraphee 4.2.2. Il est cependant doté d'une chambre noire thermostatée équipée d'un thermocouple, permettant de travailler à l'abri de la lumière et à température contrôlée (figure 2.27).



Figure 2.27. *Rhéomètre RDA III®.*

La station de mesure comprend un moteur et un capteur de couple/déplacement. L'échantillon réalise l'interface entre le moteur et le capteur *via* deux plateaux de polychlorure de vinyle (PVC). Le moteur impose une déformation sinusoïdale angulaire définie, tandis que le capteur mesure le couple résultant. La déformation linéaire, correspondant à la variation de l'épaisseur de l'échantillon, peut être suivie, tout au long de la réticulation, par un comparateur intégré au capteur.

4.7.3.2. Photoréticulation (figure 2.28)

Le canon à photons de la lampe halogène décrite dans le paragraphe 3.1 est équipé d'un embout muni de deux fibres optiques (∅ : 2,5 mm) qui viennent traverser, en leur centre, les plateaux en PVC. Ces plateaux sont donc à l'origine de l'insolation de l'échantillon. Le PVC est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction élevé (n_p = 1,525)[133], autorise la transillumination de la lumière diffusée dans le bleu par l'intermédiaire des fibres optiques. La lampe a été utilisée sur son mode standard « haute intensité » (1.200 mW.cm^{-2}) sur une période de 600s. La puissance d'irradiation de chaque plateau (10 mW.cm^{-2}) a été contrôlée à l'aide du radiomètre décrit dans le paragraphe 4.3.2.6.



Figure 2.28. *Insolation des plateaux en PVC via les fibres optiques (puissance d'irradiation : 50 mW.cm^{-2})*

4.7.4. Protocole expérimental

4.7.4.1. Montage (figure 2.29)

L'échantillon de 2 ±0,5 ml est disposé de manière homogène, sous lumière inactinique, entre les deux entrefers équipés des plateaux en PVC (Ø : 10 mm). L'entrefer supérieur, immobile, est connecté au capteur tandis que l'entrefer inférieur, rotatif, est connecté au moteur. Le diamètre des plateaux et le volume de l'échantillon testé autorisent une hauteur (h) entre les entrefers de 1 $\pm 10^{-3}$ mm, contrôlée par le comparateur. L'échantillon prend donc la forme d'un cylindre idéal (∅ = 10 mm ; h = 1 mm). Le système est ensuite enfermé dans la chambre noire thermostatée.



Figure 2.29. *Echantillon (∅ = 10 mm ; h = 1 mm) en cours d'essai*

4.7.4.2. Domaine de linéarité du matériau

Le domaine de linéarité du matériau peut être défini comme l'ensemble des sollicitations pour lesquelles la contrainte sera proportionnelle à la déformation. En dehors de ce domaine de linéarité, les contraintes imposées aux matériaux sont trop importantes et provoquent une désorganisation structurelle de celui-ci. Par conséquent, afin de préserver l'intégrité des échantillons, le suivi de la viscosité du produit doit se faire dans une gamme de déformation respectant le domaine de linéarité du matériau à étudier.

Le logiciel RSI Orchestrator est configuré pour des essais en cisaillement. Il est paramétré selon un test de balayage en déformation (« *Steady Strain Sweep Test* »). Cela signifie que la vitesse de déformation reste constante tandis que l'amplitude de déformation va augmenter de façon régulière :

- vitesse/fréquence de rotation de l'entrefer inférieur rotatif (ω) : 0,1 rad.s^{-1}
- déformation initiale (γ_i) : 2.10^{-4}
- déformation finale (γ_f) : 10^{-1}
- température : 25 C°.

Les essais préliminaires de détermination du domaine de linéarité ont été réalisés pour toutes les matrices. Pour exemple, le domaine de linéarité d'UEDMA est fourni en annexe F.

4.7.4.3. Caractéristiques de l'essai

Le logiciel RSI Orchestrator est configuré pour des essais en cisaillement. Il est paramétré selon un test de balayage dans le temps avec maintient des paramètres vitesse et déformation (« Dynamic Time Sweep Test »). Aucun paramètre ne doit varier, sauf le temps, car la réticulation du produit va, à elle seule, entraîner une augmentation de sa viscosité. Cela signifie que la vitesse et l'amplitude de déformation vont rester constantes :

- Fréquence/vitesse de rotation de l'entrefer inférieur rotatif (ω) : 10 rad.s^{-1}
- déformation imposée (γ) : 0,1%
- température : 22 C°.
- période d'enregistrement : 7.000 s.

4.8. CONTRACTION DE RETICULATION

4.8.1. Généralités

L'objectif est d'estimer de manière quantitative les valeurs de retrait de réticulation pour chaque type de matrice. Les résultats pourront permettre une extrapolation sur la stabilité dimensionnelle des produits.

4.8.2. Principe de la méthode

Le système d'enregistrement du retrait est intégré au système présenté dans le paragraphe 4.7. Dans ce montage, nous disposons du rhéomètre RDA III® dont le capteur - couplé à un comparateur dont la précision est de l'ordre du micron - est débrayable dans le sens vertical. Ce capteur a donc la capacité d'enregistrer les valeurs rhéologiques des échantillons pendant leur réticulation, mais également celle d'enregistrer le déplacement se produisant entre les deux plateaux. En d'autres termes, le capteur est capable d'enregistrer les valeurs de la contraction linéaire (*CL*) en continu.

Pour obtenir les valeurs de contraction volumique (*CV*) à partir des valeurs de *CL*, il est nécessaire de transposer les variations dimensionnelles axiales de l'échantillon aux variations dimensionnelles d'un polyèdre régulier. La formule générale définissant le volume d'un polyèdre régulier s'écrit :

$$V = \alpha.l^3 \tag{2.33}$$

avec :
V : volume
α : constante (cube = 1 ; sphère = $\frac{4}{3}\pi$)
l : rayon

La variation volumique s'opérant durant le retrait de réticulation peut donc s'écrire :

$$dV = \alpha.d(l^3) = 3\alpha.\, l^2.dl \tag{2.34}$$

si l'on appelle V_i et l_i les valeurs de volume et de rayon initiales avant polymérisation et V_f et l_f les valeurs de volume et de rayon finales après polymérisation, on peut écrire :

$$\Delta l = l_f - l_i \text{ et } \Delta V = V_f - V_i$$

En posant la dérivée de dV, on peut écrire :

$$\int_{V_i}^{V_f} dV = \int_{l_i}^{l_f} 3\alpha l^2 dl$$

$$\left[V\right]_{V_i}^{V_f} = 3\alpha\left[\frac{1}{3}l^3\right]_{l_i}^{l_f}$$

comme $V_f - V_i = \alpha\,(l_f)^3 - (l_i)^3$

alors $\Delta V = \alpha\,(l_f^3 - l_i^3)$

$$\frac{\Delta V}{V_i} = \frac{\alpha\left(l_f{}^3 - l_i{}^3\right)}{V_i} = \frac{\alpha\left(l_f{}^3 - l_i{}^3\right)}{\alpha l_i{}^3} = \left(\frac{l_f}{l_i}\right)^3 - 1$$

$$\frac{\Delta V}{V_i} = \left(\frac{l_i + \Delta l}{l_i}\right)^3 - 1 = \left(1 + \frac{\Delta l}{l_i}\right)^3 - 1 = 1 + 3\frac{\Delta l}{l_i} + \beta\left(\frac{\Delta l}{l_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l_i}\right)^3 - 1$$

$$\frac{\Delta V}{V_i} = 3\frac{\Delta l}{l_i} + 3\left(\frac{\Delta l}{l_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l_i}\right)^3$$

$$\frac{\Delta V}{V_i} = 3\frac{\Delta l}{l_i} + 3\left(\frac{\Delta l}{l_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l_i}\right)^3$$

Pour obtenir des valeurs de pourcentage, on multiplie tous les termes par 100 :

$$\frac{\Delta V}{V_i} \times 100 = 3\left(\frac{\Delta l}{l_i}\right) \times 100 + 3\left(\frac{\Delta l}{l_i}\right)^2 \times 100 + \left(\frac{\Delta l}{l_i}\right)^3 \times 100$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V_i} \times 100\right) = 3\left(\frac{\Delta l}{l_i} \times 100\right) \times \frac{100}{100} + 3\left(\frac{\Delta l}{l_i} \times 100\right)^2 \frac{100}{100^2} + \left(\frac{\Delta l}{l_i} \times 100\right)^3 \frac{100}{100^3}$$

Soit finalement :

$$CV\% = 3\ (CL\%) - 0{,}03\ (CL\%)^2 + 0{,}0001\ (CL\%)^3 \qquad (2.35)$$

4.8.3. Porte-échantillon

Comme on l'a vu dans le paragraphe 4.7.3.1, les plateaux porte-échantillons sont en PVC. Ce matériau ne peut opérer de liaison chimique avec les groupements méthacrylates des échantillons. Ceci va permettre d'éviter que se développent des contraintes de contraction aux interfaces échantillon/plateaux. Le retrait linéaire va donc pouvoir s'opérer de façon libre.

4.8.4. Caractéristiques de l'essai

Le protocole utilisé est en tout point identique à celui présenté au paragraphe 4.7.4, à la seule différence que le rhéomètre n'impose plus aucune déformation en cisaillement afin que le retrait puisse s'établir librement, sans risque de briser les chaînes macromoléculaires durant l'enregistrement.

Le logiciel RSI Orchestrator est configuré pour un test de balayage dans le temps sans vitesse ni déformation imposées (« Stored Test Setup ») :

- fréquence/vitesse de rotation de l'entrefer inférieur rotatif (ω) : 0 rad.s^{-1}
- déformation imposée (γ) : 0
- température : 25 C°.
- période d'enregistrement : 7.000 s.

5. ANALYSE STATISTIQUE

Tous les essais seront reproduits cinq fois afin de mettre en évidence la reproductibilité des expériences. Cependant, des tests non paramétriques seront utilisés pour dépouiller les résultats expérimentaux. En effet, même si les produits sont de même nature, que de nombreux paramètres sont contrôlés et fiabilisés par la reproductibilité des montages expérimentaux, l'effectif réduit des groupes (5) imposent ce type de tests statistiques. L'inconvénient majeur des méthodes non paramétriques est leur moindre précision par rapport aux tests paramétriques.

Les valeurs moyennes et les déviations standards ont été collectées pour chaque grandeur de caractérisation. Pour évaluer l'influence des matériaux sur les résultats, il faut utiliser une technique statistique permettant de comparer les moyennes de plus de deux populations distinctes. A ce titre, une analyse de la variance a été menée avec un test ANOVA (acronyme du terme anglais ***AN****alysis* ***Of VA****riance*) modifié par Tukey (test de comparaisons multiple entre les moyennes pour localiser les différences détectées par le test ANOVA). Pour étudier l'existence de relation entre deux variable, c'est-à-dire entre l'ensemble des paramètres enregistrés entrent eux, une procédure de corrélation simple de PEARSON a été instaurée.

L'ensemble des tests statistiques ont été réalisés avec un seuil de signification de 5% ($\alpha < 0{,}05$).

CHAPITRE III

ETUDE DES PRODUITS DE BASE ET DE LEUR DEGRE DE CONVERSION

Chapitre III
Etude des Produits de Base et de leur Degré de Conversion

INTRODUCTION **93**

1. PURETE DES MONOMERES **93**
1.1. Résultats 93
1.1.1. Bis-GMA 94
1.1.2. UEMA 95
1.1.3. TEGDMA 96
1.2. Discussion 97

2. PROPRIETES PHYSIQUES LIEES A LA MOBILITE MOLECULAIRE **97**
2.1. Comportement Rhéologique 97
2.1.1. Choix des ratios de comonomères 97
2.1.2. Résultats 98
2.1.3.Discussion 100
2.2. Température de transition vitreuse : $T_{g(monomère)}$ 101
2.2.1. Résultats 101
2.2.2. Discussion 101

3. CONTROLE DES RETICULATIONS **104**
3.1. Choix des fréquences caractéristiques des groupes fonctionnels 104
3.1.1. Matrices à base de Bis-GMA 104
3.1.2. Matrices à base d'UEDMA 104
3.1.3. Matrice de polymère TEGDMA pur 105
3.2. Résultats 105
3.3. Discussion 106

4. CONCLUSIONS **108**

INTRODUCTION

Avant d'aborder en détails l'étude des phénomènes de réticulation et de retrait dont les matrices développées dans ce travail sont le siège, il convenait de connaître :

- l'état de pureté des trois monomères utilisés pour la synthèse des matrices.
- les comportements rhéologique et thermique de ces mêmes monomères et de leurs mélanges avant polymérisation.

A cette fin, les techniques mises en œuvre sont respectivement :

- la résonnance magnétique nucléaire du proton (^{1}H RMN).
- la rhéologie.
- l'analyse enthalpique différentielle.

Ces techniques viseront à mieux appréhender les phénomènes mis en jeu au cours des synthèses et à définir l'influence de certaines propriétés physico-chimiques des mélanges comonomères sur les comportements physique et rhéologique des produits durant et après leur photoréticulation.

1. PURETE DES MONOMERES

1.1. RESULTATS

Les deux monomères de base et le contrôleur de viscosité ont été caractérisés par ^{1}H RMN afin d'apporter plus informations sur leur structure, mais également pour vérifier leur pureté. À ce titre, les spectres correspondants et les attributions complètes des protons de chaque molécule sont présentés respectivement figures 3.1, 3.2, 3.3 et tableaux 3.1, 3.2, 3.3.

1.1.1. Bis-GMA

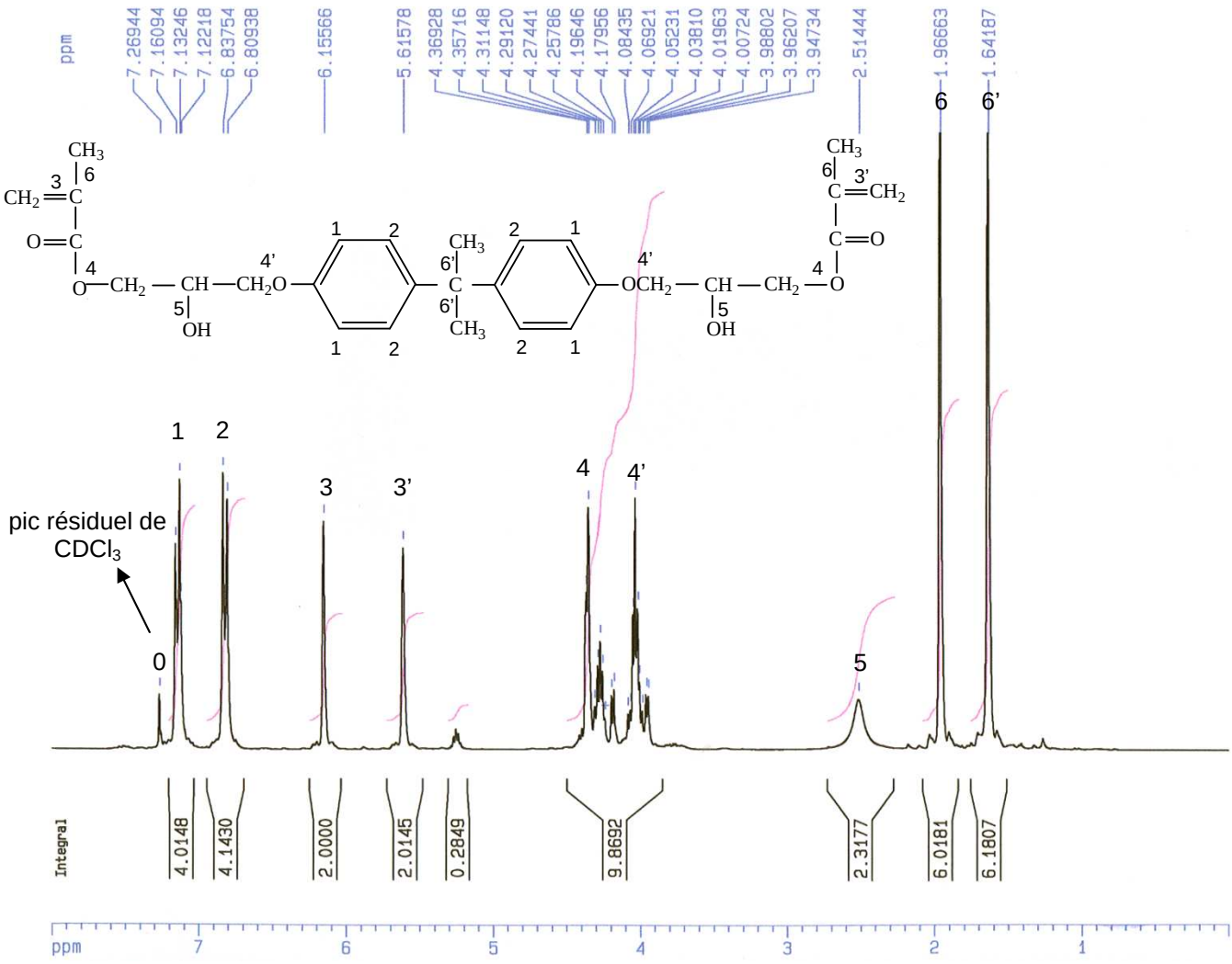


Figure 3.1. *Spectre ^{1}H RMN du monomère Bis-GMA.*

n°	Fonction	Déplacement chimique des protons (δ : ppm)
1	C-H (noyau aromatique)	7.16
2	C-H (noyau aromatique)	6.83
3	vinyle : $C=CH_2$	6.15
3’	vinyle : $C=CH_2$	5.61
4	$C-O-CH_2$ du groupe méthacrylate	4.3
4’	$O-CH_2$	4.06
5	hydroxyle : CH-OH	5.51
6	méthyle : $C-CH_3$	1.96
6’	méthyle : $C-CH_3$	1.64

Tableau 3.1. *Déplacements chimiques des différents groupes constituants du Bis-GMA.*

1.1.2. UEDMA

CH

(

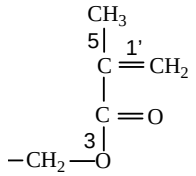
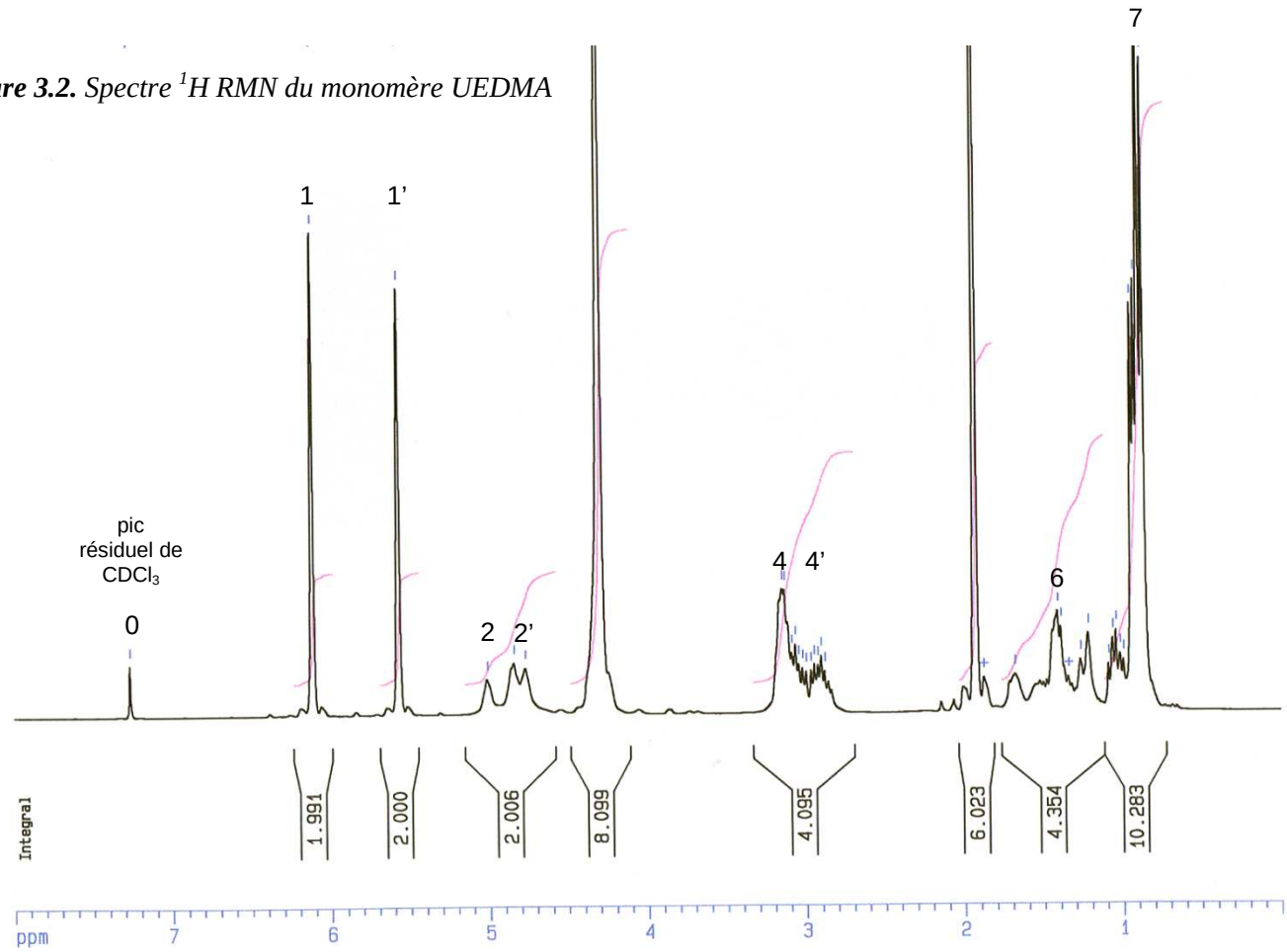


Figure 3.2. *Spectre ^{1}H RMN du monomère UEDMA*



n°	Fonction	Déplacement chimique des protons (δ : ppm)
1	vinyle : C=CH_2	6.15
1’	vinyle : C=CH_2	5.61
2	N-H	5.01
2’	N-H	4.84
3	O-CH_2	4.3
4	CH_2	3
4’	CH_2	2.94
5	méthyle : C-CH_3	1.93
6	groupe CH-CH_3	1.09
7	massif du C central	0.99

Tableau 3.2. *Déplacements chimiques des différents groupes constituants de l’UEDMA.*

1.1.3. TEGDMA

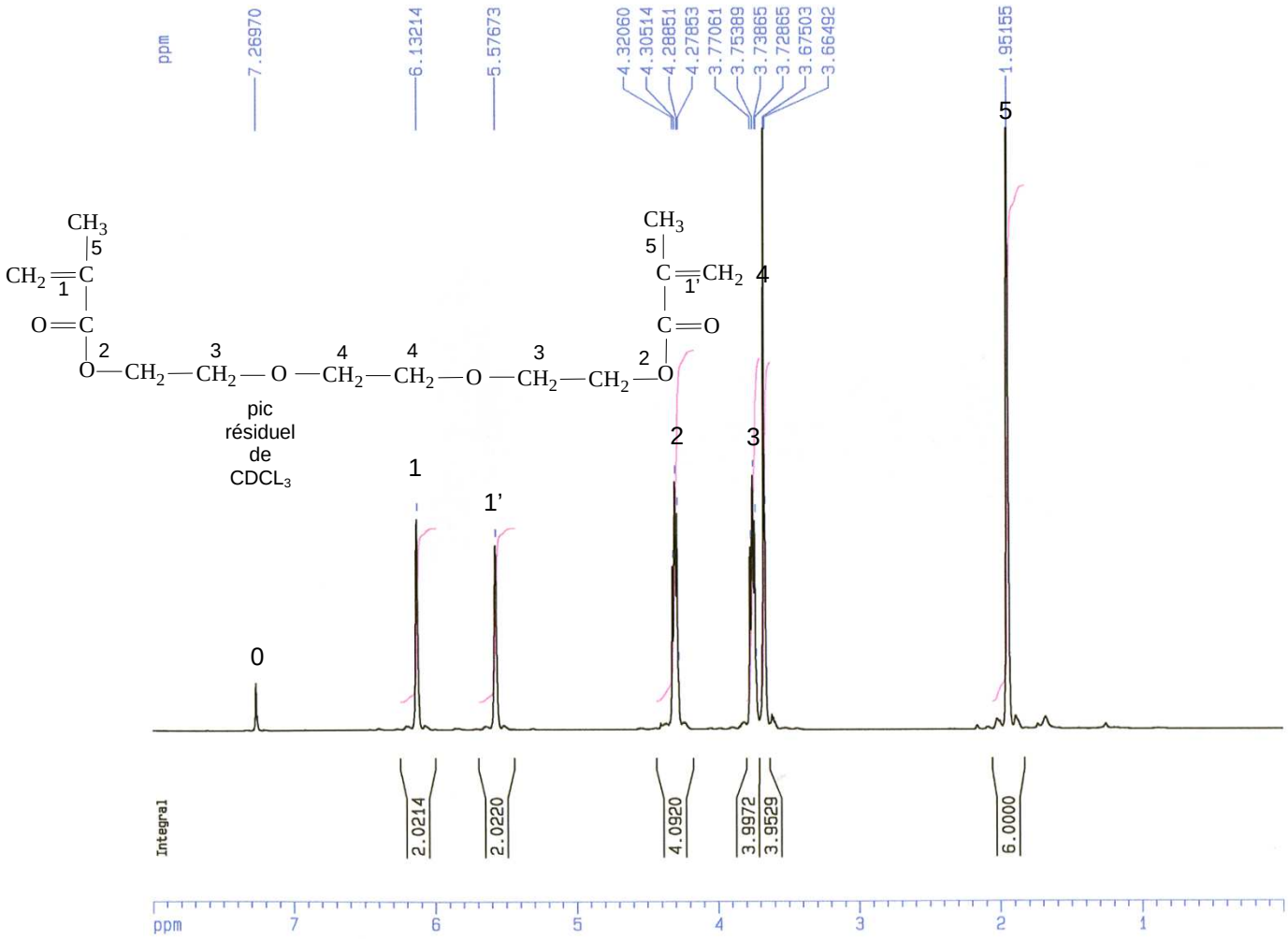


Figure 3.3. *Spectre ^{1}H RMN du monomère TEGDMA.*

n°	Fonction	Déplacement chimique des protons (δ : ppm)
1	vinyle : C=CH_2	6.13
1’	vinyle : C=CH_2	5.57
2	C-O-CH_2 du groupe méthacrylate	4.3
3	CH_2	3.75
4	CH_2	3.67
5	méthyle : C-CH_3	1.95

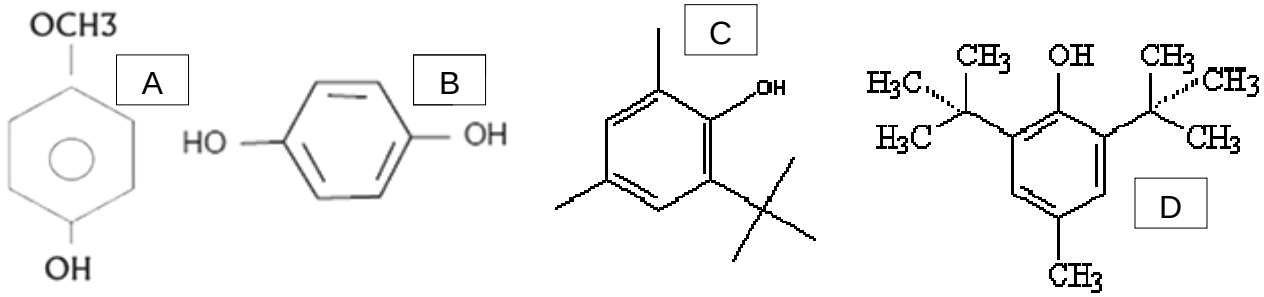
Tableau 3.3. *Déplacements chimiques des différents groupes constituants du TEGDMA.*

1.2. DISCUSSION

Nous avons choisi ces monomères parce qu'ils sont largement répandus dans la composition des matrices de nombreux composites présents sur le marché. De plus, malgré leur ancienneté, les matrices à base de mélanges de Bis-GMA, UEDMA et TEGDMA montrent une excellente tenue sur le plan de leurs propriétés physico-chimiques [9], optiques [158] et mécaniques [139].

Les résultats obtenus montrent la fiabilité des analyses réalisées. En effet, les protons, présents dans les groupements communs à chaque monomère, vinyle ($C=CH_2$), méthyle (CH_3) et $C-O-CH_2$ du groupement méthacrylate, présentent des déplacements chimiques identiques.

Les inhibiteurs, mélangés aux trois monomères purs, présentent tous des groupements aromatiques (figures 3.4) : MeHQ dans le Bis-GMA, HQ dans le Bis-GMA et le TEGDMA, le topanol dans l'UEDMA, et enfin la BHT dans l'UEDMA.



Figures 3.4. *Formules des quatre inhibiteurs présents dans les monomères purs.*
A : MeHQ, B : HQ, C : topanol, D : BHT

Les tables de référence des déplacements chimiques des protons révèlent que les pics des groupements aromatiques et OMe se trouvent respectivement entre 6,7 et 7,3 et entre 3,7 et 3,8 ppm. Ces signaux n'apparaissent pas sur les spectres RMN des trois monomères, ce qui confirme que ces inhibiteurs ne sont présents qu'à l'état de traces.

Enfin, les résultats mettent en avant la pureté des monomères utilisés, car, en dehors du pic résiduel de $CDCl_3$, aucune impureté n'a pu être décelée sur leurs spectres respectifs. Cette pureté constitue une des garanties de la reproductibilité des autres essais de caractérisation et des photoréticulations ultérieures.

2. PROPRIETES PHYSIQUES LIEES A LA MOBILITE MOLECULAIRE

2.1. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

2.1.1. Choix des ratios de comonomères

Plus de 90% des produits commerciaux sont synthétisés à partir de mélanges Bis-GMA/TEGDMA dont les viscosités sont généralement comprises entre 0,2 et 4 Pa.s. Dans cette gamme de viscosité, et en fonction de la quantité de charges incorporées, ces mélanges conduisent à des résines composites allant de la famille des fluides ("*Flow*") jusqu'aux condensables ("*Packable*") [159, 160]. Compte-tenu de ces données, nous avons choisi de réaliser des mélanges Bis-GMA/TEGDMA et UEDMA/TEGDMA présentant des viscosités du même ordre de grandeur que celles des mélanges à partir desquels sont fabriqués les composites présents sur le marché.

Ceci a conduit à l'élaboration de produits de différentes compositions dont nous avons analysé le comportement rhéologique et déterminé la viscosité.

2.1.2. Résultats

Comme nous l'avons vu dans le CHAPITRE II (paragraphe 4.2.3.2), la viscosité ou coefficient de viscosité (η) de l'échantillon est obtenue en appliquant l'équation de CROSS :

$$\eta = \tau . \dot{\gamma}^{-1} \qquad (2.3)$$

dans laquelle :
η : viscosité (Pa.s).
τ : contrainte (Pa).
$\dot{\gamma}$: gradient de vitesse de cisaillement (s^{-1}).

Les données enregistrées sont présentées sous la forme de diagrammes représentant l'évolution de η en fonction de $\dot{\gamma}$ (figure 3.5).

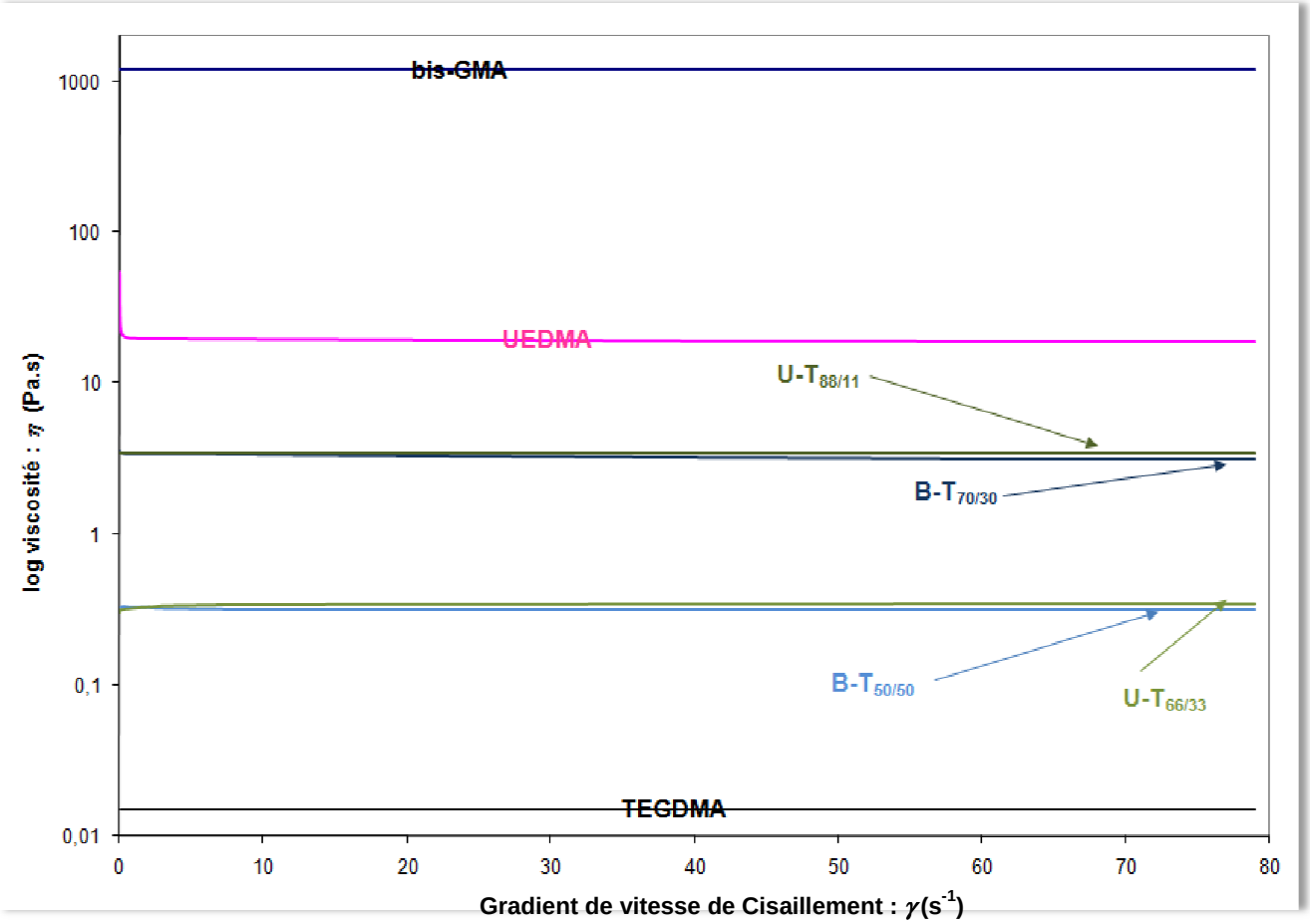


Figure 3.5. *Diagramme viscosité (η)/gradient de vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) des monomères et des mélanges de comonomères.*

Dans le domaine de gradient de vitesse de cisaillement utilisé, compris entre 0 et 80 s^{-1}, les courbes obtenues se présentent toutes sous la forme de droites horizontales, montrant que, dans ce domaine, la viscosité de chacun des produits demeure constante.
Le tableau 3.4 donne les valeurs des viscosités ainsi obtenues pour les trois monomères isolés ainsi que pour les quatre mélanges de comonomères retenus pour la suite de l'étude.

Produits	Code	Viscosité η (Pa.s)
Bis-GMA	**B**	1188 (±1,5)^{a}
UEDMA	**U**	22 (±0,3)^{b}
TEGDMA	**T**	0,01 (±10^{-2})^{e}
BisGMA-TEGDMA (70/30)	**B-T$_{70/30}$**	3,5 (±10^{-2})^{c}
BisGMA-TEGDMA (50/50)	**B-T$_{50/50}$**	0,28 (±10^{-2})^{d}
UEDMA-TEGDMA (88/11)	**U-T$_{88/11}$**	3,5 (±10^{-2})^{c}
UEDMA-TEGDMA (66/33)	**U-T$_{66/33}$**	0,28 (±10^{-2})^{d}

Tableau 3.4. *Viscosité (η) des systèmes monomères et comonomères présentés sous forme de moyennes et d'écart-types (entre parenthèses). Les valeurs regroupées par des lettres identiques ne montrent pas de différences statistiquement significatives (seuil de signification : $\alpha < 0,05$).*

Les résultats montrent clairement d'une part, que les viscosités des monomères purs sont très différentes et, d'autre part, que l'addition de TEGDMA contribue à les diminuer très nettement ce qui permet d'obtenir des mélanges homogènes Bis-GMA/TEGDMA et UEDMA/TEGDMA de compositions différentes mais de viscosités identiques, dont il sera intéressant de comparer les comportements de retrait et de contrainte durant la réticulation ainsi que certaines propriétés physiques des résines résultantes. Dans le cas présent, 2 mélanges de viscosité égale à 3,5 Pa.s et deux autres de viscosité égale à 0,28 Pa.s ont été isolés à cet effet (figure 3.6).

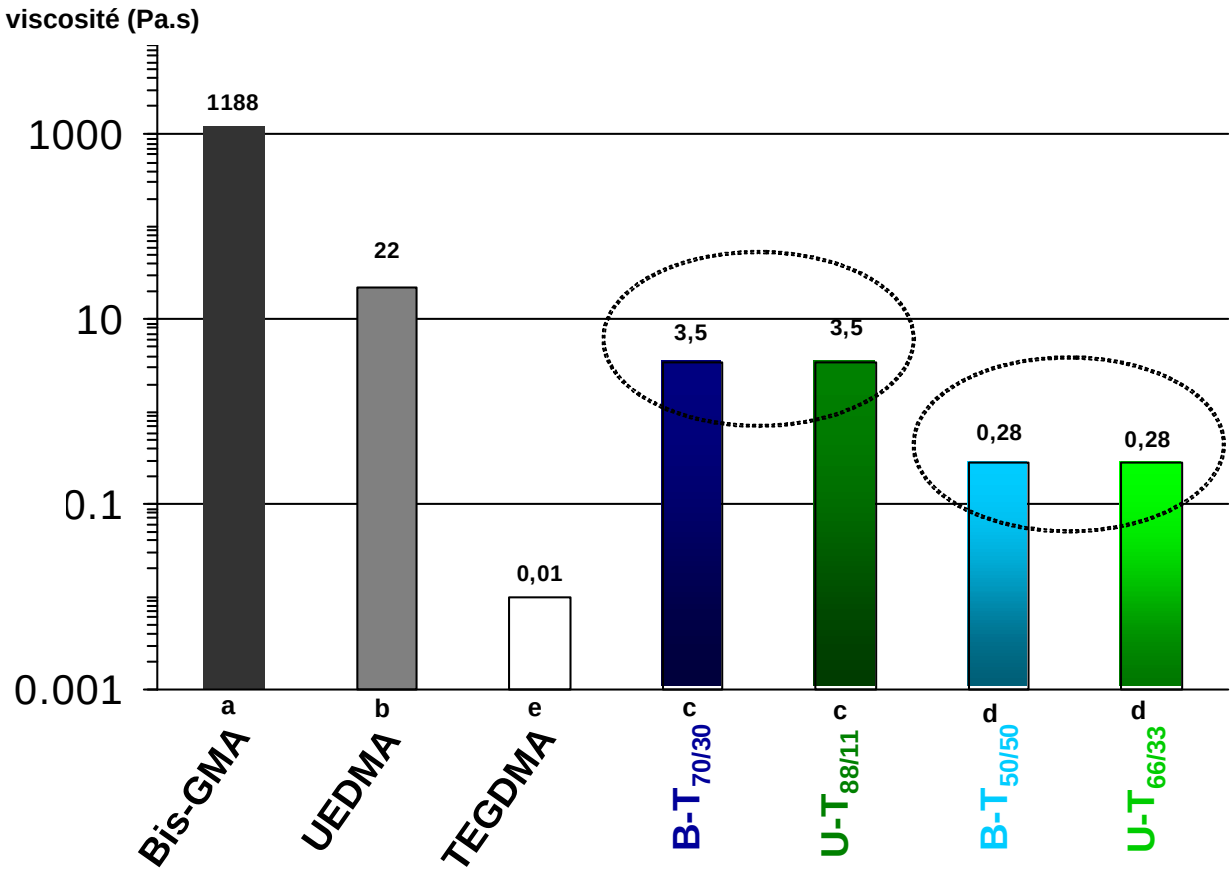


Figure 3.6. *Résultats des mesures de viscosité. Les valeurs regroupées par des lettres identiques ne montrent pas de différences statistiquement significatives ($\alpha < 0,05$)*

2.1.3. Discussion

La technique utilisant des plateaux parallèles est la plus largement répandue pour la mesure de la viscosité des matrices à usage odontologique [161, 162]. Elle a été choisie cette technique afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature. Les résultats obtenus montrent que tous les échantillons ont un comportement Newtonien, car leur viscosité est restée constante, quelque soit le gradient de vitesse de cisaillement imposé.

La bonne reproductibilité des résultats (écart-type : $\pm 10^{-2}$) est liée à l'homogénéité des mélanges de comonomères réalisés à l'aide du dispositif DAC 150 FVZ-K®. La fiabilité de cette opération est due à la double centrifugation asymétrique, technique non-invasive, permettant par ailleurs, d'éviter l'incorporation de bulles d'air durant le processus de malaxage [163].

La sélection judicieuse des ratios 50/50 et 70/30 en poids pour les mélanges Bis-GMA/TEGDMA a permis d'obtenir des mélanges présentant respectivement des viscosités de 0,28 et 3,5 Pa.s. Des valeurs identiques ont pu être obtenues pour les mélanges UEDMA/TEGDMA. Ces valeurs sont dans la gamme des viscosités des matrices des composites présents sur le marché. Ceci a permis de valider une des hypothèses de travail présentées au CHAPITRE I, paragraphe 5.2.

La viscosité représente une mesure de la résistance à l'écoulement d'un liquide. Elle est corrélée aux interactions moléculaires. Ces interactions peuvent entraîner une diminution de la mobilité moléculaire des monomères au cours de la réticulation et peuvent donc être à l'origine d'une diminution du degré de conversion. À l'inverse, une faible valeur de viscosité contribue à une meilleure diffusion des espèces réactives conduisant à améliorer le taux de réticulation.

Les résultats sont en accord avec ceux présentés dans la littérature pour les monomères purs [131, 159, 164] et les mélanges de comonomères [164, 165]. Ils illustrent la très forte viscosité du Bis-GMA (1188 ±1,5 Pa.s) qui s'explique par sa structure chimique volumineuse, sa masse molaire élevée (512 $g.mol^{-1}$) et surtout par la présence de ses deux groupements hydroxyles (O-H), situés de part et d'autre des noyaux aromatiques, dont la liaison hydrogène est responsables de fortes interactions intermoléculaires [166]. Malgré des structures chimiques et des masses volumiques relativement proches, l'UEDMA présente une viscosité (22 ±0,3 Pa.s) nettement plus élevée que celle du TEGDMA (0,01 $\pm 10^{-2}$ Pa.s). Ceci est dû à la présence du groupement uréthane (H-N-COO-*R*) à l'origine d'une liaison hydrogène qui occasionne de fortes interactions moléculaires. Cependant, la viscosité de l'UEDMA est plus faible que celle du Bis-GMA car le groupement imine génère une liaison hydrogène plus faible que celle générée par le groupement hydroxyle [158].

Concernant les mélanges de comonomères, on constate que la viscosité diminue logiquement avec l'augmentation du pourcentage de TEGDMA : le mélange B-$T_{70/30}$ (3,5 $\pm 10^{-2}$ Pa.s) était 12 fois plus visqueux que le mélange B-$T_{50/50}$ (0,28 $\pm 10^{-2}$ Pa.s).
Les mélanges à base d'UEDMA ont été réalisés par ajustements successifs de la quantité de TEGDMA pour obtenir la même viscosité que ceux à base de Bis-GMA. Les ratios retenus pour ceux à base d'UEDMA ont été 66,5/33,5 (U-$T_{66/33}$) pour la viscosité 3,5 Pa.s et 88,5/11,5 (U-$T_{88/11}$) pour la viscosité 0,28 Pa.s. Ces résultats sont comparables à ceux présentés par Silikas et Watts [162].

2.2. TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE : $T_{g(monomère)}$

2.2.1. Résultats

Le tableau 3.5 montre les valeurs de T_g des trois monomères purs et des quatre mélanges de comonomères évaluées par AED. Les résultats présentent les mêmes tendances que ceux enregistrés pour la viscosité. En effet, les valeurs des $T_{g(monomère)}$ des couples de même viscosité (3,5 Pa.s et 0,28 Pa.s) sont du même ordre de grandeur.

Code Produit	Viscosité η (Pa.s)	Température de Transition Vitreuse $T_{g(monomer)}$ (°C)
B	1188 (±1,5)^{a}	3,3 (±15.10^{-2})^{a},
U	22 (±0,3)^{b}	-28,4 (±7.10^{-2})^{b},
T	0,01 (±1.10^{-2})^{e}	-81,8 (±8.10^{-3})^{e},
B-T$_{70/30}$	3,5 (±1.10^{-2})^{c}	-39,3 (±2.10^{-2})^{c},
B-T$_{50/50}$	0,28 (±1.10^{-2})^{d}	-58,5 (±1.10^{-2})^{d},
U-T$_{88/11}$	3,5 (±1.10^{-2})^{c}	-37,1 (±2.10^{-2})^{c},
U-T$_{66/33}$	0,28 (±1.10^{-2})^{d}	-53,1 (±3.10^{-2})^{d},

Tableau 3.5*. Comparaison des viscosités (η) et des températures de transition vitreuse [$T_{g(monomère)}$] des monomères et des mélanges de comonomères présentés sous forme de moyennes et d'écart-types (entre parenthèses). Les valeurs regroupées par des lettres identiques ne montrent pas de différences statistiquement significatives ($\alpha < 0,05$).*

En ordre décroissant, les valeurs de $T_{g(monomère)}$ sont distribuées comme suit : B, U, U-$T_{88/11}$ (sans différence statistiquement significative avec B-$T_{70/30}$), U-$T_{66/33}$ (sans différence significative avec B-$T_{50/50}$) et T. Le test de corrélation simple de PEARSON révèle qu'il existe une corrélation positive entre η et $T_{g(monomer)}$ ($r < 0,45$ et $\alpha < 0,01$).

2.2.2. Discussion

La température de transition vitreuse est définie comme la température en dessous de laquelle les mouvements moléculaires sont si lents que le liquide apparaît comme un verre [167]. Dans le cas des monomères diméthacrylates et des mélanges de comonomères, elle est une mesure indirecte de la dynamique moléculaire qui dépend de la nature et de la taille des groupes constituants la molécule. Lorsque la structure du monomère est constituée de groupements volumineux, rigides et polarisés - c'est-à-dire responsables d'interactions inter et intramoléculaires - il se produit une diminution de la mobilité moléculaire avec augmentation de la valeur de $T_{g(monomère)}$. A l'inverse, pour vitrifier des molécules plus petites et plus mobiles, il est nécessaire de diminuer la température du milieu pour atteindre cette zone de transition : la $T_{g(monomère)}$ diminue.

La méthode « midpoint » a été utilisée dans notre étude pour déterminer la $T_{g(monomère)}$. Elle a été choisie car des valeurs hautement reproductibles ont été obtenues dans d'autres études [168, 169] pour des matrices similaires à celles testées dans notre travail.

Les valeurs de $T_{g(monomère)}$ sont comparables à celles enregistrées par Sideridou *et al.* (Bis-GMA : −7,7 °C, UEDMA : −35,3 °C, TEGDMA : −83,4 °C, B-$T_{50/50}$: −61,1 °C, B-$T_{70/30}$: −47 °C) [134] et à celles de Pereira *et al*. (Bis-GMA : −6,6 °C, TEGDMA : −81,7 °C, B-$T_{50/50}$: −61 °C) [144].
Le Bis-GMA pur montre la température de transition vitreuse la plus élevée (3,3 °C) comparé aux mélanges de comonomères Bis-GMA/TEGDMA. Ceci est dû à la liaison hydrogène (O-H) qui nécessite une énergie thermique importante pour rompre les interactions intermoléculaires. Dès qu'un autre monomère diluant comme le TEGDMA abaisse la viscosité du système, les interactions intermoléculaires sont rompues ce qui conduit à des mélanges de comonomères de plus basse viscosité et présentant une $T_{g(monomère)}$ également plus basse. Le raisonnement peut être étendu aux comonomères à base d'UEDMA.

Les variations entre $T_{g(exp)}$ et $T_{g(Fox)}$ (*cf.* CHAPITRE II, équation 2.5) selon les compositions sont présentées dans les figures 3.7.a et 3.7.b. Elles montrent que les valeurs de $T_{g(monomère)}$ calculées sont supérieures à celles déterminées expérimentalement.

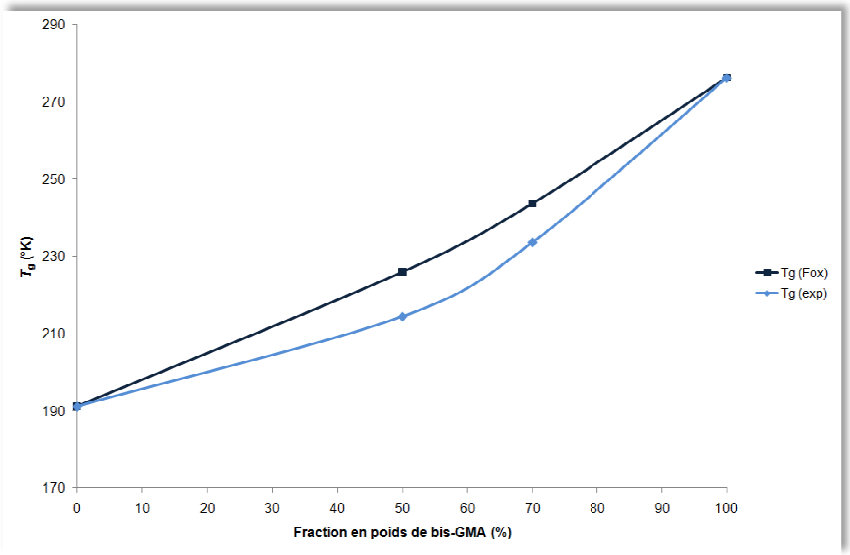


Figure 3.7.a. *Variation des $T_{g(Fox)}$ et $T_{g(exp)}$ des mélanges à base de Bis-GMA en fonction de la fraction massique de Bis-GMA*

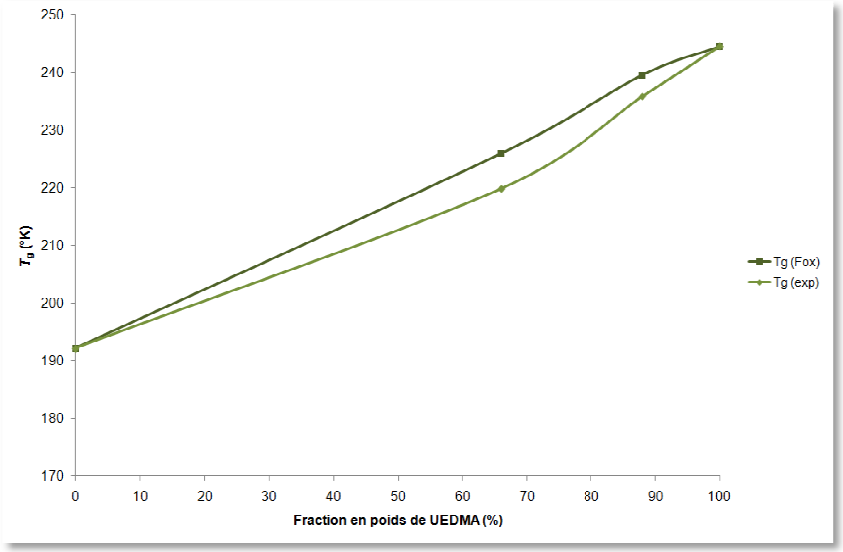


Figure 3.7.b. *Variation des $T_{g(Fox)}$ et $T_{g(exp)}$ des mélanges à base d'UEDMA en fonction de la fraction massique d'UEDMA*

Ceci confirme ce qui a déjà été observé dans les systèmes présentant des liaisons hydrogène : la valeur calculée de $T_{g(monomère)}$ d'un mélange est supérieure à celle de $T_{g(monomère)}$ observée expérimentalement [134, 164, 170]. Cette différence est légèrement plus marquée dans le cas des mélanges Bis-GMA/TEGDMA. Ceci s'explique par le fait que Bis-GMA, comme il a déjà été énoncé ci-dessus, possède une structure de gel faible formée par des liaisons hydrogènes fortes.

Dans les mélanges, le nombre de ces liaisons est nettement diminué et la valeur de $T_{g(monomère)}$ du Bis-GMA dans les mélanges devient plus basse que celle du Bis-GMA pur. Cet effet, qui ne peut pas être pris en compte dans l'équation de Fox, est probablement responsable de ces écarts entre $T_{g(Fox)}$ et $T_{g(exp)}$. Ce phénomène peut être étendu avec moins d'intensité aux mélanges UEDMA/TEGDMA. On peut donc écrire que, dans ce type de systèmes, l'effet de la dilution prédomine sur les interactions intermoléculaires dues à la présence des liaisons hydrogène.
Cette assertion confirme que, malgré la tentative d'Harris [171] d'édicter une loi de proportionnalité des mélanges *via* l'équation 3.1 :

$$\log \eta_{mélange} = w_1.\log \eta_1 + w_2.\log \eta_2 \qquad (3.1)$$

et dans laquelle
w_1 et w_2 : fractions massiques des composés 1 et 2.
η_1 et η_2 : viscosités des composés 1 et 2.

Il est toujours nécessaire, comme nous l'avons fait ici, d'évaluer expérimentalement les valeurs de viscosité des produits sélectionnés.

La procédure de corrélation simple de PEARSON a montré qu'il existait une corrélation positive entre η et $T_{g(monomère)}$. Ceci est en accord avec la loi de Vogel–Fulcher–Tamman (équation VFT : 3.2) qui s'écrit :

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{B}{T - T_0} \qquad (3.2)$$

et dans laquelle :
τ : contrainte.
B : constante.

Les produits monomères et les mélanges de comonomères présentant un comportement Newtonien, la contrainte est proportionnelle au gradient de vitesse de cisaillement selon l'équation 2.3 :

$$\eta = \tau.\dot{\gamma}^{-1} \qquad (2.3)$$

Par extension, la relation de Vogel–Fulcher–Tamman peut s'écrire :

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{B}{T - T_{g(monomère)}} \qquad (3.3)$$

Cette relation montre que $T_{g(monomère)}$ diminue avec η et que ces deux grandeurs sont reliées par les lois de diffusivité. Par conséquent, et dans la mesure où l'on considère que les monomères utilisés sont de même nature, avec comme structure commune le groupe méthacrylate, on peut considérer que η et $T_{g(monomère)}$ sont des mesures directes et indirectes de la mobilité moléculaire.
Les résultats obtenus montrent donc clairement que le couple B-$T_{50/50}$ et U-$T_{66/33}$ présente une mobilité moléculaire nettement supérieure au couple B-$T_{70/30}$ et U-$T_{88/11}$.

3. CONTROLE DES RETICULATIONS

Le contrôle des polymérisations a pu être réalisé par la détermination du degré de conversion des monomères. A cette fin, comme indiqué dans le chapitre II, la technique utilisée a été la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les conditions opératoires, la méthode d'élaboration des échantillons et le programme d'essai sont détaillés CHAPITRE II (paragraphe 4.6.3).

3.1. CHOIX DES FREQUENCES CARACTERISTIQUES DES GROUPES FONCTIONNELS

3.1.1. Matrices à base de Bis-GMA

La quantité de doubles liaisons vinyles ($C=CH_2$) restantes dans l'échantillon après l'exposition à l'irradiation peut être caractérisée, soit par l'intensité du pic à 1640-1635 cm^{-1} en référence à la vibration en élongation de C=C, soit par l'intensité du pic à 816 cm^{-1} en référence à la vibration en déformation de C=C. Ces deux fréquences caractéristiques ont été comparées dans une étude sur la polymérisation des acrylates et des méthacrylates [172]. Ce travail a montré qu'il était plus judicieux de retenir le pic d'absorption à 1640-1635 cm^{-1} parce que son intensité est plus forte que celle du pic à 816 cm^{-1}. Ceci entraine moins d'erreur dans les calculs mathématiques menant à la détermination du degré de conversion (*DC*).

Le pic à 1610-1605 cm^{-1}, assigné à la liaison C=C aromatique stable constituant les noyaux benzéniques du Bis-GMA, a été utilisé comme standard interne, respectant les recommandations de Heatley *et coll.* [173] et Rueggeberg *et coll.* [156] (figure 3.8).

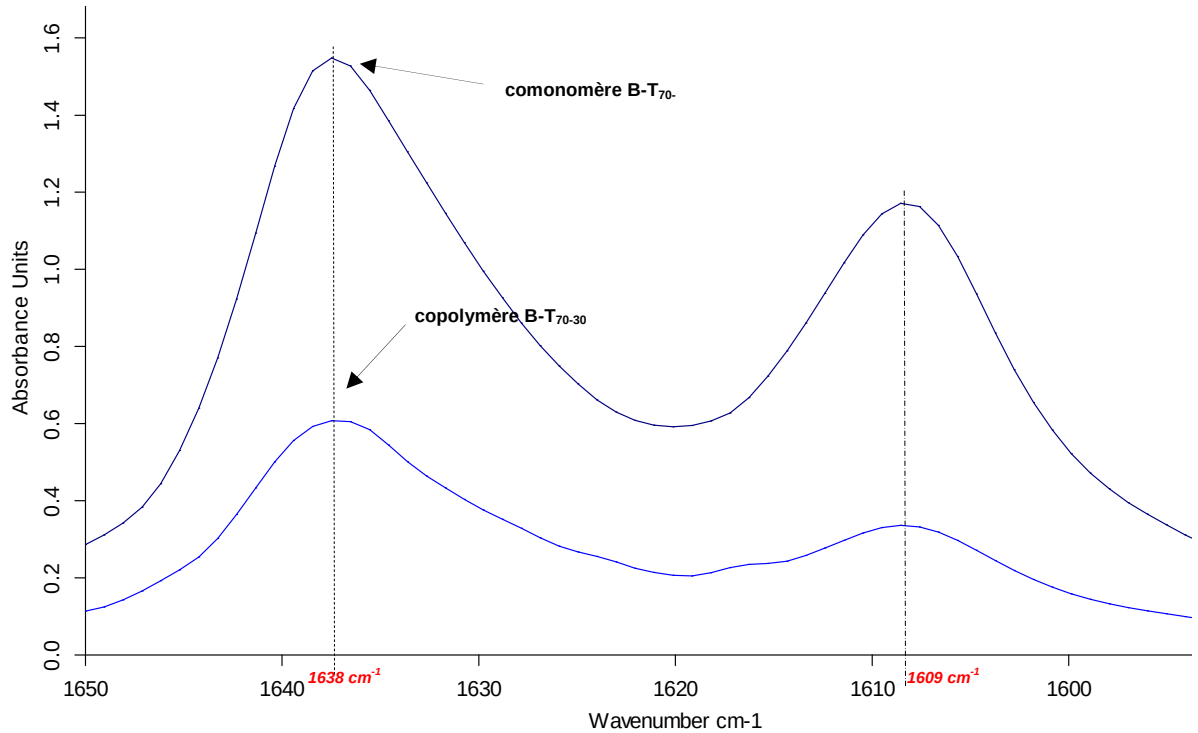


Figure 3.8. *Spectres IRTF d'échantillons de B-T_{70-30} réticulés et non réticulés montrant les pics d'absorbance des liaisons C=C vinyles (1638 cm^{-1}) et aromatiques (1608 cm^{-1}) utilisés pour le calcul de DC*

3.1.2. Matrices à base d'UEDMA

Dans le cas des résines à base d'UEDMA, le pic d'absorption à 1640-1635 cm^{-1} en référence à la vibration en élongation de C=C a également été retenu pour l'évaluation de la quantité des groupements vinyles ($C=CH_2$) présents dans les échantillons.

En ce qui concerne le choix du standard interne, le pic d'absorption à 1720 cm^{-1}, correspondant à la vibration en élongation du groupe carbonyle (C=O), a déjà été choisi par certains auteurs pour sa netteté et sa finesse dans le spectre infrarouge [125, 174]. Cependant, d'autres équipes de recherche ont montré que le pic de la liaison carbonyle n'était pas complètement fiable comme standard interne, car sa position et son intensité seraient modifiées durant la réticulation [175]. Par conséquent, comme il l'a été préconisé par Guerra et *coll.* [157], nous avons choisi comme référence un pic moins marqué, mais plus stable, correspondant à la liaison amide monosubstituée (-CO-NH-R), situé dans la bande d'absorption 1540-1536 cm^{-1}.

3.1.3. Matrice de polymère de TEGDMA pur

Il n'existe aucun pic d'absorption en analyse IRTF pouvant servir de standard interne pour cette molécule. Cependant, des résultats ont été obtenus par FT-NIR (Fourier Transform Near Infrared) [143] en utilisant la technique des aires de pics normalisées rapportées à l'épaisseur de l'échantillon décrite par Stansbury et Dickens [176]. D'autres auteurs ont évalué mathématiquement le *DC* du TEGDMA pur par la méthode des moindres carrés (ratios de deux nombres polynomiaux) [134]. Nous utiliserons leurs résultats pour soutenir la discussion autour de ce polymère pur.

3.2. RESULTATS

Le tableau 3.6 montre les valeurs des degrés de conversion des polymères purs Bis-GMA et TEGDMA et des quatre mélanges de copolymères. Le test statistique par analyse de la variance ANOVA révèle que le mélange U-$T_{66/33}$ présente la valeur de *DC* la plus forte, sans différence statistiquement significative avec le mélange U-$T_{88/11}$, tandis que la valeur la plus faible est enregistrée pour le Bis-GMA.

Code Produit	**Viscosité** η **(Pa.s)**	**Température de Transition Vitreuse** $T_{g(monomer)}$ **(°C)**	***DC*** **(%)**
B	1188 (±1,5)^{a}	3,3 (±15.10^{-2})$^{a'}$	37,8 (±0,5)$^{a''}$
U	22 (±0,3)^{b}	-28,4 (±7.10^{-2})$^{b'}$	65,4 (±0,3)$^{b''}$
T	0,01 (±1.10^{-2})^{e}	-81,8 (±8.10^{-3})$^{e'}$	*80,7*$^{c''}$
B-$T_{70/30}$	3,5 (±1.10^{-2})^{c}	-39,3 (±2.10^{-2})$^{c'}$	59,3 (±0,3)$^{b''}$
B-$T_{50/50}$	0,28 (±1.10^{-2})^{d}	-58,5 (±1.10^{-2})$^{d'}$	64,3 (±0,7)$^{b''}$
U-$T_{88/11}$	3,5 (±1.10^{-2})^{c}	-37,1 (±2.10^{-2})$^{c'}$	71,5 (±0,1)$^{c''}$
U-$T_{66/33}$	0,28 (±1.10^{-2})^{d}	-53,1 (±3.10^{-2})$^{d'}$	77,1 (±0,3)$^{c''}$

Tableau 3.6. *Comparaison entre les valeurs caractéristiques de la mobilité moléculaire des produits monomères et comonomères et le DC (%) des matrices polymères et copolymères correspondantes. Les résultats sont présentés sous forme de moyennes et d'écart-types (entre parenthèses). Les valeurs regroupées par des lettres identiques ne montrent pas de différences statistiquement significatives ($\alpha < 0,05$). Le résultat présenté pour le TEGDMA pur est issue de la référence [16].*

Concernant les matrices copolymères, les résultats présentent une tendance inverse de celle enregistrée pour la mobilité moléculaire des produits. En effet, il n'existe pas de différence significative entre les valeurs de *DC* des matrices issues des mélanges de nature identique (B-T ou U-T) mais de viscosités différentes (0,28 *vs* 3,5 Pa.s).
En revanche, il existe des différences significatives pour les valeurs de *DC* des matrices issues des mélanges de viscosités identiques mais de nature différente (bases Bis-GMA *vs* UEDMA) : +12,2% en faveur d'U-$T_{88/11}$ par rapport à B-$T_{70/30}$ et +12,8% en faveur d'U-$T_{66/33}$ par rapport à B-$T_{50/50}$.

Par ailleurs, le test de corrélation simple de PEARSON révèle qu'il existe une corrélation négative entre les grandeurs caractérisant la mobilité moléculaire (η et $T_{g(monomer)}$) et le *DC* (η *:* $r < -0{,}51$ et $p < 0{,}02$; $T_{g(monomer)}$: $r < -0{,}55$ et $p < 0{,}01$). En d'autres termes, il existe une corrélation positive entre la mobilité moléculaire et le *DC*.

3.3. DISCUSSION

Comme il l'a été rapporté dans d'autres études [142, 177], une phase de post-réticulation se produit durant les 24h qui suivent l'irradiation, entrainant des différences statistiquement significatives pour les valeurs de *DC* enregistrées entre t_0 et t_{24h}. Ceci s'explique par une diminution du volume libre qui se trouve « piégé » à t_0 au sein du réseau immédiatement après la phase d'irradiation. Cette post-réticulation entraîne un compactage plus étroit des radicaux libres qui peuvent alors réagir et/ou se recombiner. Durant cette période, une diminution de la concentration en radicaux libres et une augmentation légère, mais statistiquement significative, du *DC* peuvent être observés [178]. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de déterminer le *DC* des matrices sur les échantillons produits pour les essais en DMTA et mis au ban d'essai après un stockage de 24h à température ambiante (*cf.* CHAPITRE II, paragraphe 4.5.4.1).

L'ensemble des résultats obtenus concordent, à 1-2 % près, avec ceux présentés dans d'autres études similaires [125, 134, 141, 142, 144, 146, 179, 180]. Seuls les résultats enregistrés par Floyd et Dickens [143] montrent des valeurs de *DC* supérieures de 10 à 15 % pour l'ensemble des produits (sauf TEGDMA : *DC* = 42%). Ceci peut s'expliquer par le fait que leurs essais ont été réalisés en FT-NIR et non en FTIR, remettant en cause la théorie de Stansbury et Dickens [176] stipulant qu'il n'existe pas de différence statistiquement significative pour les résultats de *DC* enregistrés lorsque l'on compare les deux techniques.
L'homopolymère de Bis-GMA présente la valeur de *DC* la plus faible (37,8 ±0,5%). Ceci s'explique par sa forte viscosité du Bis-GMA provenant non seulement des liaisons hydrogènes issues du groupe hydroxyle (O-H) et à l'origine de fortes d'interactions intermoléculaires, mais aussi de la présence des structures aromatiques qui rigidifient la molécule. Le Bis-GMA constituerait donc un réseau de monomères interconnectés par des liaisons hydrogène capables de relier physiquement les molécules entre elles. Il en résulterait une structure de type « gel faible » susceptible d'entraver la réaction et qui est à l'origine d'un degré de conversion limité.
Le *DC* de l'UEDMA (65,4 ±0,3%) est nettement supérieur à celui du Bis-GMA (+173%). Ceci s'expliquerait par une meilleure réactivité de cette molécule liée à sa structure chimique spécifique. Comme il l'a déjà été montré par Tanaka *et coll.* [181], la liaison imine (-NH-) du groupe uréthane est susceptible d'instaurer des liaisons non covalentes (liaison hydrogène ; interactions électrostatiques) avec les groupes carboxyles (COOH) de monomères acides. Decker [182] a même montré qu'il existait des réactions de transferts de chaînes qui pouvaient se produire grâce à cette liaison imine qui offrirait une alternative supplémentaire aux radicaux libres encore présents de pouvoir intégrer le réseau polymère avant que l'étape de vitrification ne soit atteinte.

En accord avec de nombreux auteurs ayant travaillé sur des copolymères similaires [125, 134, 141, 142, 144, 179, 180], quelque soit le monomère de base, l'augmentation de la concentration en TEGDMA a conduit à l'augmentation du *DC*, sans toutefois montrer de différence statistiquement significative. Ceci peut s'expliquer par l'amélioration de la mobilité des espèces réactives dans les résines les plus fluides. Par ailleurs, les copolymères à base d'UEDMA ont montré des valeurs de *DC* supérieures à celles des copolymères à base de Bis-GMA : +12,2% pour U-$T_{88/11}$ et +12,8% pour U-$T_{66/33}$. La théorie de la réaction de transferts de chaines *via* la liaison imine développée ci-dessus explique ce phénomène car la probabilité pour qu'UEDMA intègre le réseau est plus grande.

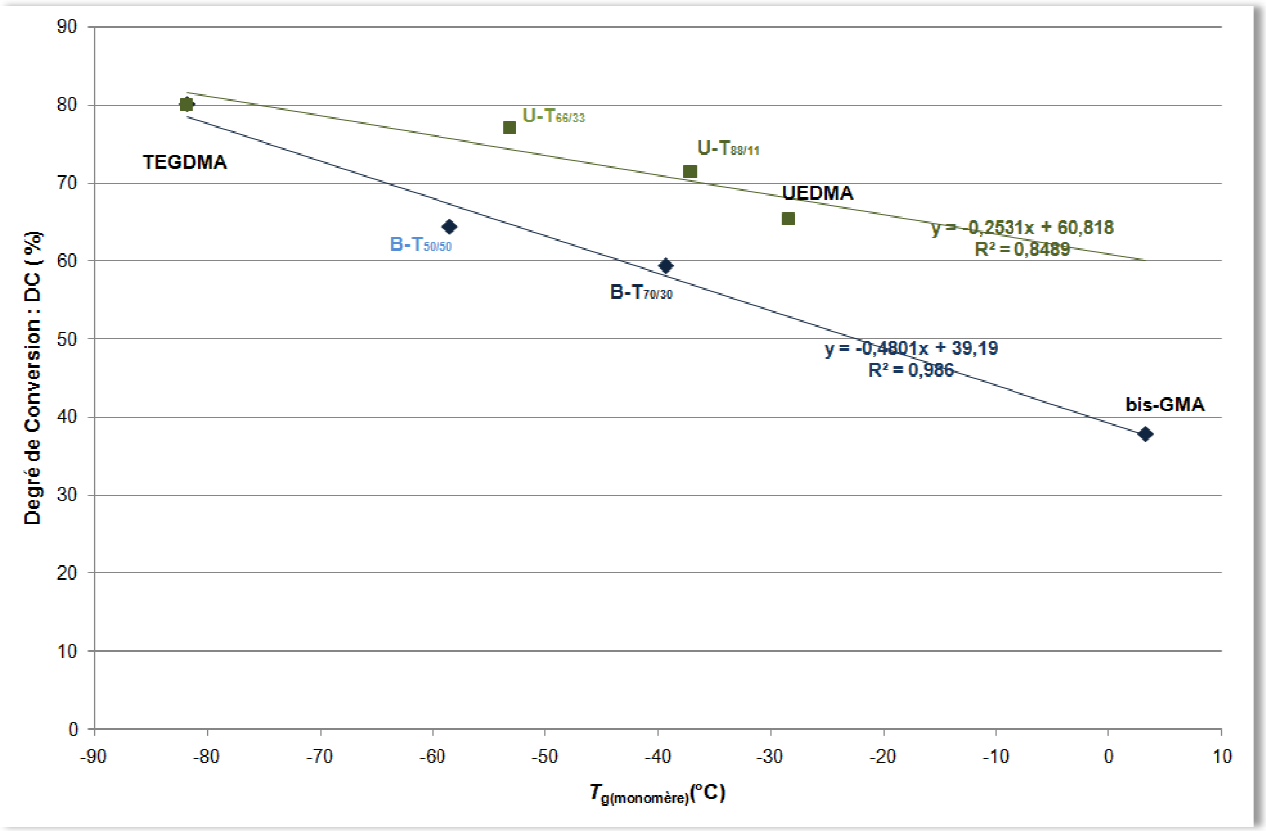


Figure 3.9. *Variation du degré de conversion (DC : %) des matrices obtenu par IRTF en fonction de la $T_{g(monomère)}$ (°C) des monomères et des mélanges de comonomères correspondants*

La figure 3.9 montre la corrélation négative liant le *DC* des matrices réticulées et la $T_{g(monomère)}$ des produits monomères et comonomères correspondants.

Comme on l'a vu au paragraphe 2.2.2., η et $T_{g(monomère)}$ sont liées par les lois de diffusivité et constituent respectivement des mesures directes et indirectes de la mobilité moléculaire. Lorsque cette mobilité moléculaire du milieu augmente, la diffusion des espèces réactives (radicaux libres des initiateurs ; radicaux de la chaîne principale du polymère en cours d'édification) augmente également, particulièrement durant l'étape de propagation, conduisant à une amélioration du *DC*. À température constante, les monomères et les mélanges de comonomères présentant les valeurs de $T_{g(monomère)}$ les plus basses par rapport à la température de réaction (température ambiante ± 10°C pour l'exothermie de prise) réticuleront pour des valeurs de *DC* plus importantes grâce à une mobilité moléculaire relative plus importante [165]. En d'autres termes, les différences de valeurs de *DC* enregistrées sur toute l'étendue de nos systèmes polymères et copolymères peut être due aux différences de leurs mobilités moléculaires initiales.

Cependant, il semble évident que le *DC* n'est pas exclusivement dépendant de la mobilité moléculaire du milieu réactionnel. En effet, les couples présentant des mobilités moléculaires identiques (B-$T_{70/30}$ et U-$T_{88/11}$; B-$T_{50/50}$ et U-$T_{66/33}$) ont montré des valeurs de *DC* très marquées en faveur des copolymères à base d'UEDMA. Par conséquent, même s'il est académiquement acquis que la fonctionnalité des monomères purs utilisés dans ce travail est de 4 (*cf.* annexe B), on peut considérer que la fonctionnalité de l'UEDMA est supérieure à celle de Bis-GMA, expliquant les valeurs de *DC* supérieures pour les copolymères à base d'UEDMA.

4. CONCLUSIONS

Ce chapitre a fait l'objet d'une analyse de la mobilité moléculaire des bains monomères et comonomères, évaluée de façon directe et indirecte. L'influence de cette mobilité moléculaire sur le degré de conversion a également été abordée. Cette partie du travail appelle maintenant à une étude approfondie des réseaux réticulés durant, mais également après la polymérisation.

CHAPITRE IV

ETUDE DU COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES MATRICES

Chapitre IV
Etude du Comportement Physico-chimique des Matrices

INTRODUCTION **110**

1. EVOLUTIONS DE PROPRIETES PHYSIQUE DURANT LA RETICULATION **110**
1.1. Contraintes de Contraction 110
1.1.1. Description d'une expérience type 110
1.1.2. Résultat 112
1.1.3. Discussion 113
1.1.3.1. Fiabilité du montage et de l'essai 113
1.1.3.2. Contraintes de Contraction 115
1.2. Propriétés rhéologiques 117
1.2.1. Résultats 117
1.2.1.1. Module de Conservation : *G'* 117
1.2.1.2. Module de perte : *G''* 118
1.2.1.3. Tangente de perte : tanδ 120
1.2.2. Discussion 121
1.2.2.1. Fiabilité du montage et de l'essai 121
1.2.2.2. Analyse bibliographique 121
1.2.2.3. Module de Conservation en Cisaillement : *G'* 121
1.2.2.4. Tangente de Perte en Cisaillement : tanδ 122

2. ANALYSE DE PROPRIETES PHYSIQUE APRES LA RETICULATION **125**
2.1. Contraction volumique 125
2.1.1. Résultats 126
2.1.2. Discussion 125
2.2. Propriétés Thermomécaniques Dynamiques 129
2.2.1. Description d'une expérience type 129
2.2.2. Résultats 130
2.2.2.1. Module de Conservation : *E'* 130
2.2.2.2. Module de perte : *E''* 131
2.2.2.3. Tangente de perte : tanδ 132
2.2.3. Discussion 133
2.2.3.1. Module de Conservation en flexion : *E'* 133
2.2.3.2. Tangente de Perte en flexion : tanδ 134

3. DISCUSSION GENERALE **136**
3.1. Influence de la capacité de relaxation viscoélastique de la fraction SOL sur les contraintes de contraction 136
3.2. Influence de la capacité de relaxation viscoélastique de la fraction GEL sur les contraintes de contraction 138
3.3. Incidences et choix cliniques 138

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'analyse du comportement rhéologique des matrices dans le but de comparer leurs propriétés viscoélastiques, pendant et après la polymérisation. Le suivi du développement des contraintes de contraction de réticulation et l'évaluation finale du retrait permettra de vérifier le comportement *in vivo* de ces produits. Une synthèse générale tentera, dans un premier temps, de dresser des tendances permettant d'établir des liens entre les capacités de relaxation *in vitro* des phases monomères, polymères et les contraintes enregistrées puis, dans un second temps, de mettre en avant le produit présentant les propriétés les plus appropriées à un usage clinique.

1. EVOLUTIONS DE PROPRIETES PHYSIQUES DURANT LA RETICULATION

1.1. CONTRAINTES DE CONTRACTION

1.1.1. Description d'une expérience type

Les contraintes de contraction de réticulation des 7 matrices ont été déterminées par la technique présentée au CHAPITRE II, paragraphe 4.3.2. Cinq essais ont été réalisés pour chaque matériau. L'échantillon, en polymérisant, émet des contraintes de traction qui sont enregistrées par la cellule de force. La moyenne des 5 essais peut-être représentée par une courbe sur un diagramme contrainte/temps. La description d'une expérience type est présentée ci-dessous par une analyse du profil de courbe moyen de la matrice U-$T_{88/11}$, choisie comme référence (figure 4.1).

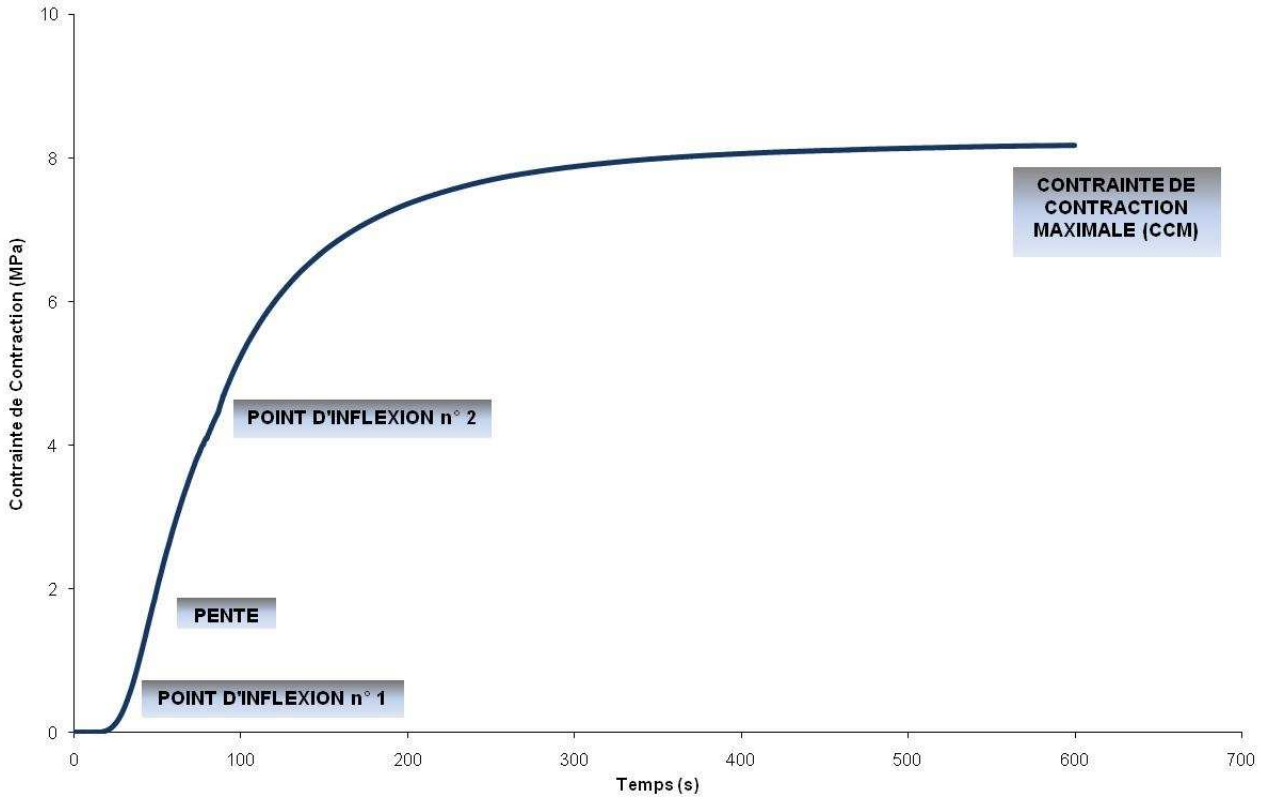


Figure 4.1. *Diagramme contrainte/temps de la matrice U-$T_{88/11}$.*

La courbe présente une allure en S. Sa première partie, où aucune contrainte n'est décelée, correspond à la succession de 3 événements :

- le temps de latence entre la mise en route des mesures de contraintes et le déclenchement de la séquence d'irradiation (5s ±0,5s).
- la période d'inhibition de la polymérisation ("phase de latence" d'environ 5s) où les radicaux, issus de la décomposition de l'amorceur (CQ) et du coamorceur (DMAEMA), réagissent d'abord avec l'oxygène et les inhibiteurs présents dans les produits de bases.
  Ce n'est que lorsque celui-ci est totalement consommé dans le milieu que le phénomène de réticulation peut se mettre en place.
- l'enchaînement des phases d'amorçage et de propagation jusqu'à la gélification.

Ensuite, un premier point d'inflexion est suivi d'une augmentation linéaire rapide de la contrainte. Ce point est également appelée transition sol-gel, caractérise un changement d'état liquide-solide causé par l'augmentation de la viscosité [183] tout au long de la polymérisation et abouti à l'obtention d'un composé réticulé ayant la particularité de n'être ni fusible, ni soluble. La transition sol-gel est caractérisée par le point de gel qui correspond à l'apparition de propriétés élastiques dans le matériau et d'une fraction insoluble qui provoque un trouble dans une phase solvant [184]. Le mélange étudié est donc liquide jusqu'au point de gel puis caoutchouteux. À partir de ce point de gel, la mobilité moléculaire diminue constamment. Dans cette réaction de réticulation, le point de gel correspond au passage d'une solution d'oligomères - plus ou moins solvatée par les monomères - caractérisée par une certaine viscosité, à un réseau tridimensionnel - constitué d'une infinité d'unités monomères - présentant une viscosité infinie et un module élastique non nul [185].
Cette transition ou zone critique, peut-être mise en évidence par un suivi des propriétés mécaniques en fonction du taux de conversion, comme l'illustre la figure 4.2.

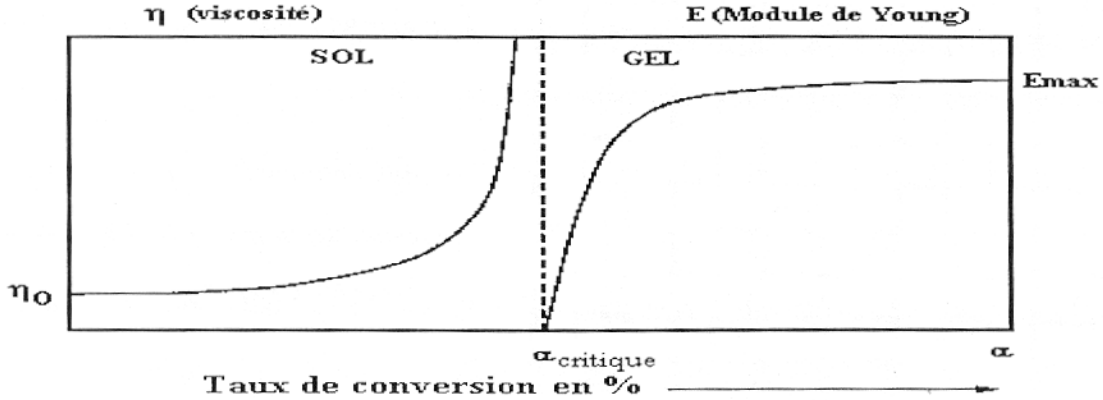


Figure 4.2. *Evolution des propriétés mécaniques au cours de la transition sol-gel.*

La contraction qui s'opère avant le point de gel s'effectue dans des conditions de viscoélasticité maximales et n'émet donc aucune contrainte. On peut considérer qu'elle ne présente aucune incidence clinique [61] [186]. La contraction qui s'opère après le point de gel (contraction "rigide") émet des contraintes de contraction.

Cette courbe présente trois autres caractéristiques :

- la pente :

Le premier point d'inflexion est suivi d'une pente qui caractérise la vitesse maximum de polymérisation qui dépend elle-même de la concentration en photoamorçeurs. C'est la période durant laquelle le matériau montre encore un peu de viscoélasticité, avec une capacité à amortir les contraintes, les retransmettre après un temps de latence avec absorption d'une certaine quantité d'énergie, qui va dépendre des proportions relatives, de la mobilité, de la souplesse et des rapports de réactivité des différents monomères. En théorie, il faut que cette pente soit faible pour que le matériau ait le temps de relaxer les contraintes internes qui se mettent en place.

- *le second point d'inflexion :*
  Il se produit juste après la fin de l'irradiation (T_{80s}) et signe l'intervention d'un phénomène accessoire extérieur qui semble venir contrecarrer la contrainte de contraction. Après cette seconde zone d'inflexion, les contraintes de contraction reprennent leur ascension sur une vitesse nettement moins rapide, atteignant un plateau. En effet, la rigidité croissante de la structure n'autorise la contraction volumique et les contraintes que dans une échelle de temps beaucoup plus longue que la réaction chimique elle-même [187]. Ce phénomène est également présenté sous le terme de retrait retardé [188].

- *la contrainte de contraction finale maximale (CCM)* :
  Elle correspond à l'enregistrement de la contrainte à la fin de l'essai (600 secondes).

1.1.2. Résultats

Les courbes des 7 produits (les monomères et les 4 mélanges précédents), traitées par le logiciel MERLIN, sont présentées figure 4.3.

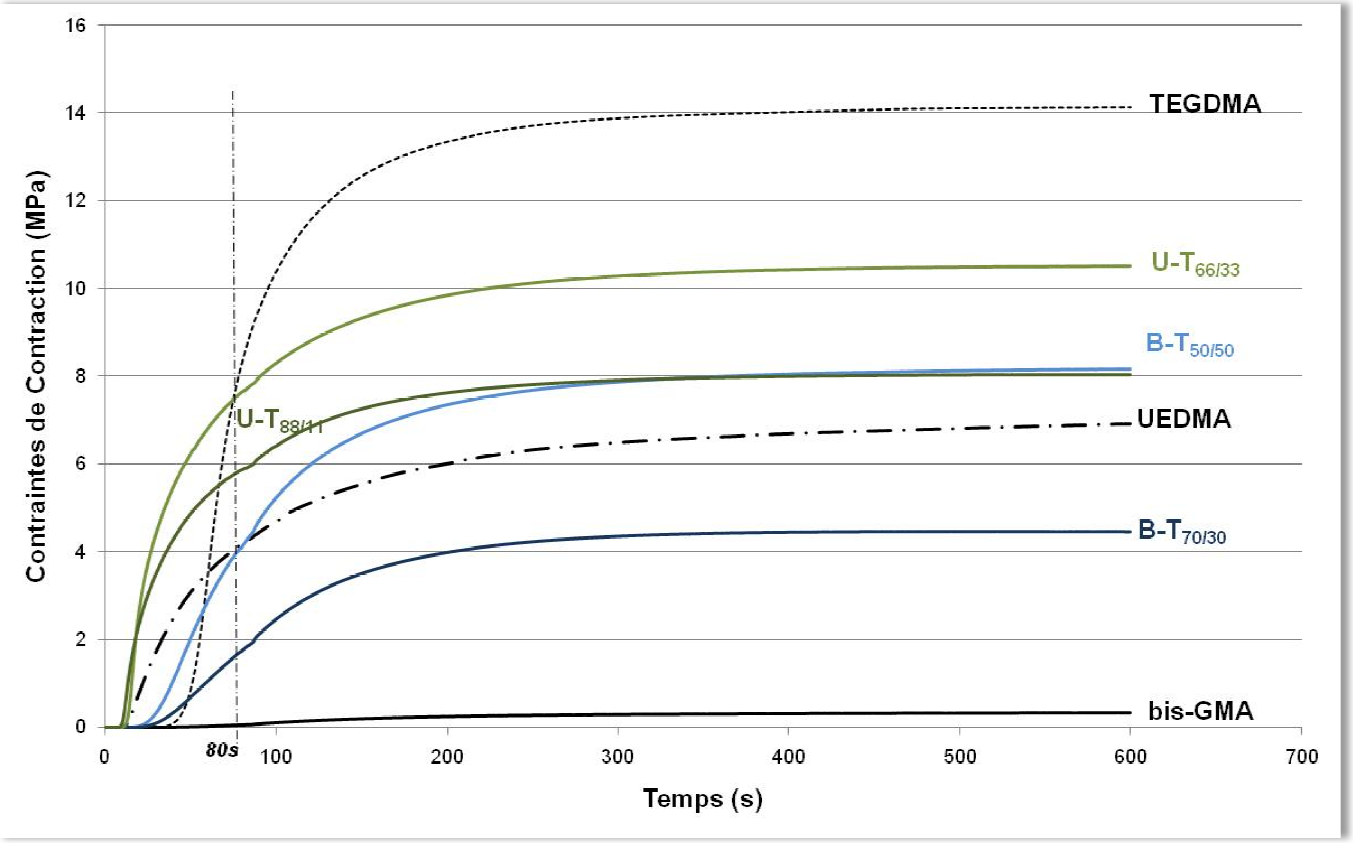


Figure 4.3. *Graphique des courbes contrainte/temps pour les différentes matrices testées. La ligne verticale en pointillés situe la fin de la période d'irradiation*

L'analyse statistique par analyse de la variance ANOVA révèle que la valeur de *CCM* la plus élevée est celle du TEGDMA, tandis que la plus basse est celle du Bis-GMA. Dans l'ordre décroissant, les contraintes de contraction enregistrées sont :

- T : 14,11 ±0,3 MPa.
- U-$T_{66/33}$: 10,64 ±0,6 MPa.
- B-$T_{50/50}$: 8,16 ±0,3 MPa, sans différence statistiquement significative avec U-$T_{88/11}$, 8,04 ±0,5 MPa.
- U : 6,83 ±0,08 MPa.
- B-$T_{70/30}$: 4,44 ±0,3 MPa.
- B : 0,33 ±0,09 MPa.

Le test de corrélation simple de Pearson a, par ailleurs permis de conclure qu'il existe une corrélation négative η /*CCM* ($r < -0,42$; $p < 0,01$) et $T_{g(monomère)}$/*CCM* ($r < -0,41$; $p < 0,01$) : les matrices présentant les valeurs de viscosité et de température de transition vitreuse les plus faibles développent les contraintes de contraction maximales les plus fortes. En d'autres termes, il existe donc une corrélation positive entre la mobilité moléculaire et les contraintes de contraction.

En comparant les mélanges de nature identique mais de viscosités différentes (0,28 *vs* 3,5 Pa.s), on remarque que les contraintes développées par le mélange B-$T_{50/50}$ sont supérieures de 187% (1,9x) à celles du mélange B-$T_{70/30}$, tandis que le celles du mélange U-$T_{66/33}$ sont supérieures de 133% (1,3x) à celles du mélange U-$T_{88/11}$.

De la même façon, en comparant les mélanges de viscosité identique mais de nature différente (bases Bis-GMA *vs* UEDMA), on peut noter que les contraintes développées par le mélange U-$T_{66/33}$ sont supérieures de 130 % (1,3 x) à celles du mélange B-$T_{50/50,}$ tandis que celles de U-$T_{88/11}$ sont supérieures de 182% (1,8 x) à celles du mélange B-$T_{70/30}$: quelque soit la viscosité, les bases UEDMA développent des contraintes de contraction nettement supérieures à leurs homologues Bis-GMA.

1.1.3. Discussion

1.1.3.1. Fiabilité du montage et des essais

La plupart des travaux portant sur le développement des contraintes de contraction sont réalisés sur des produits industriels dont les compositions sont complexes, généralement mal définies et couvertes par des secrets de fabrication. L'analyse de ces contraintes s'en trouve particulièrement compliquée. Seules les études *in vitro* dans lesquelles les paramètres et les composants sont contrôlés autorisent une analyse approfondie du phénomène. C'est pourquoi nous avons tenu à réaliser un travail de recherche exclusivement axé sur le comportement physico-chimique de matrices expérimentales dont seule la composition varie.

Les données sont issues des courbes contrainte/temps présentées dans la figure 4.3. Durant ces essais, la cellule de force a enregistré la force de traction nécessaire pour maintenir une distance neutre ($h = 0$) entre la surface de l'échantillon et la surface du bâtonnet, permettant d'assurer un facteur *C* constant. A ce titre, tous les auteurs insistent sur l'importance d'évaluer, dans une étude préliminaire, le niveau de compliance du montage et de la cellule de force avant les essais d'enregistrement des contraintes de contraction [66, 71, 189]. En effet, les montages les plus rigides, avec des supports en verre ou en acier inoxydable, restitueraient plus fidèlement les valeurs de contraintes développées [190]. Parallèlement, le niveau de confinement de l'échantillon, où facteur *C*, doit être maintenu constant. Ceci est généralement obtenu à l'aide d'un extensomètre. Sans le contrôle du facteur *C*, les contraintes développées par les échantillons présentant de forts retraits de réticulation ne sont pas intégralement enregistrées [32, 66, 191, 192].

Dans notre montage, nous avons pu contrôler ces deux paramètres *via* l'activation d'un système feed-back. Dans ce système de rattrapage, les paramètres de l'ordinateur qui pilotait la machine d'essais mécaniques ont été établis pour que, tout au long de l'essai, on maintienne constante la distance entre la cellule de force et l'échantillon (h = 0) par le contre-déplacement de la traverse électromécanique, ceci dans les mêmes proportions que la déformation enregistrée pour le couple montage+cellule de force.

Cependant, il est nécessaire de garder à l'esprit qu'une étude récente [189] a montré que dans notre type de montage, uniquement orienté vers l'enregistrement de contraintes uniaxiales, se mettaient en place en réalité des contraintes triaxiales se développant dans les 3 directions de l'espace. Pour ces auteurs, une grande partie de la contrainte n'est donc pas mesurée et peut considérablement varier d'un montage à l'autre.

Comme pour une résine composite, la contrainte de contraction développée par une matrice en cours de réticulation ne peut être déduite par loi de HOOKE *via* l'équation 2.7.

$$E = \sigma/\varepsilon \tag{2.7}$$

- d'une part parce que, cette loi de comportement n'est applicable qu'aux solides purement élastiques, alors que les polymères présentent un comportement viscoélastique,
- d'autre part, parce que les contraintes enregistrées dans notre étude ne répondent pas à la logique d'une contrainte développée suite à une déformation imposée. Elles naissent au contraire d'une incapacité de déformation de l'échantillon par confinement.
- Enfin, la loi de HOOKE s'applique à un produit fini, tandis que les contraintes enregistrées dans notre étude sont issues de la transformation dynamique progressive d'un biomatériau viscoplastique en un biomatériau viscoélastique à la fin de la réticulation.

Pour conclure, les contraintes de contraction ne peuvent être déduites par simple calcul à partir du module élastique de la matrice considérée [72, 86].

Tous les fabricants de composites recommandent une période d'irradiation minimum de 20 secondes pour photopolymériser leurs produits avec d'une lampe halogène standard. Sur le plan expérimental, on rapporte [119] qu'une densité d'énergie lumineuse [DEL : (puissance lumineuse) x (temps)] minimale de 11 J.cm^{-2} est nécessaire pour stabiliser les valeurs du degré de conversion (DC) et du retrait d'un échantillon. Dans notre étude, nous avons cherché à atteindre le DC le plus haut possible afin de suivre le développement des contraintes jusqu'à un seuil élevé de vitrification. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'imposer une DEL de 96 J.cm^{-2} (1.200 mW.cm^{-2} x 80s).

En analysant le profil de la courbe de référence présentée, on peut constater la présence d'un second point d'inflexion au moment de l'extinction de la lampe à photopolymériser, c'est-à-dire pour environ 80 secondes d'exposition. Ce point d'inflexion s'explique par l'échauffement de la matrice durant la réticulation, entraînant une phase d'expansion thermique qui vient contrecarrer le développement du retrait volumique et, par conséquent, des contraintes de contraction. Cette dilatation thermique est liée à l'exothermie de prise naturelle du biomatériau qui s'additionne à l'énergie thermique imposée par la lampe à photopolymériser [77, 79, 81, 84, 127]. On peut considérer ce point d'inflexion comme un pic de contraintes de dilatation thermique qu'il est nécessaire de prendre en compte, car les matrices présentant de forts coefficients de dilatation thermique pourraient brouiller l'analyse des résultats s'ils sont enregistrés trop tôt. Pour contrôler l'influence de cette contrainte de dilatation thermique, une étude complémentaire a été menée pour déterminer le temps nécessaire au retour à un état d'équilibre thermodynamique après irradiation (annexe D). Ce temps de relaxation thermique a été constaté à 600 secondes, moment choisi pour l'enregistrement des contraintes de contraction maximales.

1.1.3.2. Contraintes de Contraction

Le test ANOVA modifié par Tukey montre que le Bis-GMA développe la valeur de *CCM* la plus faible des produits testés (0,33 ± 0,09 MPa). Ceci s'explique par le fait que sa viscosité est élevée (η = 1188 Pa.s). Elle présente une capacité de diffusion limitée à cause :

- de son encombrement stérique,
- de la rigidité qui lui est conférée par son squelette bisphénol A,
- et surtout de la présence de ces deux groupements hydroxyles, positionnés symétriquement de part et d'autre des deux noyaux benzéniques, qui sont à l'origine de liaisons hydrogènes générant de fortes interactions intermoléculaires [166].

Par ailleurs, dans la mesure où les essais ont été menés à température ambiante, on peut constater que la fenêtre de températures séparant $T_{g(monomère)}$ (3,3 °C) de $T_{réticulation}$ (22 ±1°C) est particulièrement limitée. Au départ de la réticulation, la phase de propagation se trouve immédiatement entravée par la mobilité moléculaire restreinte du milieu réactionnel caractérisée par une capacité de diffusion limitée des monomères libres et, principalement, des liaisons pendantes.

On peut donc considérer le Bis-GMA comme un oligomère constitué par un réseau de monomères interconnectés par des liaisons hydrogène. Il en résulte une structure de type gel susceptible d'entraver la réaction de réticulation [131, 134], ce qui expliquerait le très faible niveau de contraintes développées.
Dans le groupe des monomères purs, l'UEDMA développe un niveau de contraintes de contraction intermédiaire (6,83 ±0,08 MPa). Par comparaison avec le Bis-GMA, ceci pourrait s'expliquer par sa masse molaire plus faible (masse molaire : 470,6 $g.mol^{-1}$) et sa meilleure flexibilité moléculaire. Cette dernière serait liée à la présence cumulée d'une courte chaîne aliphatique située au centre de la molécule, mais surtout aux groupements uréthane (NHCOO) générant moins d'interactions moléculaires que les groupements hydroxyle [193].
Malgré un nombre de groupements méthacrylates plus élevé par mol de monomère, le TEGDMA présente une structure chimique favorable à une meilleure diffusion des espèces réactives susceptible d'améliorer le processus de propagation, mais surtout le phénomène de vitrification durant l'étape de terminaison. Ceci explique que ce monomère développe les contraintes de contraction les plus fortes (14,11 ± 0,3 MPa).

Comme on l'a vu plus haut, la viscosité de Bis-GMA est due à sa structure, sa masse molaire (512,6 $g.mol^{-1}$), mais surtout aux interactions intermoléculaires générées par ses groupements hydroxyles. À température ambiante, ce monomère est inutilisable. Il est par conséquent nécessaire de lui adjoindre un contrôleur de viscosité de faible masse molaire afin d'obtenir une viscosité appropriée à l'incorporation de particules de charges à hauteur d'environ 70 à 90% en poids [131, 159]. Le monomère le plus souvent utilisé comme diluant est le TEGDMA [136, 137, 194]. Lorsque ce contrôleur de viscosité est mélangé à la structure de type gel faible du Bis-GMA, les interactions intermoléculaires sont interrompues. Dès lors que la quantité de TEGDMA augmente dans le mélange de comonomères, les valeurs de viscosité et de $T_{g(monomère)}$ diminuent tandis que la mobilité moléculaire et les contraintes de contraction augmentent. En fluidifiant les mélanges de comonomères à base de Bis-GMA, c'est-à-dire lors du passage du mélange B-$T_{70/30}$ au mélange B-$T_{50/50}$, l'incorporation supplémentaire de TEGDMA à hauteur de 20% conduit à des contraintes de contraction supérieures de 187% (passant respectivement de 4,44 ±0,3 à 8,16 ±0,3 MPa). A ce titre, l'étude de Feilzer & Dauvillier [195] comparable, mais avec des matrices chargées (70% en poids), a mis en avant une augmentation de contraintes de 160%.

Une tendance similaire a été enregistrée pour les mélanges de comonomères à base d'UEDMA. En effet, lors du passage d'U-T88/11 à U-$T_{66/33}$, l'incorporation supplémentaire de 22% de TEGDMA entraîne une augmentation de contraintes de 133%, (les valeurs passant de 8,04 ±0,5 à 10,64 ±0,6 MPa). Quelque soit le monomère de base, l'augmentation de la mobilité moléculaire *via* la fluidification d'une matrice entraîne immanquablement une forte augmentation des contraintes de contraction.

Si on focalise l'analyse sur les produits de nature différente mais présentant une mobilité moléculaire identique dans la phase SOL (η et $T_{g(monomère)}$ identiques), c'est-à-dire si l'on compare les mélanges de viscosité égale à 0,28 Pa.s (B-$T_{50/50}$ *vs* U-$T_{66/33}$) et ceux de viscosité égale à 3,5 Pa.s (B-$T_{70/30}$ *vs* U-$T_{88/11}$), on constate que les matrices à base d'UEDMA développent des contraintes nettement plus importantes que celles développées par les matrices à base de Bis-GMA (+130% pour U-$T_{66/33}$ et +182% pour U-$T_{88/11}$).

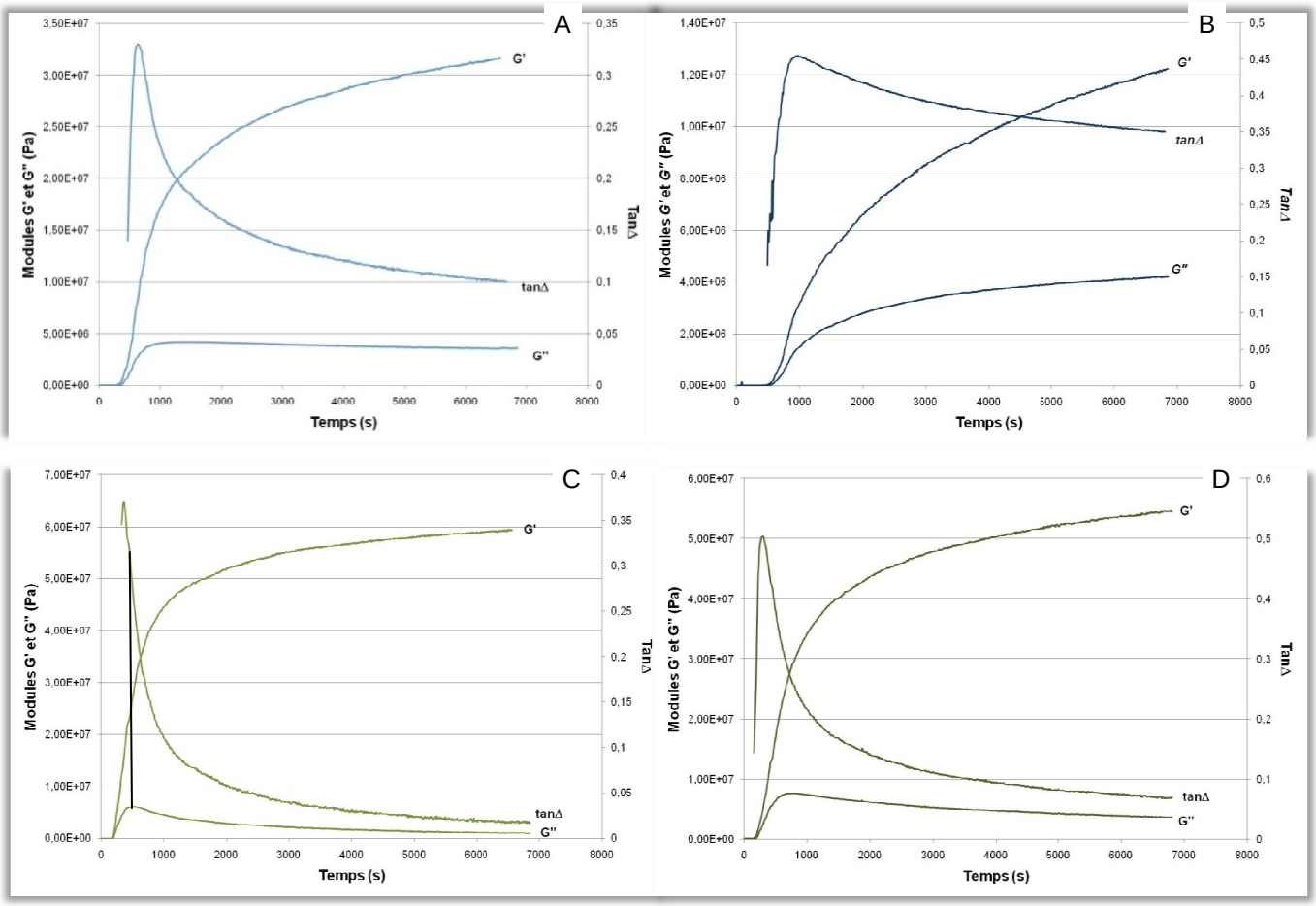
De plus, malgré une viscosité 12 fois plus importante, le mélange U-$T_{88/11}$ développe une contrainte dont la valeur ne montre pas de différence statistiquement significative avec B-$T_{50/50.}$ Ceci montre que la mobilité moléculaire d'une matrice de comonomère dans sa phase SOL n'est pas le seul et unique facteur capable d'influencer le développement des contraintes de contraction. La structure et la fonctionnalité des monomères la constituant semblent également jouer un rôle non négligeable.

1.2. PROPRIETES RHEOLOGIQUES

1.2.1. Résultats

Le monomère Bis-GMA, très visqueux, colle fortement aux plateaux en PVC du dispositif expérimental. Nous n'avons donc pas pu obtenir de reproductibilité dans la forme de l'échantillon avec ce produit. Dans la mesure où nous ne pouvions les comparer dans de bonnes conditions, nous avons décidé de ne pas présenter les résultats des essais enregistrés pour les 3 monomères purs (Bis-GMA, UEDMA et TEGDMA).

Les courbes moyennes de *G'*, *G''* et tanδ des 4 comonomères en cours de réticulation sont présentées figures 4.4.



Figures 4.4. *Courbes représentatives de l'évolution de G', G'' et tangenteδ au cours de la réticulation des différents mélanges de comonomères : B-$T_{50/50}$ (A), B-$T_{70/30}$ (B), U-$T_{66/33}$ (C) et U-$T_{88/11}$ (D).*

1.2.1.1. Module de Conservation en cisaillement : *G'*

L'analyse statistique par analyse de la variance ANOVA a révélé que U-$T_{66/33}$ présente la valeur de *G'* la plus forte, mais sans différence statistiquement significative avec celle de U-$T_{88/11}$, tandis que B-$T_{70/30}$ présente la valeur de *G'* la plus faible (figure 4.5).

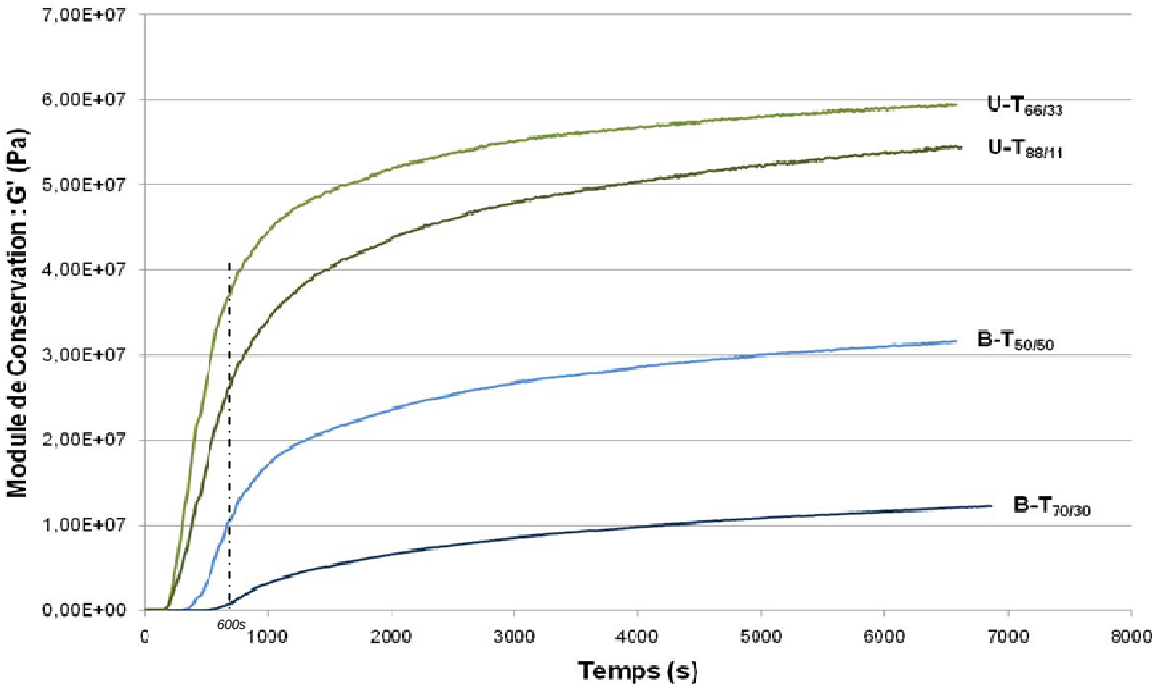


Figure 4.5. *Courbes représentatives de l'évolution de G' au cours de la réticulation pour les 4 copolymères testés. La ligne en pointillés situe la fin de la période d'irradiation (T_{600s})*

Dans l'ordre décroissant, les valeurs maximales de *G'* enregistrées sont :

- U-$T_{66/33}$: 59,4 ±0,3 MPa.
- U-$T_{88/11}$: 54,5 ±0,2 MPa.
- B-$T_{50/50}$: 31,6 ±0,1 MPa.
- B-$T_{70/30}$: 12,5 ±0,6 MPa.

Pour les mélanges à base d'UEDMA, dont les viscosités avant réticulation sont différentes (0,28 *et* 3,5 Pa.s), le plus fluide présente les valeurs de *G'* les plus élevées mais sans toutefois de différence statistiquement significative.
En revanche, le module de conservation du mélange B-$T_{50/50}$ est environ 2,5 fois plus élevé que celui du mélange B-$T_{50/50.}$

De même, en comparant les mélanges de viscosités identiques mais de nature différente (mélanges à base de Bis-GMA et d'UEDMA), on peut noter que, comme pour les contraintes, les valeurs de *G'* sont supérieures à celles des bases UEDMA : +188% (1,9 x) pour la famille à 0,28 Pa.s et +436% (4,4 x) pour la famille à 3,5 Pa.s.

Le test de corrélation simple de Pearson permet, par ailleurs, de conclure qu'il existe une corrélation positive entre les valeurs de *G'* et celles de *CCM* ($r < 0,67$; $\alpha < 0,03$) : les matrices présentant les valeurs de module de conservation en cisaillement les plus élevées développent aussi les contraintes de contraction maximales les plus importantes.

1.2.1.2. Module de perte en cisaillement : *G''*

L'analyse statistique par analyse de la variance ANOVA révèle qu'à la fin des essais (T_{7000s}), la matrice B-$T_{70/30}$ présente la valeur de *G''* la plus forte, sans toutefois de différence statistiquement significative avec les valeurs de U-$T_{88/11}$ et B-$T_{50/50}$, tandis qu'U-$T_{66/33}$ présente la valeur de *G''* la plus faible (figure 4.6).

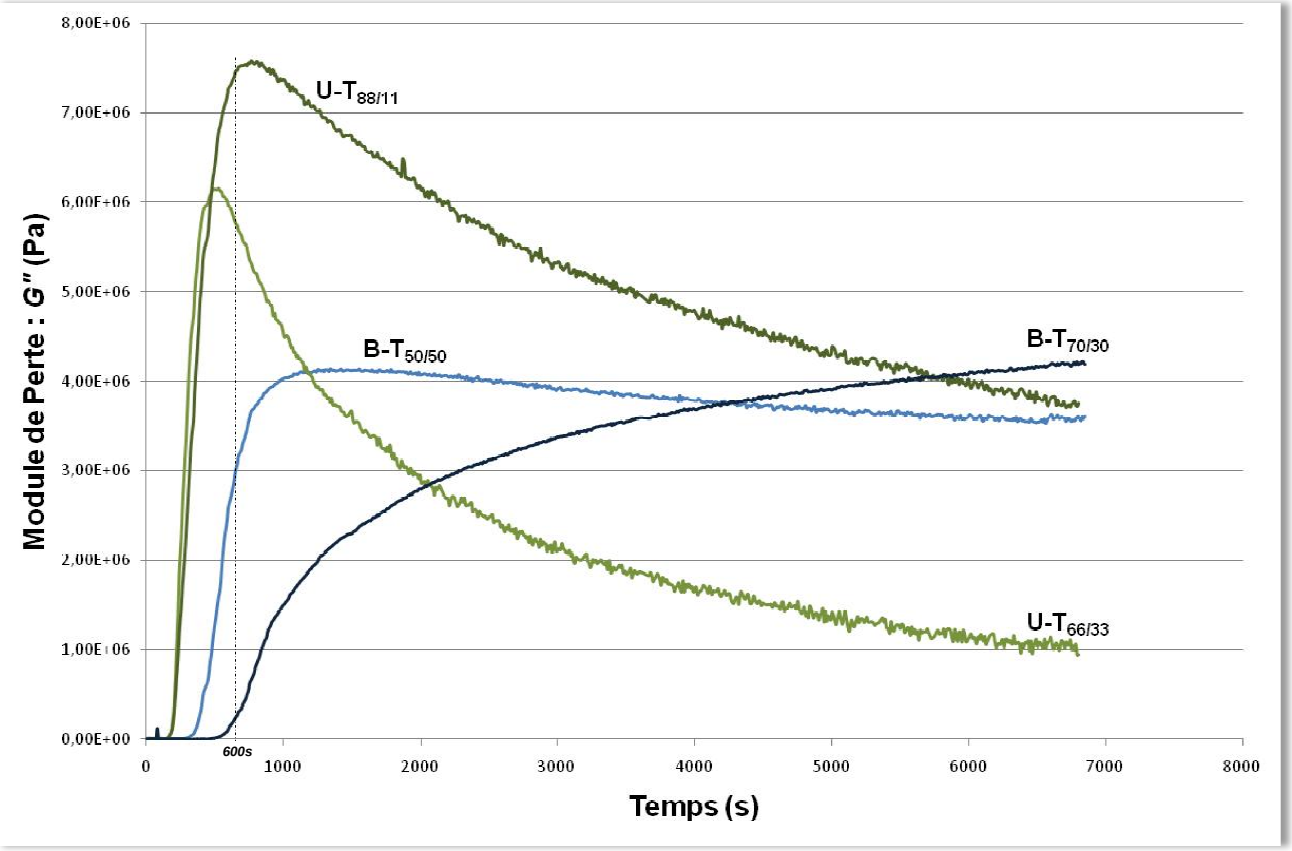


Figure 4.6. *Courbes représentatives de l'évolution de G'' au cours de la réticulation pour les 4 copolymères testés. La ligne en pointillés situe la fin de la période d'irradiation (T_{600s}).*

Dans l'ordre décroissant, les valeurs finales de *G''* enregistrées sont :

- B-$T_{70/30}$: 4,25 ±0,4 MPa.
- U-$T_{88/11}$: 3,76 ±0,3 MPa.
- B-$T_{50/50}$: 3,6 ±0,4 MPa.
- U-$T_{66/33}$: 0,94 ±0,2 MPa.

En comparant les mélanges de nature identique mais de viscosités de départ différentes, les résultats montrent une distribution inverse par rapport à ceux enregistrés pour *G'*. En effet, cette fois, les produits dont la viscosité de départ est la plus forte (3,5 Pa.s) présentent des valeurs de *G''* majorées par rapport aux produits dont la viscosité de départ était plus faible (0,28 Pa.s) : la valeur de *G''* d'U-$T_{88/11}$ est 4 fois supérieure à celle de U-$T_{66/33}$ tandis que celle de B-$T_{70/30}$ ne présente pas de différence statistiquement significative par rapport à celle de B-$T_{50/50}$.

Cette inversion de tendance s'est confirmée lors de la comparaison des mélanges de viscosité de départ identique mais de nature différente (mélanges à base de Bis-GMA et d'UEDMA). Les produits à base de Bis-GMA présentent des valeurs de *G''* qui devancent celles des produits à base d'UEDMA : +383% (3,83 x) pour la famille à 0,28 Pa.s et +113% (1,13 x) mais sans différence statistiquement significative pour la famille à 3,5 Pa.s.

Le test de corrélation simple de Pearson permet, par ailleurs, de conclure qu'il existe une corrélation négative entre les valeurs de *G''* et celles de *CCM* ($r < -0,7$; $\alpha < 0,02$) : les matrices présentant les valeurs de module de perte en cisaillement les plus élevées développent les contraintes de contraction maximales les plus faibles.

1.2.1.3. Tangente de perte : tanδ

L'analyse statistique par analyse de la variance ANOVA révèle qu'à la fin des essais (T_{7000s}), la matrice B-$T_{70/30}$ présente la valeur de tanδ la plus forte, tandis que celle de la matrice U-$T_{66/33}$ est la plus faible (figure 4.7).

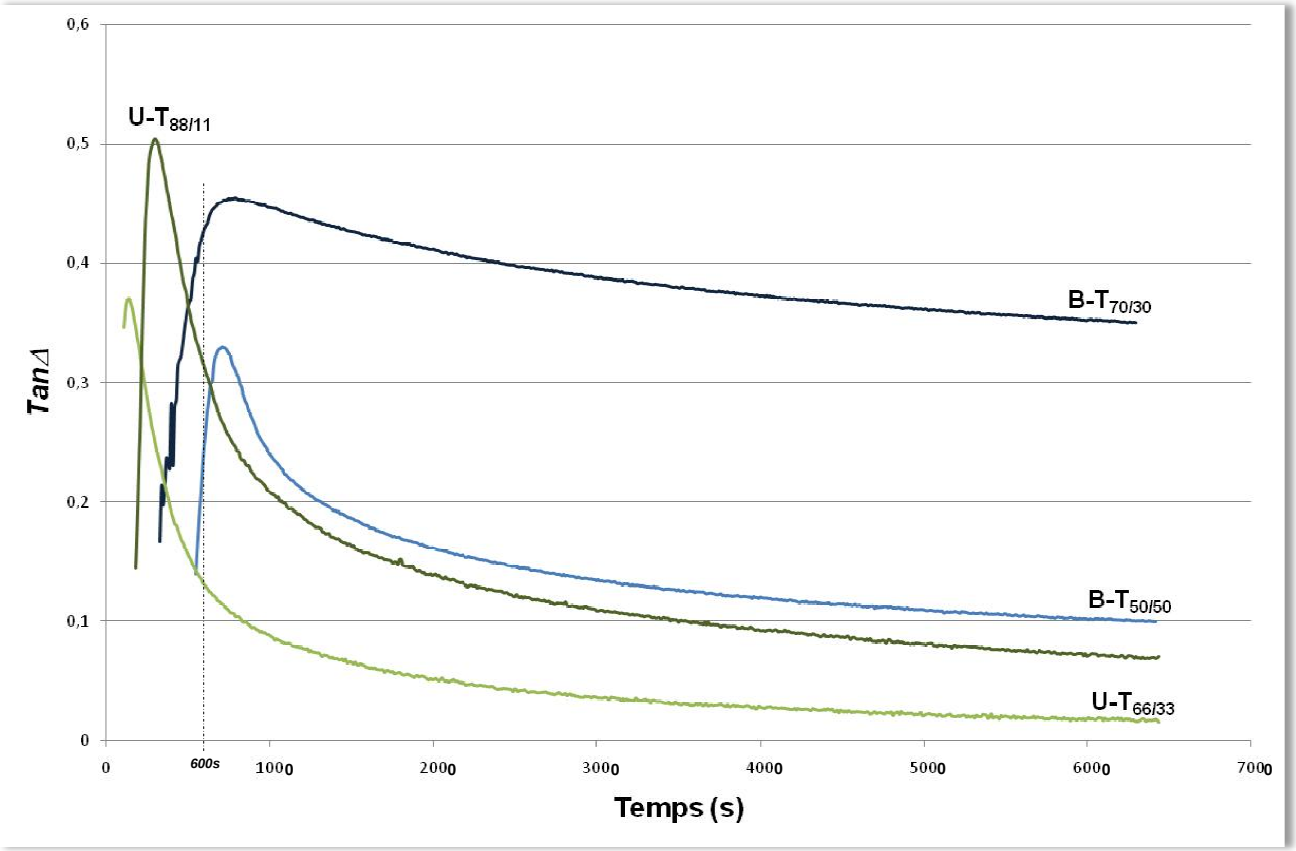


Figure 4.7. *Courbes représentatives de l'évolution de tanδ au cours de la réticulation pour les 4 copolymères testés. La ligne en pointillés situe la fin de la période d'irradiation (T_{600s}).*

Dans l'ordre décroissant, les valeurs finales de tanδ enregistrées étaient :

- B-$T_{70/30}$: 0,35 ±0,04
- B-$T_{50/50}$: 0,099 ±0,05
- U-$T_{88/11}$: 0,07 ±0,03
- U-$T_{66/33}$: 0,015 ±0,02

En comparant à nouveau les mélanges de nature identique mais de viscosités de départ différentes, les résultats montrent une distribution identique à celle enregistré pour *G''* : les produits dont la viscosité de départ est la plus forte (3,5 Pa.s) présentent des valeurs de tanδ majorées par rapport à celles des produits dont la viscosité de départ est plus faible (0,28 Pa.s) : tanδ d'U-$T_{88/11}$ est 4,6 fois supérieure à celle de U-$T_{66/33}$ tandis que celle de B-$T_{70/30}$ est 3,5 fois supérieure à celle de B-$T_{50/50}$.

Cette tendance s'est confirmée pour les mélanges de viscosité de départ identique mais de nature différente (mélanges à base de Bis-GMA et d'UEDMA). Les produits à base de Bis-GMA présentent des valeurs de tanδ supérieures à celles des produits à base d'UEDMA : +660% (6,6 x) pour la famille à 0,28 Pa.s et +500% (5 x) pour la famille à 3,5 Pa.s.

Comme pour les résultats de *G''*, le test de corrélation simple de Pearson permet de conclure qu'il existe une corrélation négative entre les valeurs de tanδ et celles de *CCM* ($r < - 0,75$; $\alpha < 0,04$) : les matrices présentant les valeurs de tangente de perte en cisaillement les plus fortes développaient les contraintes de contraction maximales les plus faibles.

1.2.2. Discussion

1.2.2.1. Fiabilité du montage et des essais

La densité d'énergie lumineuse développée par le système a atteint le seuil minimal (11 J.cm^{-2}) fixé par Braga & Ferracane [119]. En effet, l'irradiation développée par les deux plateaux en PVC est égale à 12 J.cm^{-2} (2 x 10 mW.cm^{-2} x 600s). De ce fait, la faible puissance d'irradiation de chaque plateau (10 mW.cm^{-2}) induit une réduction de la vitesse de réticulation des systèmes, offrant aux capteurs le temps d'enregistrer des profils de courbes particulièrement fins et des phénomènes comme le point de gel (pour tanδ) et le second point d'inflexion à la fin de l'irradiation (pour *G'*).

La limite de complaisance du capteur étant fixée à 20 MPa pour *G'*, les valeurs absolues maximales enregistrées pour cette grandeur sont donc entachées d'erreur. Il n'est donc pas possible de comparer les résultats de modules de conservation en cisaillement aux modules de conservation en flexion ou en traction retrouvés dans la littérature *via* la relation $E' = 3G'$ [196]. Seuls les rapports des valeurs de *G'* entrent elles peuvent être pris en considération.

1.2.2.2. Analyse bibliographique

L'étude de la caractérisation rhéologique de matrices diméthacrylates en cours de réticulation reste une thématique encore vierge de toute référence bibliographique, car elle n'a pas encore été investiguée par d'autres équipes de recherche. Seules les études réalisées sur des matériaux déjà réticulés pourront nous servir de base de discussion.

1.2.2.3. Module de Conservation en Cisaillement : *G'*

On constate une augmentation rapide des valeurs des modules avec des profils de courbes comparables à ceux rencontrés avec les valeurs des contraintes. On remarque, en particulier, la présence du second point d'inflexion à la fin de l'irradiation (600s). L'échauffement des matrices, *via* l'irradiation par les plateaux en PVC, entraînerait un phénomène de dilatation thermique qui ralentirait également, ponctuellement, le développement des valeurs des modules de conservation en cisaillement.

La distribution des résultats est assez semblable de celle enregistrée pour les *CCM* (*cf.* paragraphe 1.1.2). A ce titre, le test de PEARSON montre qu'il existe une corrélation positive entre les valeurs de *G'* et celles des *CCM*. Dans la mesure où *G'* représente la composante élastique pure du matériau, on peut écrire qu'il existe une corrélation positive entre le module élastique en torsion des matrices et les contraintes qu'elles développent.

Concernant les produits de nature identique, on constate que les valeurs de *G'* - qui caractérise une des propriétés mécaniques des matrices - sont toujours supérieures pour les mélanges de comonomères fluides (0,28 Pa.s) par rapport à ceux des comonomères visqueux (3,5 Pa.s). On note, en effet, une augmentation de 253% entre les valeurs obtenues pour les matrices B-T$_{50/50}$ et B-T$_{70/30}$, mais pas de différence statistiquement significative avec celles des matrices à base d'UEDMA.

Ces résultats sont dans la logique de ceux présentés dans d'autres études. Selon Asmussen et Peutzfeld [139] (essais sur 30 prototypes différents ; 3 propriétés mécaniques testées dont le module d'élasticité en flexion, *E*), on constate une légère amélioration des valeurs de *E* des mélanges les plus fluides, mais ils ne notent pas de différence statistiquement significative, ni pour les produits à base de Bis-GMA, ni pour ceux à base d'UEDMA. Le rapport est le même dans le travail de Ferracane et Greener [141] qui n'ont travaillé que sur des matrices à base de Bis-GMA : l'augmentation de la fluidité matricielle - dans un ordre de grandeur identique à celui utilisé dans notre travail - entraîne une légère augmentation de *E*, mais sans différence statistiquement significative. Cette petite divergence dans les résultats des produits à base de Bis-GMA enregistrés dans notre étude peut s'expliquer par le fait que la valeur de *G'* du mélange B-$T_{70/30}$ (12,5 ±0,6 MPa), est proche de la limite de complaisance du capteur (20 MPa) tandis que la valeur de *G'*, pour le mélange B-$T_{50/50}$ (31,6 ±0,1 MPa), se trouve nettement au dessus de cette limite.

Pour les produits de viscosité identique mais de nature différente, on remarque que les valeurs de *G'* sont en faveur des matrices à base d'UEDMA, avec des écarts de valeurs encore plus nets que ceux enregistrés pour les contraintes (couple à 0,28 Pa.s : +188% ; couple à 3,5 Pa.s : +436%). Ceci ne corrobore pas les résultats de l'étude d'Asmussen et Peutzfeld [139] qui mettent au contraire en avant une plus grande souplesse des matrices à base d'UEDMA. Selon eux, la diminution du module en flexion liée à la présence d'UEDMA dans la matrice s'explique par la nature flexible de ce monomère qui a déjà été observé sur des polymères à base d'uréthanes [137]. Les mélanges à base de Bis-GMA seraient donc plus rigides (≈ +125%), mais moins résistants en traction et en flexion que leurs homologues à base d'UEDMA [139, 197].
L'inversion des résultats enregistrée pour *G'* dans notre étude peut s'expliquer par :

- la nature du test qui ne constitue pas une référence en matière d'essais mécaniques (éprouvettes et essais non normalisés).
- la caractérisation mécanique d'un échantillon en cours de réticulation.
- Les résultats obtenus sur les matrices B-$T_{50/50}$ et B-$T_{70/30}$ proches de la limite de complaisance du capteur.

1.2.2.4. Tangente de Perte en Cisaillement : $\tan\delta$

Par définition et selon l'équation 2.21 issue du CHAPITRE II (paragraphe 4.5.2), la tangente de perte est le reflet du module de perte puisque :

$$\tan\delta = E''/E' \qquad (2.21)$$

Transposé aux grandeurs usitées en rhéologie on peut écrire :

$$\tan\delta = G''/G' \qquad (4.1)$$

Les résultats de $\tan\delta$ suivent par conséquent la même distribution que ceux de *G''*. On peut dire que $\tan\delta$ est le reflet de *G''*, pondéré par *G'*. C'est la raison pour laquelle, pour des raisons de concision, la discussion est uniquement centrée sur les résultats de $\tan\delta$.

- Analyse du profil de courbe

Cette courbe présente trois caractéristiques :

** La phase ascendante :*

Durant cette phase, le réseau se met en place sans pour autant montrer de propriétés mécaniques. Conformément à l'équation 2.30 :

$$G' = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}} \cos\delta \qquad (2.30)$$

G' est nul puisque le matériau se comporte comme un liquide newtonien pur : la déformation γ_{max} reste constante, la contrainte enregistrée τ_{max} négligeable et que le déphasage δ entre les courbes contrainte/déformation est maximal ($\delta = \pi/2$), hors $\cos \pi/2 = 0$.
En revanche, conformément à l'équation 2.31 :

$$G'' = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}} \sin\delta \qquad (2.31)$$

Il se produit immédiatement une augmentation de *G''*, car on rencontre les même conditions pour γ_{max} et τ_{max}, mais que $\sin \pi/2 = 1$.
Comme $\tan\delta = G''/G'$, alors $\tan\delta$ augmente rapidement : la capacité de relaxation viscoélastique du biomatériau augmente rapidement.

** Région du pic :*

Cette région correspond à l'apparition de propriétés mécaniques au sein du biomatériau : *G''* continue d'augmenter, mais moins vite que *G'*. Ce pic pourrait s'apparenter au point de gel du produit.

** La phase descendante :*

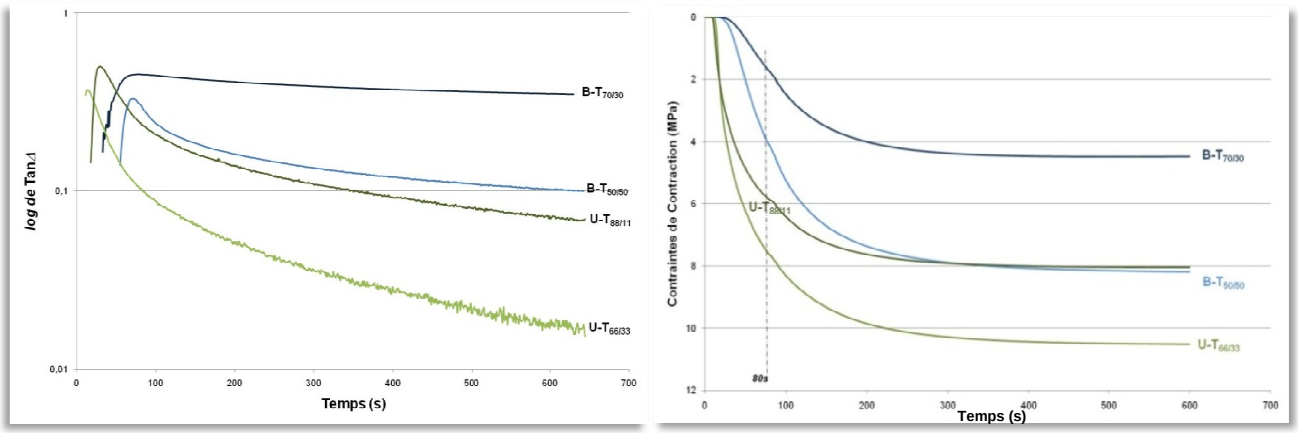
G' est en constante augmentation (augmentation de la contrainte : τ_{max} ; le déphasage δ tend vers 0 donc $\cos\delta$ tend vers 1) lié à l'instauration d'un réseau tridimensionnel de plus en plus structuré. Dans le même temps, la capacité de relaxation visqueuse, caractérisée par *G''*, diminue (le déphasage δ tend vers 0 donc $\sin\delta$ tend vers 0). Il se produit une diminution de la mobilité moléculaire et donc de la capacité de relaxation viscoélastique : la composante élastique domine progressivement la composante visqueuse du biomatériau.

- Discussion des résultats de $\tan\delta$:

Plus la valeur de $\tan\delta$ est élevée, plus le comportement visqueux du matériau prédomine sur son comportement élastique : le produit alors présente une propension à amortir la contrainte ou l'énergie qu'il lui a été imposée par dissipation visqueuse exothermique. En revanche, plus la valeur de $\tan\delta$ est faible, plus le comportement élastique du matériau prédomine sur son comportement visqueux : le produit présente alors une propension à restituer la contrainte ou l'énergie qu'il lui a été imposée.
Cependant, une forte valeur de $\tan\delta$ ne signifie pas que le matériau soit plus souple et une faible valeur de $\tan\delta$ ne signifie pas qu'il présente une consistance plus rigide. En réalité, la valeur de $\tan\delta$ implique des caractéristiques qualitatives dans la capacité de relaxation du matériau et ne reflète pas une valeur absolue pour des comparaisons quantitatives entre produits [198].

En revanche, pour des produits de même nature chimique, celui présentant une valeur de tanδ élevée est susceptible de montrer de meilleures capacités de relaxation viscoélastique que celui présentant une valeur de tanδ plus faible.
Ceci a pu être directement confirmé dans notre étude par le test de corrélation simple de Pearson qui a permis de conclure qu'il existait une corrélation négative entre tanδ et les *CCM* : les matrices présentant les valeurs des tangentes de perte en cisaillement les plus fortes développent les contraintes de contraction maximales les plus faibles.

Cette assertion montre bien qu'il existe un lien physique entre la capacité de relaxation visqueuse d'une matrice et les contraintes qu'elle développe durant sa réticulation. La figure 4.8 montrent la similitude dans la distribution des valeurs enregistrées pour tanδ (en coordonnées semi-logarithmiques) et pour les *CCM* (présentées en ordre inversé).



Figures 4.8. *Similitudes des distributions des valeurs enregistrées pour tanδ et les contraintes de contraction*

2. ANALYSE DE PROPRIETES PHYSIQUES APRES RETICULATION

2.1. CONTRACTION VOLUMIQUE

Ces essais ont été réalisés pour matérialiser l'influence de la dilution et de la structure des monomères de base sur la contraction volumique de polymérisation.

2.1.1. Résultats

Le tableau 4.1 montre les résultats de la contraction volumique (*CV*) - issues des valeurs de la contraction linéaire (*CL*) modifiées par calcul mathématique (équation 2.35) - des trois monomères purs et des quatre mélanges de comonomères obtenues à l'aide du rhéomètre RFS II® (*cf.* CHAPITRE II ; paragraphe 4.8.4).

Code Produit	Viscosité η (Pa.s)	Contraction Linéaire *CL* (%)	Contraction Volumique *CV* (%)
B	1188 ($\pm$1,5)^{a}	1,84 ($\pm 2.10^{-1}$)$^{a'}$	5,5 ($\pm 5.10^{-1}$)$^{a''}$
U	22 ($\pm$0,3)^{b}	4,22 ($\pm 6.10^{-1}$)$^{b'}$	12,3 ($\pm 7.10^{-1}$)$^{b''}$
T	0,01 ($\pm 1.10^{-2}$)^{e}	8,96 ($\pm 5.10^{-1}$)$^{d'}$	24,5 ($\pm 9.10^{-1}$)$^{d''}$
B-$T_{70/30}$	3,5 ($\pm 1.10^{-2}$)^{c}	3,84 ($\pm 4.10^{-1}$)$^{b'}$	11,08 ($\pm 8.10^{-1}$)$^{b''}$
B-$T_{50/50}$	0,28 ($\pm 1.10^{-2}$)^{d}	5,82 ($\pm 8.10^{-1}$)$^{c'}$	16,47 ($\pm 9.10^{-1}$)$^{c''}$
U-$T_{88/11}$	3,5 ($\pm 1.10^{-2}$)^{c}	4,85 ($\pm 3.10^{-1}$)$^{b'}$	13,86 ($\pm 4.10^{-1}$)$^{b''}$
U-$T_{66/33}$	0,28 ($\pm 1.10^{-2}$)^{d}	6,85 ($\pm 7.10^{-1}$)$^{c'}$	19,17 ($\pm 8.10^{-1}$)$^{c''}$

Tableau 4.1*. Résultats comparés des valeurs des viscosités (η) et des contractions linéaires (CL) et volumiques (CV) des sept prototypes de matrices présentés sous forme de moyennes avec, entre parenthèses les écart-types correspondants. Les valeurs regroupées par des lettres identiques ne montrent pas de différences statistiquement significatives ($\alpha < 0,05$).*
remarque *: les valeurs de CV sont issues de l'équation 2.33 (cf. CHAPITRE II ; paragraphe 4.8.2)*
$CV\% = 3\,(CL\%) - 0,03\,(CL\%)^2 + 0,0001\,(CL\%)^3$

En comparant les mélanges de nature identique mais de viscosités différentes, les résultats montrent une distribution statistique identique à celles enregistrées pour les valeurs caractérisant la mobilité moléculaire des monomères (η et $T_{g(monomère)}$) : les produits dont la viscosité de départ est la plus forte (3,5 Pa.s) montrent des valeurs de CV inférieures à celles des produits dont la viscosité de départ est plus faible (0,28 Pa.s). En effet, la CV de B-$T_{50/50}$ est majorée de +149% (x 1,5) par rapport à celle de B-$T_{70/30}$ tandis que celle de U-$T_{66/33}$ est supérieure de +138% (x 1,4) à celle de U-$T_{88/11}$.
Une distribution statistique similaire aux résultats caractérisant la mobilité moléculaire est également trouvée pour les mélanges de viscosité identique mais de nature différente (bases Bis-GMA *vs* UEDMA) : les produits à base d'UEDMA montrent des valeurs de CV supérieures à celles enregistrées pour les produits à base de Bis-GMA, mais sans différence statistiquement significative.

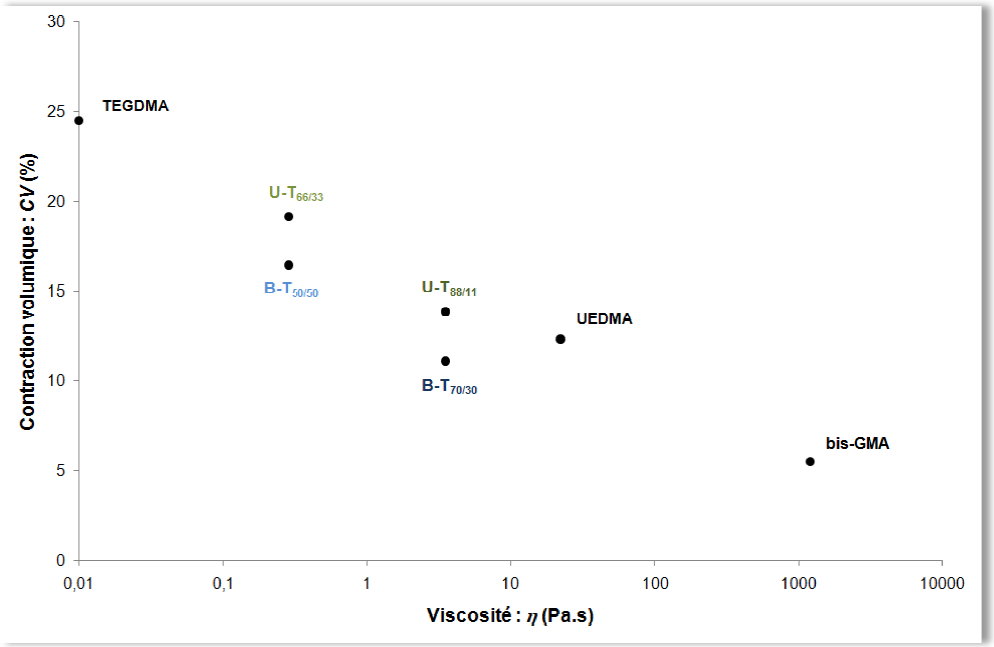
Le test de corrélation simple de Pearson permet de conclure qu'il existe une corrélation négative entre η et CV ($r < - 0,8$; $\alpha < 0,03$) et entre $T_{g(monomère)}$ et CV ($r < - 0,75$; $\alpha < 0,04$) : les matrices présentant une forte mobilité moléculaire des monomères montrent des retraits volumiques majorés. En revanche, il existe une corrélation positive entre CCM et CV ($r < 0,9$; $\alpha < 0,045$) et entre DC et CV ($r < 0,8$; $\alpha < 0,025$) : les produits présentant les valeurs de retrait les plus fortes présentent des réseaux mieux réticulés et développent également de fortes contraintes de contraction.

2.1.2. Discussion

Comme expliqué par Sakaguchi *et coll.* [199], les quatre méthodes majeures d'investigation (dilatomètrie [200], technique des disques collés [201], méthode de la jauge de déformation [202], méthode d'analyse thermomécanique) mises au points pour évaluer le retrait de réticulation donnent des résultats présentant des écarts de fortes amplitudes. Selon les auteurs, ces écarts proviennent surtout des différences de confinement imposées à l'échantillon en fonction des méthodes. Elles proviennent aussi des valeurs d'adhésion pouvant se mettre en place entre l'échantillon et le porte-échantillon [132].
A ce titre, pour un même matériau, les résultats peuvent présenter des écarts allant de 1 à 2,2 entre des mesures réalisées avec les disques collés et le dilatomètre, d'une part, et de 1 à 4 entre celles réalisées avec les disques collés et la jauge de déformation, d'autre part.
La configuration d'enregistrement de notre système se rapproche de celle des disques collés, pourtant, le travail d'Atai *et coll.* [203] rapporte des valeurs de contraction volumiques (Bis-GMA : 3,5% ; UEDMA : 6,5% ; TEGDMA : 9,8% ; B-$T_{70/30}$: 7% ; B-$T_{50/50}$: 7,9%) nettement inférieures à celles enregistrées dans notre étude. Il est probable que la valeur de confinement, mais surtout l'instauration de liaisons non chimiques entre le PVC et l'échantillon soient à l'origine de valeurs de retrait plus importantes, s'apparentant à des valeurs de contraction volumique [132]. Cependant, les rapports d'augmentation de valeurs de *CV* entre les produits sont comparables à ceux rencontrés par d'autres auteurs [142-144, 146, 204], qu'il s'agisse de prototypes de composites ou de matrices.

Le facteur principal à l'origine de la contraction volumique est le nombre de groupements méthacrylates convertis par unité de volume [205]. En effet, ce retrait est lié à une diminution de la distance intermoléculaire. Les unités monomères initialement soumises uniquement à des interactions faibles (principalement forces de van der Waals ou liaisons hydrogène) sont distantes de 0,3 à 0,4 nm. En revanche, dans le polymère réticulé, elles sont unies par des liaisons covalentes de 0,154 nm [8]. Le retrait dépend donc de la concentration volumique des fonctions réactives. Les autres facteurs, à l'origine du retrait, sont liés à la taille des monomères initiaux ainsi qu'à la mobilité moléculaire du milieu [140].

Nos résultats ont suivi cette logique puisque, pour des monomères de même nature et de même fonctionnalité, l'augmentation de la concentration massique du contrôleur de viscosité TEGDMA a entrainé une augmentation significative du degré de conversion grâce à sa faible masse molaire, la flexibilité de sa chaine aliphatique centrale et sa stéréochimie favorable. La diminution de la viscosité des produits a consécutivement entrainé une augmentation du retrait (figure 4.9), en accord avec les résultats d'autres études [141, 142, 195, 204, 206] et d'une revue de littérature [8].



Figures 4.9. *Augmentation de la contraction volumique (CV : %) en fonction de la viscosité (η : Pa.s) des monomères et comonomères*

Cette tendance est également confirmée statistiquement puisque le test de Pearson a mis en évidence une corrélation entre *DC* et *CV*, matérialisée par les courbes de régressions polynomiales présentées dans la figure 4.10.

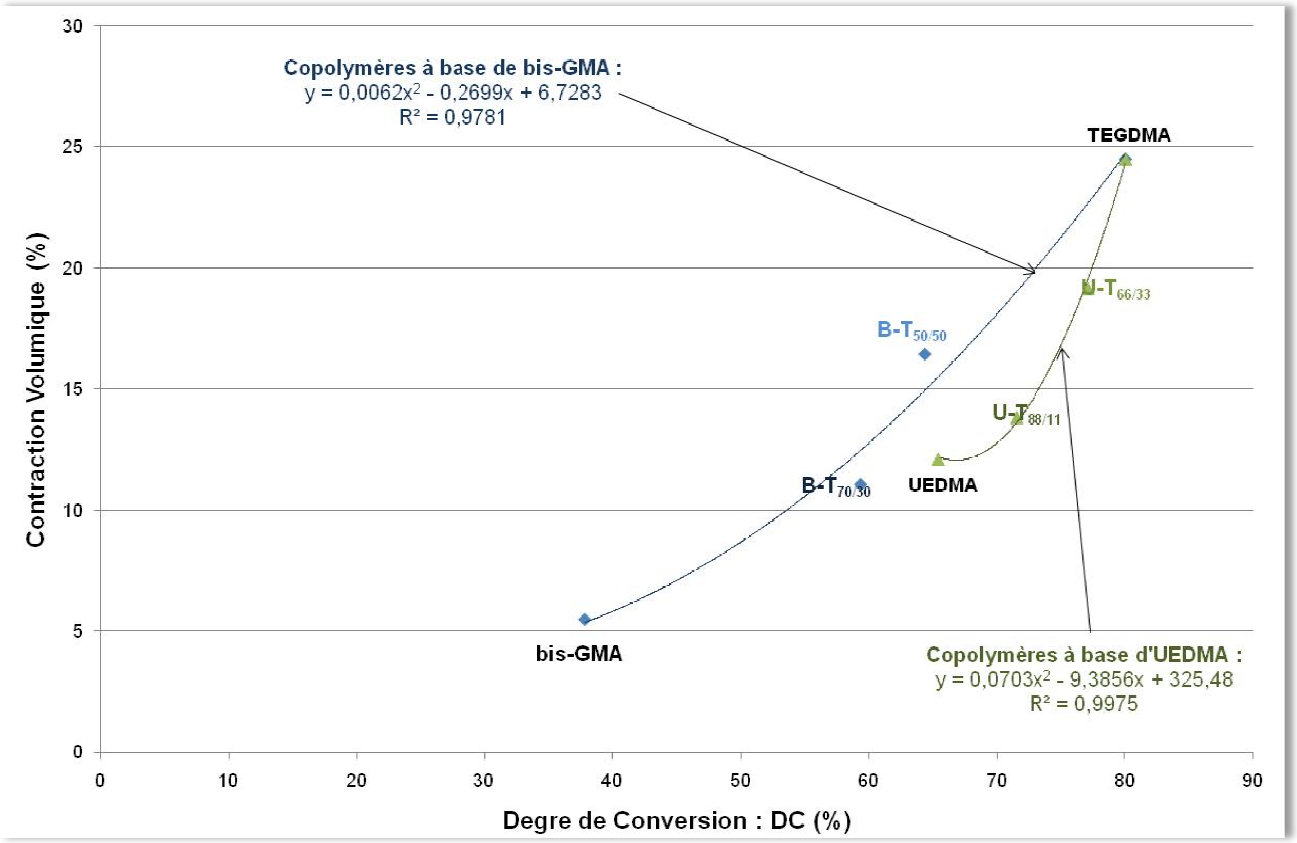


Figure 4.10. *Courbes de régression polynomiales matérialisant la contraction volumique (CV : %) en fonction du degré de conversion (DC : %)*

Cependant, il est important de noter que cette corrélation n'est pas linéaire. En effet, lorsque les résultats sont ramenés à des valeurs absolues, les pentes des courbes de la figure 4.10 présentent des rapports moyens allant respectivement de 1:2,2 pour les produits à base de Bis-GMA et de 1:1,75 pour les produits base à base d'UEDMA. Par conséquent, selon les produits, le retrait augmente en moyenne 1,75 à 2,2 fois plus vite que le degré de conversion. De plus, comme le montrent les courbes de régression polynomiales, ces rapports augmentent exponentiellement au fur et à mesure de la progression du degré de conversion.

Comme on l'a constaté depuis bientôt 10 ans pour les résines composites, il existe une corrélation négative entre le retrait et les contraintes : les produits commerciaux les plus stables développeraient les contraintes les plus importantes [32, 151]. Les résultats obtenus dans notre étude sur les matrices ne corroborent pas cette assertion, puisque le test de Pearson a mis en évidence une corrélation positive entre *CV* et *CCM* (figure 4.11).

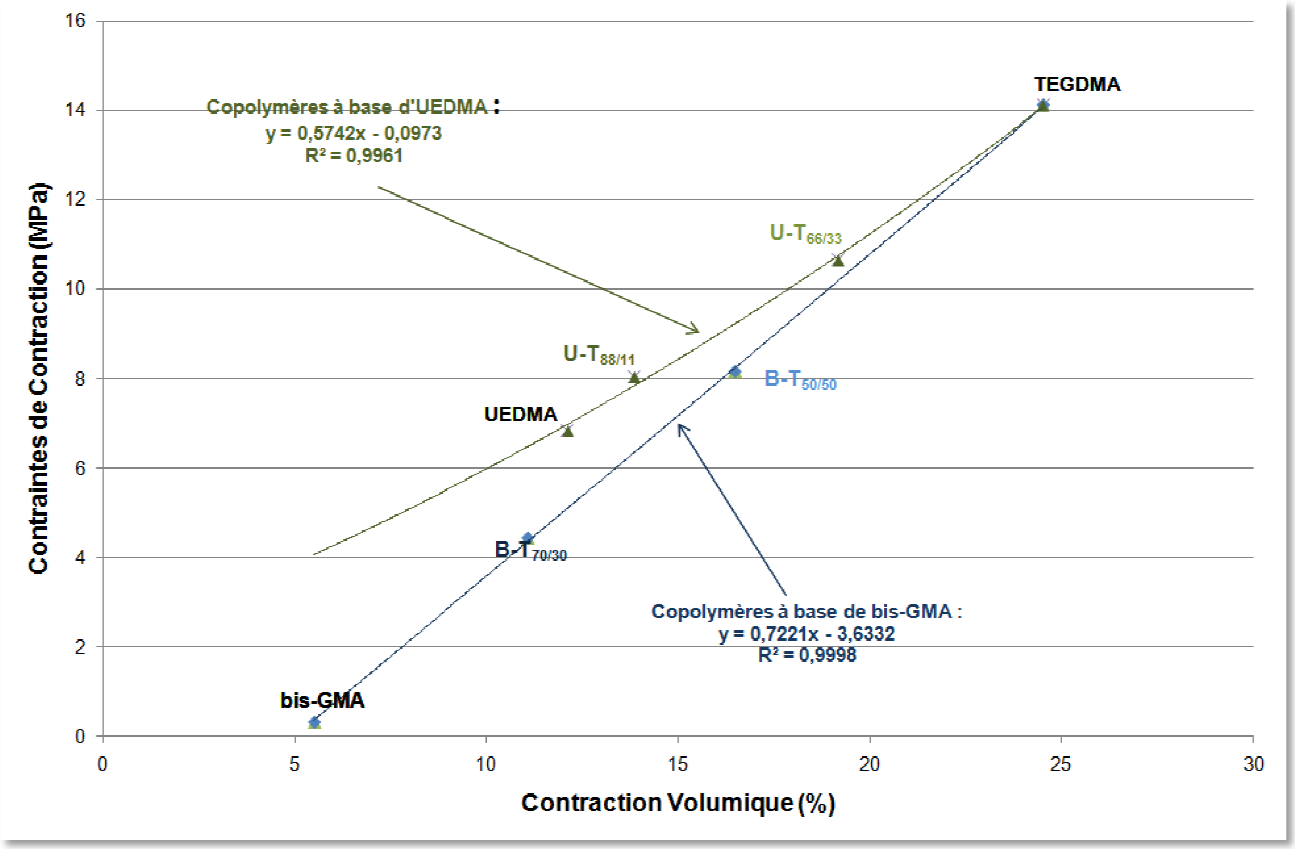


Figure 4.11. *Courbes de régression polynomiales matérialisant la contraction volumique (CV : %) en fonction des contraintes de contraction (CCM : MPa)*

Comme pour le rapport *CV*/*DC*, on peut noter que cette corrélation entre *CV* et *CCM* n'est pas linéaire, avec des rapports moyens respectifs en valeurs absolues de 1:1,5 pour les produits à base de Bis-GMA et de 1:1,1 pour les produits à base d'UEDMA. Selon les produits, les contraintes augmentent de 1,5 à 1,1 fois plus vite que la contraction volumique.

Quand on compare les valeurs des retraits des couples de viscosité identique (Bis-GMA *vs* UEDMA), on remarque qu'elles sont en faveur des produits à base d'UEDMA, mais sans différence statistiquement significatives. Ceci signifie que des matrices de nature différentes peuvent présenter des retraits quasi similaires tout en développant des contraintes nettement différentes (*cf.* paragraphe 1.1.3.2).

L'ensemble de ces considérations sur les rapports *DC*/*CV*/*CCM* ne sont pas sans conséquences sur le plan clinique. En effet, les interrelations existantes entre le degré de conversion (facteur influençant la biocompatibilité du produit), le retrait volumique et les contraintes (respectivement garantes de la stabilité dimensionnelle et de l'étanchéité de la restauration) conditionnent le comportement de la matrice et donc du composite, *in vivo*. Cette problématique sera débattue dans la discussion générale (paragraphe 3.3).

2.2. PROPRIETES THERMOMECANIQUES DYNAMIQUES

2.2.1. Description d'une expérience type

Les valeurs caractérisant les propriétés thermomécaniques dynamiques des produits (*E'*, *E''* et tanδ) ont été enregistrées à l'aide du rhéomètre DMTA V® (*cf.* CHAPITRE II ; paragraphe 4.5.3). Cinq essais ont été réalisés pour chaque matériau. La moyenne de ces essais peut-être représentée par 3 courbes sur un diagramme modules/température/tanδ. La description d'une expérience type est présentée dans la figure 4.12 par une analyse du profil des courbes moyennes de la matrice U-$T_{66/33}$.

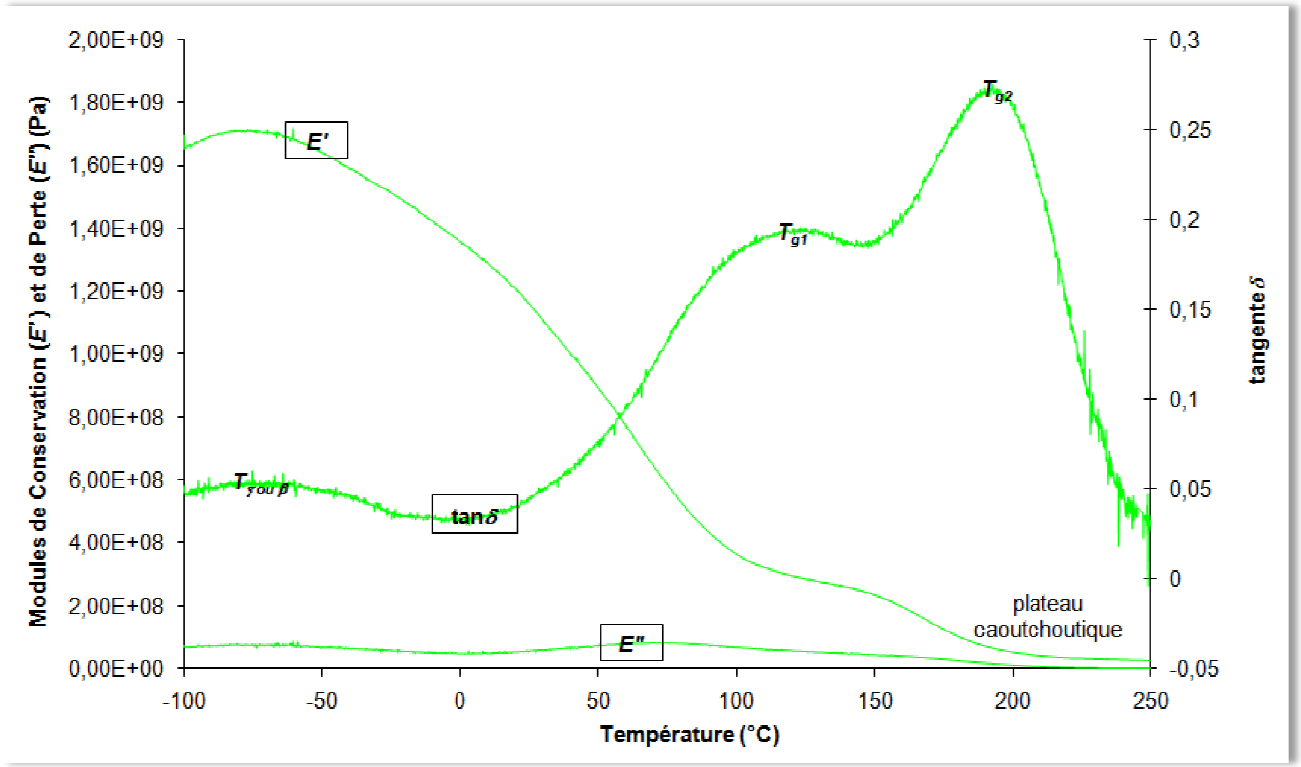


Figure 4.12. *Evolution du module de Conservation (E'), du module (E'') et de la tangente de perte (tanδ) de la matrice U-$T_{66/33}$*

Le module de conservation en flexion (*E'*) reflète le module d'élasticité et donne une indication sur la rigidité/souplesse du biomatériau. Il correspond aussi à la mesure de la quantité d'énergie restituable que l'échantillon est susceptible d'emmagasiner sous forme élastique suite à la déformation. Une diminution soudaine de *E'* avec la température est attribuée à l'apparition d'une phase de transition dans le matériau. La courbe de *E'* montre cinq régions caractéristiques :

- un état vitrifié en dessous de 16 °C.

- une première zone d'inflexion correspondant à une transition vitreuse « basse température » située entre 16 et 58 °C.
- un plateau situé entre 58 et 130 °C.
- une seconde zone d'inflexion correspondant à une transition vitreuse « haute température » située entre 130 et 178 °C.
- un plateau caoutchoutique situé au-dessus de 178 °C qui se poursuit jusqu'à la dégradation du matériau.

Le module de perte en flexion (E'') représente la nature visqueuse du matériau (on l'appelle aussi module visqueux). Il est une indication de la quantité d'énergie que le système peut absorber, puis dissiper par frottements internes. Cette énergie peut être utilisée pour favoriser les vibrations intermoléculaires ou bien les mouvements de chaines. Une forte valeur de *E''* signe une certaine aptitude à relaxer les contraintes imposées, quelles qu'elles soient (contraintes de contraction, contraintes occlusales etc.). Les valeurs maximales de *E''*, qui se présentent sous forme de pics, indiquent la présence d'une transition de phase au sein de l'échantillon.

Tanδ (δ: angle de phase entre *E''* et *E**) ou tangente de perte est une valeur sans dimension et correspond au rapport *E''/E'*. Une faible valeur de tanδ exprime que la composante élastique domine la composante visqueuse du produit et vice-versa. Elle signe la mobilité moléculaire du biomatériau. Les valeurs maximales de tanδ, qui se présentent sous forme de pics, indiquent la présence d'une région de relaxation, où transition de phase, au sein de l'échantillon.

L'analyse des courbes de tangenteδ des matrices montrent, en dessous de -50°C, la présence d'un pic relativement large qui pourrait correspondre à une transition secondaire de type T_β ou T_γ, caractéristique d'une relaxation de faible intensité attribuée à des mouvements localisés de petites unités au sein du réseau.

L'augmentation de température fait ensuite apparaitre deux pics successifs correspondant à des transitions vitreuses dites primaires $T_{\alpha 1}$ et $T_{\alpha 2}$. Par définition, ces transitions dépendent peu de la masse molaire du polymère lorsqu'elle est élevée (ce qui est le cas dans notre étude), mais de sa structure chimique : la température de transition augmente si la chaine principale est composée de groupements rigides et polaires ou si les enchevêtrements sont importants. Par mesure de simplification, nous nommerons ces deux transitions primaires T_{g1} et T_{g2}.

2.2.2. Résultats

Il n'a pas été possible de réaliser des essais reproductibles avec les échantillons de Bis-GMA, car les faibles propriétés mécaniques des éprouvettes ont entrainé des fractures systématiques au cours des essais. Dans la mesure où nous ne pouvions les comparer dans de bonnes conditions, nous avons décidé de ne pas présenter les résultats des essais enregistrés pour les 3 polymères purs (Bis-GMA, UEDMA et TEGDMA).

Les zones de transition étant repérées avec plus d'acuité sur les courbes de tanδ que sur celles de *E'* ou *E''*, nous avons choisi de déterminer les valeurs des températures de transitions vitreuses sur les courbes de tanδ.

2.2.2.1. Module de Conservation en Flexion : *E'*

L'analyse statistique par analyse de la variance révèle qu'à température ambiante (22 °C), la matrice U-$T_{66/33}$ montre la valeur de *E'* la plus forte, mais sans différence statistiquement significative avec celle de U-$T_{88/11}$, tandis que B-$T_{70/30}$ montre la valeur de *E'* la plus faible (figure 4.13).

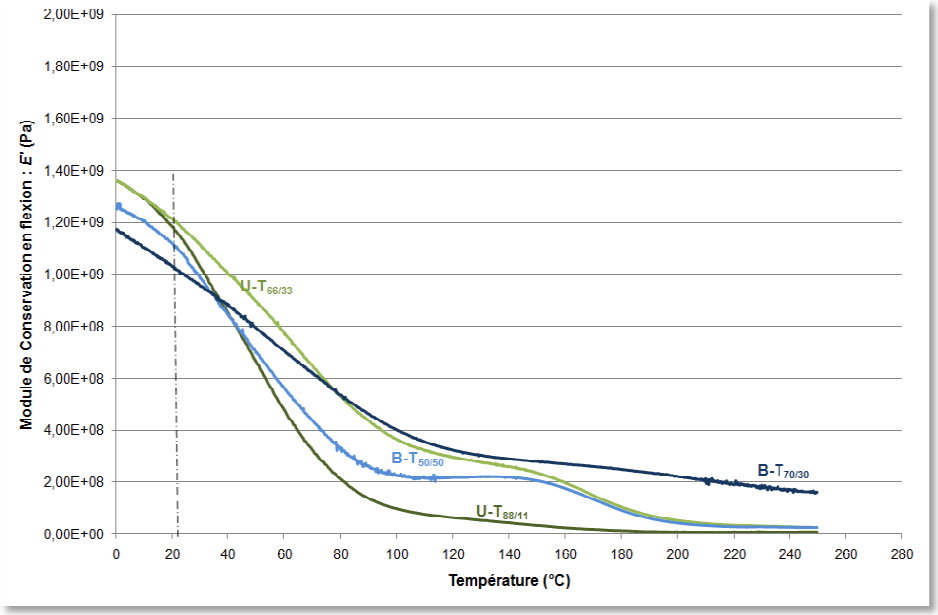


Figure 4.13. *Courbes de E' pour les 4 matrices copolymères testés. La ligne en pointillés situe la position des valeurs à température ambiante (22 °C).*

Dans l'ordre décroissant, les valeurs maximales de *E'* enregistrées sont :

- U-$T_{66/33}$: 1,19 ±0,04 GPa.
- U-$T_{88/11}$: 1,15 ±0,04 GPa.
- B-$T_{50/50}$: 1,09 ±0,02 GPa.
- B-$T_{70/30}$: 1,01 ±0,05 GPa.

En comparant les mélanges de nature identique mais de viscosités différentes (0,28 *vs* 3,5 Pa.s), on note qu'à 22°C, les produits les plus fluides avant réticulation montrent des valeurs de *E'* supérieures a celles des produits plus visqueux, mais sans différence statistiquement significative.
En comparant les mélanges de viscosité identique mais de nature différente (bases Bis-GMA *vs* UEDMA), on note que, comme pour les valeurs de *G'*, les valeurs de *E'* sont en faveur des matrices à base d'UEDMA, mais sans différence statistiquement significative.

Il faut enfin ajouter qu'il n'existe aucune corrélation entre les valeurs de *DC*, *CV*, *CCM* et les valeurs enregistrées pour *E'*.

2.2.2.2. Tangente de Perte en Flexion : tanδ

Le tableau 4.2 présente les deux valeurs de transitions vitreuses, T_{g1} et T_{g2}, déduites des pics enregistrés sur les courbes de tanδ des 4 matrices copolymères (figure 4.14).

Tableau 4.2. *Valeurs de transitions vitreuses, T_{g1} et T_{g2}, des 4 copolymères testés. Les résultats sont présentés sous forme de moyennes et d'écart-types (entre parenthèses). Les valeurs regroupées par des lettres identiques ne montrent pas de différences statistiquement significatives ($\alpha < 0,05$).*

Code Produit	**Viscosité η (Pa.s)**	**T_{g1} (°C)**	**T_{g2} (°C)**
B-$T_{70/30}$	3,5 (±1.10^{-2})^{a}	97 (±3)$^{b'}$	162 (±2)$^{a''}$
B-$T_{50/50}$	0,28 (±1.10^{-2})^{b}	80 (±4)$^{a'}$	186 (±3)$^{c''}$
U-$T_{88/11}$	3,5 (±1.10^{-2})^{a}	81 (±2)$^{a'}$	177 (±4)$^{b''}$
U-$T_{66/33}$	0,28 (±1.10^{-2})^{b}	120 (±3)$^{c'}$	190 (±5)$^{c''}$

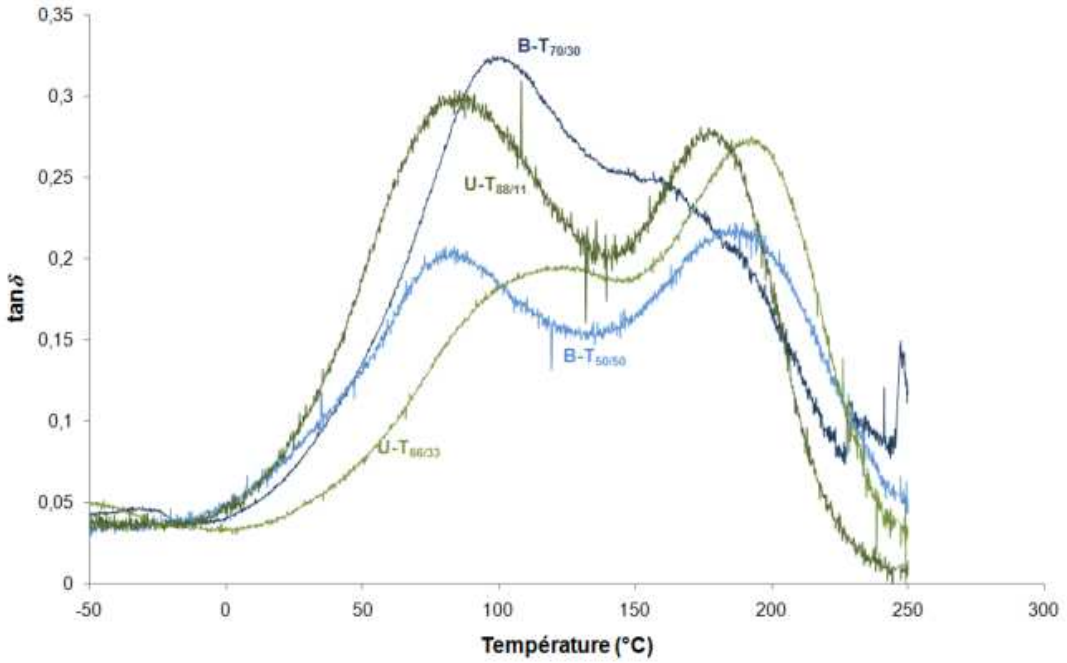


Figure 4.14. *Graphique des courbes de tanδ pour les 4 matrices copolymères testées*

- T_{g1}

En comparant les mélanges de nature identique mais de viscosités différentes, les résultats pour les produits à base de Bis-GMA montrent une distribution statistique identique à celles enregistrées pour les valeurs caractérisant la mobilité moléculaire des milieux monomères et comonomères (η et $T_{g(monomère)}$) : le mélange le plus visqueux présente la valeur de T_{g1} la plus élevée. Les résultats se sont inversés pour les produits à base d'UEDMA.
Concernant les mélanges de viscosité identique mais de nature différente (matrices à base de Bis-GMA *vs* UEDMA), on remarque que le produit à base de Bis-GMA visqueux (3,5 Pa.s), B-$T_{70/30}$, présente une valeur de T_{g1} supérieure à celle de son homologue U-$T_{88/11}$. Les résultats sont inversés pour les produits fluides à 0,28 Pa.s.

Il n'existe aucune corrélation entre les valeurs caractérisant la mobilité moléculaire (η et $T_{g(monomère)}$) et les valeurs enregistrées pour T_{g1}.

- T_{g2}

En comparant les mélanges de nature identique mais de viscosités différentes, les résultats montrent une distribution statistique identique à celles enregistrées pour les valeurs caractérisant la mobilité moléculaire des milieux monomères et comonomères (η et $T_{g(monomère)}$) : les produits dont la viscosité de départ était la plus faible (0,28 Pa.s) présentent des valeurs de T_{g2} plus élevées que celles enregistrées pour les produits de viscosité 3,5 Pa.s.

Une distribution statistique similaire aux résultats caractérisant la mobilité moléculaire est également été retrouvée pour les mélanges de viscosité identique mais de nature différente (matrices à base de Bis-GMA *vs* UEDMA) : les produits à base d'UEDMA ont montré des valeurs de T_{g2} supérieures à celles enregistrées pour ceux à base de Bis-GMA (sans différence statistiquement significative pour le couple de viscosité 0,28 Pa.s).

Le test de corrélation simple de Pearson permet de conclure qu'il existe une corrélation négative entre η et T_{g2} ($r < - 0,7$; $\alpha < 0,02$) et entre $T_{g(monomère)}$ et T_{g2} ($r < - 0,7$; $\alpha < 0,03$) : les matrices présentant une forte mobilité moléculaire des monomères présentent des valeurs de transitions vitreuses T_{g2} majorées. Par ailleurs, il existe une corrélation positive entre *DC* et T_{g2} ($r < 0,7$; $\alpha < 0,03$), *CCM* et T_{g2} ($r < 0,8$; $\alpha < 0,04$) et enfin *CV* et T_{g2} ($r < 0,9$; $\alpha < 0,05$).

2.2.3. Discussion

2.2.3.1. Module de Conservation en Flexion : *E'*

En faisant référence à la relation *E'* = 3*G'* [196], la logique voudrait que les valeurs maximales de *G'* enregistrées au cours de la réticulation des produits (*cf.* paragraphe 1.2.1.1) à l'aide du rhéomètre RDA III®, correspondent à un facteur 3 près, aux valeurs de *E'* enregistrées à température ambiante (22°C) sur des échantillons réticulés à l'aide du rhéomètre DMTA V®. Ceci n'est pas vérifié, sans doute à cause de la limite de complaisance du capteur du rhéomètre RDA III®, fixée à 20 MPa. Cependant, la distribution des valeurs de *E'* est présente une grande similitude avec celle de *G'*.

On remarque que, pour les produits de nature identique, les valeurs de *E'* ne présentent pas de différences statistiquement significatives. Les valeurs de *G'* pour les produits à base d'UEDMA vont également dans ce sens.
Une situation identique a d'abord été constatée par Ferracane et Greener [141] puis par Jancar *et coll.* [207] pour les produits à base de Bis-GMA. Ces derniers rapportent d'ailleurs des valeurs de module de conservation en flexion très proches de celles retrouvées dans notre travail : 1,15 GPa pour B-$T_{70/30}$ et 1,1 GPa pour B-$T_{50/50}$. Cette assertion a également été confirmée par Asmussen et Peutzfeldt [139] pour des résines composites présentant un taux de charge constant, qu'il s'agisse de produits à base de Bis-GMA où d'UEDMA : l'amélioration du degré de conversion des produits plus fluides par rapport aux produits plus visqueux n'influence que très peu les valeurs de *E'*.
Une analyse de la littérature, orientée sur les propriétés mécaniques des produits, permet de constater que cette légère augmentation des valeurs des modules avec la fluidification d'une matrice où d'un composite se retrouve également pour d'autres propriétés (dureté ; résistance en compression) [141]. En revanche, les résultats sont inversés pour les tests de résistance en tension et en flexion [139, 141, 143].
Il est surprenant de constater l'effet limité (voir inversé pour certaines propriétés) de l'augmentation de la concentration en TEGDMA sur les propriétés mécaniques quand on sait que cette augmentation entraîne une amélioration du degré de conversion (*DC*) d'environ 5 à 6% (*cf.* CHAPITRE III, paragraphe 3.2). Deux théories peuvent expliquer cette constatation :

- Il existe un seuil de qualité du réseau qui doit être atteint pour produire des résines présentant de hautes résistances mécaniques. Une fois ce seuil atteint et le réseau « idéal » formé, la résistance de la matrice ne devient plus dépendante du DC. Cette situation serait similaire à celle, déjà observée, pour des systèmes polymérisant de façon linéaire comme le PMMA, pour lesquelles la résistance est particulièrement sensible à la masse molaire jusqu'à une certaine valeur [208]. Au delà d'un certain seuil de polymérisation, la résistance du polymère dans son état vitrifié est stabilisée et devient indépendante de cette masse molaire. Par conséquent, dès que le seuil de qualité du système est obtenu, une augmentation substantielle du DC (par exemple un passage de 10 à 12 %) n'augmente plus les propriétés mécaniques de façon substantielle à température ambiante.
- L'augmentation du DC par le biais d'une augmentation de la concentration en TEGDMA n'entraînerait pas systématiquement une augmentation des propriétés mécaniques, dès lors que les molécules rigides de Bis-GMA sont remplacées, en trop grande quantité, par des molécules de TEGDMA, plus flexibles [209].

Pour les produits de viscosité identique mais de nature différente (à base de Bis-GMA et d'UEDMA), on remarque que les valeurs de *E'* sont en faveur des matrices à base d'UEDMA, mais les écarts sont moins flagrants que ceux constatés pour *G'*. Comme pour *G'*, cette situation ne corrobore pas les résultats de l'étude d'Asmussen et Peutzfeld [139] qui mettent au contraire en avant une plus grande souplesse des matrices à base d'UEDMA. Selon eux, la diminution du module en flexion liée à la présence d'UEDMA dans la matrice s'explique par la nature flexible de ce monomère qui a déjà été observé sur des polymères à base d'uréthanes [137]. Les mélanges à base de Bis-GMA seraient donc plus rigides (≈ +125%). Cependant, il est important de noter que les résultats enregistrés par les mêmes auteurs pour la résistance en traction vont dans le même sens que ceux enregistrés dans notre étude pour *G'* et *E'* : les produits à base d'UEDMA montrent des valeurs supérieures à celles des produits à base de Bis-GMA. Enfin, pour la résistance en flexion, on trouve des résultats contradictoires entre les auteurs [139, 197].

2.2.3.2. Tangente de perte en flexion : tanδ

Les essais en DMTA ont essentiellement été réalisés pour localiser les valeurs de T_g des copolymères testés. Selon Tamareselvy et Rueggeberg [210], la localisation des températures de transitions est facilitée par l'analyse des pics de *E''* où de l'angle de phase δ, notamment lorsqu'il s'agit de repérer les transitions sub-T_g (T_β et T_γ) ou bien lorsque l'on cherche à suivre l'évolution des transitions pour des produits présentant des compositions extrêmement proches. Dans la mesure où notre recherche est axée sur la localisation des T_α de produits différents, la localisation simple des pics sur la courbe de tanδ est tout à fait indiquée. C'est pourquoi la discussion s'est focalisée sur l'analyse des courbes de tanδ.

Les courbes de tangenteδ des copolymères testés ont montré deux pics de transition, T_{g1} et T_{g2}. On retrouve des allures de courbes identiques chez d'autres auteurs, avec parfois des pics de T_{g1} moins marqués [131, 207, 211], notamment lorsqu'il s'agit de mélanges de monomères monofonctionnels [210]. On retrouve également des profils de courbes similaires pour les résines composites [212, 213], mais avec des valeurs de T_{g1} et T_{g2} respectivement situées aux alentours de 50°C et de 120°C. Les différences avec les valeurs enregistrées pour les matrices s'expliquent par la présence des charges [9] qui influencent la position des pics sur le thermogramme. Les valeurs de T_g trouvées dans notre travail sont très proches de celles retrouvées dans la littérature pour des produits identiques (T_{g2} de B-$T_{70/30}$: 165°C ; T_{g2} de B-$T_{50/50}$: 170°C selon Davy *et coll.* [131]) (T_{g2} de B-$T_{70/30}$: 170°C ; T_{g2} de B-$T_{50/50}$: 175°C selon Jancar *et coll.* [207])

Les pics de transition T_{g1} se produisent à basse température, entre 75 et 125 °C, selon les produits. De conformation plutôt large, ils correspondraient à la fraction hétérogène non réticulée (monomères libres : 10% des liaisons diméthacrylates qui n'ont pas réagies) ou partiellement réticulée (liaisons pendantes : 90% des liaisons diméthacrylates qui n'ont pas réagies [140]) de l'échantillon. La transition T_{g2} se produit à plus haute température, entre 160 et 195 °C, selon les produits. Plus étroits et mieux marqués, les pics de T_{g2} caractériseraient une structure plus homogène, correspondant au réseau polymère réticulé.

Quel que soit le type de monomère de base (Bis-GMA où UEDMA), on remarque une progression des valeurs de T_{g1} et T_{g2} avec l'augmentation de la concentration en TEGDMA.

En ce qui concerne les produits à base de Bis-GMA, on peut noter une nette amélioration qualitative et quantitative du pic de T_{g2} avec l'augmentation de la concentration en TEGDMA. D'un pic étalé et une valeur de T_{g2} de 162°C pour B-$T_{70/30}$, on passe à un pic beaucoup plus fin et une valeur de T_{g2} de 186 °C pour B-$T_{50/50}$.

Le passage d'un pic large à un pic fin signe une amélioration de l'homogénéité du réseau réticulé tandis que l'augmentation de la valeur de T_{g2} signe la diminution de la mobilité moléculaire de ce même réseau, l'augmentation du DC et de la densité de réticulation [12,13] ainsi que la rigidité [13]. Ceci a respectivement été mis en évidence par Venditti et Gillham [214] et Nielsen [215]. On peut expliquer ce phénomène par le fait que B-$T_{50/50}$ forme un copolymère de mélange aléatoire présentant une portion idéale en molécules de TEGDMA flexibles. La mobilité de TEGDMA, sa faible viscosité, sa flexibilité et son coefficient de diffusion entraîne un DC plus élevé. De plus, il semblerait également que l'incorporation des deux groupes méthacrylates du Bis-GMA dans le réseau soit statistiquement améliorée. Pour le mélange B-$T_{70/30}$, la viscosité du système augmente significativement. La probabilité pour que le second groupe méthacrylate de la molécule de Bis-GMA entre dans la réaction devient significativement réduite au moment où le premier groupe méthacrylate entre dans le réseau. Ainsi, dans ce type de mélange et de façon préférentielle, un seul groupe méthacrylates de la molécule de Bis-GMA réagit durant la réticulation. Par conséquent, une grande partie des molécules de Bis-GMA génèrent des groupes « pendants » qui se localisent préférentiellement en surface des microgels. L'augmentation graduelle de la concentration en Bis-GMA entraîne son incorporation dans les espaces « interne » des microgels, réduisant ainsi leur densité [207]. A partir d'un certain seuil, les microgels, de plus en plus chargés en Bis-GMA, montrent des difficultés à s'incorporer dans le réseau. Leur mobilité segmentaire diminue, ce qui se matérialise :

- macroscopiquement par une diminution de *E'* et *G'*, c'est-à-dire une diminution de propriétés mécaniques spécifiques,
- sur le plan ultrastructural, par une diminution de T_{g2} et un élargissement du pic, c'est-à-dire une augmentation de l'hétérogénéité et de la mobilité moléculaire du réseau.

A ce titre, Jancar *et coll.* [207] ont montré que le seuil qualitatif des propriétés macro et microstructurales des réseaux réticulés était obtenu pour le mélange B-$T_{50/50}$.

L'augmentation des valeurs de T_{g2} avec l'augmentation de la concentration massique de la molécule de TEGDMA signe la diminution de la mobilité moléculaire du réseau réticulé (fraction GEL). Elles sont statistiquement corrélées à l'augmentation des valeurs de contraintes : la diminution de la mobilité moléculaire d'un polymère réticulé entraine un développement de contraintes plus important.

L'augmentation des valeurs de T_{g1} avec l'augmentation de la concentration massique de la molécule de TEGDMA est liée à l'amélioration du degré de conversion et, par conséquent, à la raréfaction de la fraction SOL au sein du milieu réactionnel. Cette fraction SOL présente alors une mobilité moléculaire de plus en plus limitée : T_{g1} augmente. L'étalement du pic de T_{g1} pour B-$T_{50/50}$ s'explique par la présence quasi unique de Bis-GMA dans cette fraction SOL qui devient de plus en plus hétérogène.

Ces raisonnements peuvent être extrapolés aux produits à base d'UEDMA ainsi qu'aux différences de valeurs de transitions existantes entre les produits à base de Bis-GMA et ceux à base d'UEDMA.

3. DISCUSSION GENERALE

Les polymères diméthacrylates étudiés dans ce travail présentent une structure complexe issue d'un mélange entre un réseau réticulé amorphe (fraction GEL) et une structure hétérogène constituée par les monomères résiduels, libres mais emprisonnés dans le réseau (fraction SOL), combinés aux chaînes « pendantes » des monomères partiellement intégrés au réseau réticulé.

Les contraintes de contractions sont liées à la capacité de relaxation viscoélastique de la matrice, résultante des capacités de relaxation combinées des fractions GEL et SOL.

3.1. INFLUENCE DE LA CAPACITE DE RELAXATION VISCO ELASTIQUE DE LA FRACTION SOL SUR LES CONTRAINTES

La mobilité moléculaire des comonomères évalués dans notre travail est matérialisée de façon directe par leur viscosité (η) et de façon indirecte par leur température de transition vitreuse ($T_{g(monomère)}$). Les systèmes résineux les moins visqueux, dont la $T_{g(monomère)}$ est basse, montrent une forte mobilité moléculaire, une capacité de diffusion et une flexibilité optimisées [164], ce qui leur permet d'atteindre l'étape de vitrification pour des valeurs élevées de *DC* [165]. Par voie de conséquence, ils présentent une contraction volumique et des contraintes élevées, car elles sont corrélées au DC. Ceci confirme le théorème A de notre méthodologie de recherche et peut être vérifié simplement par les valeurs de *DC, CV* et de *CCM* enregistrées pour les produits purs (tableau 4.3) :

- Bis-GMA = faible mobilité moléculaire : *DC* (37,8%), *CV* (5,5%) et *CCM* (0,33 MPa).
- UEDMA = mobilité moléculaire moyenne : *DC* (64,5%), *CV* (12,3%) et *CCM* (6,83 MPa).
- TEGDMA = forte mobilité moléculaire : *DC* (80,7%)[16], *CV* (24,5%) et *CCM* (14,11 MPa).

Les résultats enregistrés après fluidification des produits comonomères entrent dans cette logique. L'augmentation du DC conduit à une augmentation de la densité du réseau durant l'étape post-gel puis à une vitrification plus poussée du polymère final obtenu. Par conséquent, la capacité du réseau polymère à dissiper les contraintes *via* la relaxation viscoélastique des chaines principales se réduit drastiquement.

Cependant, on ne peut extrapoler l'influence de la mobilité moléculaire des comonomères sur les capacités de relaxation de la fraction SOL du polymère, car les interactions moléculaires entre comonomères sont radicalement différentes des interactions existantes entre un monomère libre et une macromolécule voisine. Dans le premier cas, la relaxation provient de l'agitation moléculaire *via* des liaisons faibles (forces de Van der Waals ; liaisons hydrogènes), dans le second cas la relaxation ne peut provenir que de la flexibilité intrinsèque du monomère, emprisonné dans une « cage » de polymère. La mobilité moléculaire de la fraction SOL ne peut donc être comparée à celle du bain comonomère. A ce titre, il n'existe pas de corrélation entre les valeurs de η *et* $T_{g(monomère)}$ et celles de T_{g1}, qui caractérise indirectement la mobilité moléculaire de la fraction SOL.
Enfin, on peut également avancer que la mobilité moléculaire de la fraction SOL ne semblerait pas influencer directement le développement des contraintes de contraction, car il n'existe pas non plus de corrélation entre T_{g1} et les contraintes de contraction.

	PRODUITS	Bis-GMA	UEDMA	TEGDMA	B-$T_{70/30}$	U-$T_{88/11}$	B-$T_{50/50}$	U-$T_{66/33}$
ETAT MONOMERE	viscosité η (Pa.s)	1188	22	0,01	3,5	3,5	0,28	0,28
	$T_{g(monomère)}$	3,3	-28,4	-81,8	-39,3	-37,1	-58,5	-53,1
ETAT POLYMERE	degré de conversion *DC* (%)	37,8	65,4	*80,7*[16]	59,3	71,5	64,3	77,1
	contrainte de contraction *CCM* (MPa)	0,33	6,83	14,11	4,44	8,04	8,16	10,64
	contraction volumique *CV* (%)	5,5	12,3	24,5	11,08	13,86	16,47	19,17
	module de conservation en cisaillement *G'* (MPa)	-	-	-	12,5	54,5	31,6	59,4
	module de conservation en flexion *E'* (GPa)	-	-	-	1,01	1,15	1,09	1,19
	module de perte en cisaillement *G''* (MPa)	-	-	-	4,25	3,76	3,6	0,94
	tanδ en cisaillement	-	-	-	0,35	0,07	0,099	0,015
	T_{g1} (°C)	-	-	-	97	81	80	120
	T_{g2} (°C)	-	-	-	162	177	186	190

Tableau 4.3. *Centralisation des valeurs présentées dans les CHAPITRES III et IV*

3.2. INFLUENCE DE LA CAPACITE DE RELAXATION VISCOELASTIQUE DE LA FRACTION GEL SUR LES CONTRAINTES

La mobilité moléculaire de la fraction GEL dépend du *DC* et serait particulièrement influente sur le développent des contraintes de contraction. En effet, comme on l'a vu dans le paragraphe 3.1, le compactage moléculaire et la « fermeture tridimensionnelle » du réseau restreint la capacité d'étalement visqueux du biomatériau. Ceci a été vérifié dans notre étude avec les systèmes plus riches en TEGDMA, mais également avec les produits à base d'UEDMA dont les groupements imine (N-H) favorisent les réactions de transfert de chaînes [182] selon la réaction :

$$\sim M^{\bullet} + \text{-NH-} \rightarrow \sim MH + \text{-N}^{\bullet}\text{-}$$

avec :
$M^{\bullet}$: macroradical.
-NH- : groupement imine d'un monomère UEDMA
$\text{-N}^{\bullet}\text{-}$: groupement imine activé d'une molécule d'UEDMA

Finalement, le radical $\text{-N}^{\bullet}\text{-}$ nouvellement formé, est susceptible d'initier la réticulation ou bien de favoriser un entrecroisement de chaînes. C'est la raison pour laquelle la vitesse d'amorçage d'UEDMA est plus importante que celle de tous les autres monomères [134] et que le réseau formé est plus dense et plus rigide que ce que l'on pourrait théoriquement attendre d'un monomère bifonctionnel. UEDMA pourrait être qualifié de monomère tétrafonctionnel.

Ceci corrobore le fait que les valeurs caractérisant une diminution de la mobilité moléculaire où de la capacité de relaxation viscoélastique du polymère (*G''*, $\tan\delta$ en cisaillement, T_{g2}) entraînent l'augmentation du retrait volumique, du degré de conversion et des contraintes de contraction (tableau 4.3). Enfin, comme il l'a été démontré dans les chapitres 1.2.1.2, 1.2.1.3 et 2.2.3.2, il existe une corrélation entre les valeurs de *G''*, $\tan\delta$ en cisaillement, T_{g2} et les contraintes de contraction.

3.3. INCIDENCES ET CHOIX CLINIQUES

Le couple de comonomères montrant la plus faible viscosité (0,28 Pa.s), c'est à dire le couple le plus riche en contrôleur de viscosité TEGDMA, a montré la meilleure mobilité moléculaire dans sa phase SOL avec des valeurs de $T_{g(\text{monomère})}$ les plus basses. Cette mobilité moléculaire supérieure, favorisant la diffusion des espèces réactives, a permis d'aboutir à l'obtention de réseaux mieux réticulés, plus homogènes, c'est-à-dire présentant des degrés de conversion optimisées. Cependant, ces produits n'ont pas montré de propriétés mécaniques nettement supérieures, les valeurs de *E'* et *G'* enregistrées, restant dans la logiques de celles établies par d'autres auteurs [139], mais ils ont en revanche entrainé des valeurs de retrait et de contrainte nettement supérieures.
Pourtant, c'est bien vers ce type de produits qu'il est nécessaire de se tourner afin d'optimiser l'incorporation des charges, sur le plans qualitatif comme sur le plan quantitatif. De plus, ces produits de plus faible viscosité (0,28 Pa.s) qui présentent une réseau mieux structuré montrent une portion filtrable nettement inférieure à leurs homologues plus visqueux (3,5 Pa.s) avec des diminutions allant de -22% pour les produits à base d'UEDMA à -53% pour les produits à base de Bis-GMA : ces mélanges riches en TEGDMA présentent par conséquent une meilleur biocompatibilité [143]. Enfin, ces produits présentent des valeurs de T_{g2} plus abouties, ce qui les rend avantageux sur le plan clinique. En effet, ces types de copolymères seraient plus résistants aux variations dimensionnelles lors de l'exposition aux élévations de température orale [216].

Dans l'optique d'une mise en œuvre clinique, on ne peut porter sa préférence sur le copolymère U-$T_{66/33}$ par rapport au copolymère B-$T_{50/50}$. En effet, sur le plan des propriétés mécaniques les résultats sont controversés. Dans notre étude, le copolymère U-$T_{66/33}$ montre des valeurs de *E'* légèrement supérieures, mais Asmussen et Peutzfeld mettent en avant une tendance inverse [139]. La résistance en flexion d'U-$T_{66/33}$ mène également à des résultats difficiles à interpréter. Elle serait nettement supérieure pour Asmussen et Peutzfeld [139] mais légèrement inférieure selon Floyd et Dickens [143]. En revanche, le degré de conversion d'U-$T_{66/33}$ est clairement optimisé (77,1% puis 87% après 120h de stockage à 37°C [211]).
Pourtant, le copolymère B-$T_{50/50}$ présente un grand intérêt car il développe des niveaux de contrainte et de retrait nettement moins élevés que son homologue U-$T_{66/33}$ grâce à un degré de conversion effectivement moins élevé (64,3%). Pourtant, l'homogénéité du réseau obtenu avec ce produit est tout à fait comparable à celui obtenu avec U-$T_{66/33}$. En effet, la portion filtrable de ces deux copolymères par un solvant organique comme le dichlorométhane ne montre pas de différence statistiquement significative (6 poids% pour le copolymère à base d'UEDMA ; 8 poids% pour le copolymère à base de Bis-GMA [143]).

Enfin, une autre théorie montre que, sur le plan clinique, il est nécessaire de prendre en compte tout à la fois les valeurs de *DC*, *CV* et de *CCM*. En effet, comme le montre la figure 4.15, tandis qu'il existe une corrélation à peu près linéaire entre le degré conversion et le retrait, il existe en revanche un rapport exponentiel *DC*/contraintes : à partir de 70% de conversion, une augmentation de *DC* de 5% produit une augmentation du retrait de 10% tandis que les contraintes de contraction sont doublées.

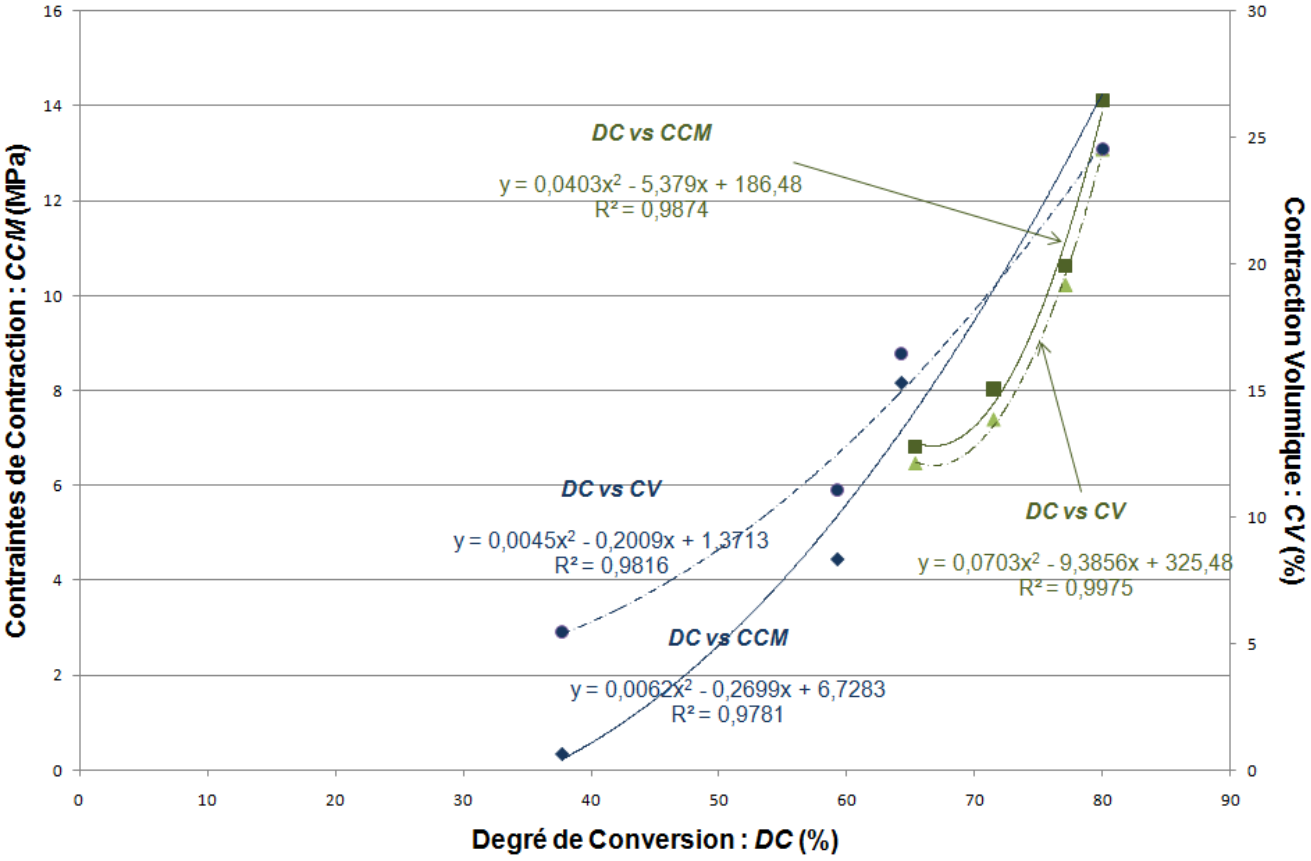


Figure 4.15. *Courbes de régression polynomiales matérialisant la contraction volumique (CV : %) et les contraintes de contraction (CCM : MPa) en fonction du DC (%)*

Par conséquent, le choix le plus judicieux serait de se tourner vers un produit présentant un *DC* élevé sans être excessif, comme c'est le cas pour B-$T_{50/50.}$ L'influence de la problématique des fortes valeurs de *DC* a déjà été discutée par d'autres auteurs [74, 75, 113].

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les résines composites prennent, en cette fin de décennie, une place omniprésente dans la panoplie des biomatériaux utilisés en odontologie. Ces produits sont constitués d'une matrice, généralement élaborée à partir de résines méthacryliques, et de charges inertes de différentes tailles et de différentes natures. Pour être cliniquement opérationnels, les résines composites doivent répondre à un cahier des charges particulièrement vaste qui doit satisfaire à des exigences spécifiques telles que la stabilité dimensionnelle, la résistance mécanique, les propriétés optiques ou la biocompatibilité. Ces impératifs sont en partie satisfaits, ce qui situe aujourd'hui les composites comme de bons substituts dentinaires. Les inconvénients du biomatériau sont essentiellement dépendants de la matrice qui se trouve être le maillon faible du composite. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de maîtriser l'élaboration et la structure du polymère. En Odontologie Conservatrice, la problématique majeure de ces biomatériaux est caractérisée par une contraction volumique liée à leur copolymérisation en chaîne de type radicalaire. Cette contraction prend la forme de contraintes dès lors que le matériau, collé aux murs cavitaires, réticule en milieu confiné. Ces contraintes de contraction sont susceptibles de s'instaurer au sein du biomatériau, au niveau de l'interface dent/biomatériau, mais également au niveau des structures dentaires environnantes. Malgré la mise au point de systèmes adhésifs performants, ces contraintes sont susceptibles d'altérer l'étanchéité des reconstructions qui constitue un facteur particulièrement important quant à la pérennité des restaurations. Cliniquement, elles se matérialisent par des douleurs postopératoires, une perte d'étanchéité marginale autorisant des reprises d'activité carieuses, une rupture cohésive possible du matériau et, enfin, un risque de fracture des tissus dentaires résiduels. La compréhension du phénomène de contrainte de contraction s'avérait indispensable pour orienter la recherche dans le sens du contrôle, où du moins, de la réduction de celles-ci.

L'objectif de ce travail de recherche était donc d'améliorer la compréhension de la phénoménologie des contraintes de contractions des résines composites qui se développent lors de leur réticulation. La transformation, permettant d'obtenir un réseau tridimensionnel infini solide à partir d'un mélange liquide de monomères multifonctionnels, implique une transition sol-gel ainsi que des modifications des propriétés physiques du milieu réactionnel au cours de la réticulation. Cette transition présente une influence cruciale sur les propriétés du milieu et affecte profondément l'ensemble de la cinétique de la réaction. Ces phénomènes accompagnant la réaction de réticulation influencent considérablement la structure et les propriétés du matériau final. Ils jouent également un rôle prépondérant dans le développement de contraintes de contraction du matériau confiné.

Une étude bibliographique approfondie, présentée dans le chapitre I, a d'abord permis de mettre en évidence la grande dispersion des résultats enregistrés *in vitro* et *in vivo* sur les produits industriels. Les formulations, toujours plus complexes, les secrets de fabrications, mais surtout le nombre importants de paramètres susceptibles d'influencer ces contraintes (facteurs relatifs à la formulation : 5 ; facteurs cliniques : 2 ; facteurs relatifs à la réticulation : 2) obscurcissent la capacité de discernement des auteurs qui ne peuvent dresser un bilan clair permettant de faire ressortir le facteur le plus influent. Dans la mesure où le retrait et les contraintes de contraction sont directement générés par la phase matricielle, nous avons pensé qu'il était nécessaire de réaliser une seconde étude bibliographique, exclusivement orientée sur les différents systèmes matriciels utilisés dans les résines composites en examinant leur composition, leurs mécanismes de polymérisation et leurs propriétés physico-chimiques. À l'issue de ce travail, nous avons constaté qu'il n'existait aucune étude permettant de corréler la chimie de la synthèse de la matrice, les capacités de relaxation viscoélastique du réseau et le développement des contraintes de contraction.

Le cœur de notre étude a donc été d'isoler la problématique des contraintes de contraction en orientant exclusivement l'analyse sur la composition chimique de la matrice. En élaborant des prototypes de composition connue et après caractérisation de certaines de leurs propriétés physico-chimiques, nous avons cherché à dégager une meilleure compréhension de la phénoménologie de la relaxation viscoélastique qui se produit au cours de la réticulation et qui légifère la dissipation des contraintes de contractions au sein du réseau matriciel.

Le chapitre II a présenté les matériaux et les méthodes de caractérisation utilisés dans cette étude. La première partie a été consacrée à la présentation des produits utilisés ainsi qu'à leurs principales caractéristiques commerciales. A cet effet, le choix s'est porté sur des monomères biens connus, le bis-GMA (B) et l'UEDMA (U) comme bases avec le TEGDMA (T) pour contrôler la viscosité. Les techniques d'élaboration et de photoactivation (*via* le complexe camphoroquinone/DMAEMA) de prototypes monomères et comonomères ont ensuite fait l'objet de la seconde partie de ce chapitre, dont la troisième partie a ensuite été dédiée à la description de dispositifs expérimentaux consacrés à la caractérisation des produits élaborés. Ce travail avait pour objectif essentiel de collecter les données nécessaires à l'analyse du comportement matriciel avant, pendant et après réticulation. A cet effet, la pureté, la viscosité (η) et la température de transition vitreuse ($T_{g(monomère)}$) des monomères et comonomères ont été prises en compte. Parallèlement, l'analyse des matrices en cours de réticulation a été réalisée grâce à la détermination des contraintes de contraction maximales (CCM), de la contraction volumique (%), du module de conservation en cisaillement (G') et des capacités de relaxation viscoélastique (G'' et $tan\Delta$). Enfin, le degré de conversion (DC) et la température de transition vitreuse (T_g) ont également été mesurés.

Le chapitre III a ensuite porté sur l'étude des différents monomères et comonomères synthétisés. Dans un premier temps, l'analyse par RMN n'a décelé aucune irrégularité sur les spectres des trois monomères de base qui pouvaient donc être considérés comme purs malgré la présence, sous forme de traces, de leurs inhibiteurs respectifs (bis-GMA : 4-méthoxyphénol et hydroquinone ; UEDMA : topanol et butyle-hydroxytoluène ; TEGDMA : hydroquinone). Cette pureté a constitué une des garanties de la reproductibilité des autres essais de caractérisation.

L'analyse rhéomètrique a permis de valider la qualité de synthèse des comonomères diméthacrylates qui présentaient tous un comportement Newtonien. Elle a également permis de constater que les comonomères à base de Bis-GMA (B-$T_{50/50}$ et B-$T_{70/30}$) présentaient des compositions et un comportement rhéologique proches de ceux employés dans les produits commerciaux. Par la suite, il a été constaté la gémellité des viscosités des couples à base de bis-GMA et d'UEDMA. A ce titre, un groupe de quatre produits a donc donné naissance à deux couples de viscosités identiques mais de natures différentes : le couple à 3,5 Pa.s (B-$T_{70/30}$ et U-$T_{88/11}$), 12 fois plus visqueux que le couple à 0,28 Pa.s (B-$T_{50/50}$ et U-$T_{66/33}$). Ces résultats ont non seulement permis de valider l'intégralité des postulats des hypothèses de travail, mais également d'évaluer l'influence de la viscosité des produits et de la structure moléculaire des monomères sur le comportement physico-chimique des matrices pendant et après la réticulation.

Les mesures par AED ont été utilisées pour déterminer la température de transition vitreuse ($T_{g(monomère)}$) des monomères et comonomères testés, correspondant à la température de cristallisation des systèmes. Les résultats statistiques ont montré que les valeurs de $T_{g(monomère)}$ sont influencées par leurs viscosités et qu'il existait une corrélation positive entre la viscosité et la $T_{g(monomère)}$. En revanche, les bases de viscosités jumelles montraient des valeurs ne présentant pas de différence statistiquement significatives.

Le chapitre IV a ensuite permis de structurer l'analyse autour du comportement physico-chimique des produits pendant et après la réticulation. Les matrices émettant les contraintes de contraction les plus fortes présentaient les valeurs de viscosité et de $T_{g(monomère)}$ les plus faibles, tandis qu'elles montraient les valeurs de *DC*, T_{g2}, *G'* et de contraction volumique les plus fortes. Ces produits, plus fluides, montraient des interactions intermoléculaires plus faibles. Il semblerait que la mobilité moléculaire optimisée de leurs bains de comonomères augmente les possibilités de transformation des doubles liaisons C=C en simple liaisons C-C. Ceci est à l'origine d'un degré de conversion plus important et, par conséquent, d'un réseau macromoléculaire plus dense. Cependant, ces réseaux, plus réticulés montrent une mobilité moléculaire réduite avec un taux de comonomères résiduels plus faible. Ils présentent alors une capacité de relaxation viscoélastique amoindrie en raison de l'augmentation de la composante Hookéenne du biomatériau. La restriction dans la capacité de réorganisation du réseau macromoléculaire est à l'origine du développement plus important des contraintes de contraction.

Les valeurs de contraintes supérieures des matrices à base d'UEDMA, présentant pourtant une mobilité moléculaire identique à celles à base de bis-GMA (viscosités identiques, $T_{g(monomère)}$, T_{g2} comparables), a montré que la structure et la fonctionnalité des monomères influencent directement le développement des contraintes de contraction. En comparant ces deux monomères de base, on constate que l'UEDMA, plus fluide et avec une valeur de $T_{g(monomère)}$ inférieure, présente une mobilité moléculaire nettement supérieure à celle du bis-GMA . Ceci pourrait être à l'origine d'un développement plus important des contraintes. De plus, l'UEDMA possède deux groupements uréthanes dont l'atome hydrogène du radical NH est particulièrement labile. Cet atome serait facilement engagé dans le processus de polymérisation en chaîne radicalaire, transformant le radical NH en site réactif $N^{\bullet}$: de molécule bifonctionelle, l'UEDMA passerait au stade de molécule tétrafonctionnelle. La fonctionnalité plus grande de cette molécule entraînerait une réticulation 3D encore plus dense, développant un réseau plus rigide, restreignant drastiquement ses possibilités de relaxation viscoélastiques.

Ceci permet de conclure qu'à viscosité identique, c'est-à-dire à capacité d'intégration de charges identique, les matrices à base d'UEDMA, à cause de la structure et de la fonctionnalité de la molécule, sont capables de développer des contraintes nettement supérieures à celles à base de bis-GMA.

Cette étude n'est cependant pas une fin en soi et pourrait s'inscrire dans un projet plus global pour lequel quelques perspectives de recherche peuvent être proposées. La méthodologie étant mise en place, il serait intéressant, dans un premier temps, de l'étendre à la mise au point de résines composites expérimentales afin d'évaluer l'influence de la nature, de la distribution et du taux de charges sur les contraintes de contraction.

Dans un autre ordre d'idées, il serait souhaitable d'élargir le domaine de validité de notre méthodologie à l'intégration d'un nouveau type de monomère. L'idée serait de substituer une certaine quantité de TEGDMA par un monomère diméthacrylate de nouvelle génération qui permettrait de diminuer les contraintes sans modifier ni le degré de conversion, ni les propriétés mécaniques de la matrice. La structure de ce monomère pourrait ressembler à celle du TEGDMA, mais avec une chaîne aliphatique centrale beaucoup plus longue dont il serait possible d'utiliser au maximum les capacités de rotation des simples liaisons C-C. Ce monomère, plus souple pendant et après la réticulation, pourrait améliorer les propriétés viscoélastiques du réseau matriciel et être à l'origine d'une meilleure relaxation des contraintes de contraction.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. Bowen R.L. (1962)
Dental filling material comprising vinyl-silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl methacrylate.
Patent n° 3.066.112, United States.

2. Mjör I.A., Moorhead J.E. et Dahl J.E. (2000)
Reasons for replacement of restorations in permanent teeth in general dental practice.
International Dental Journal, 50, pp. 361-66.

3. Osborne J.W. et Norman R.D. (1990)
13-year clinical assessment of 10 amalgam alloys.
Dental Materials, 6, pp. 189-94.

4. Nikaido T., Takada T., Kitasako Y., Ogata M., Shimada Y., Yoshikawa T., Nakajima M., Otsuki M., Tagami J. et Burrow M.F. (2007)
Retrospective study of the 10-year clinical performance of direct resin composite restorations placed with the acid-etch technique.
Quintessence international, 38, pp. 240-46.

5. Chadwik B.L., Dummer P.M., Dunstan F., Gilmour A.S., Jones R.J. et Philips C.J. (2001)
The longevity of dental restorations: a systematic review.
National Health Service Centre for reviews and dissemination, University of York.

6. Lucarotti P.S., Holder R.L. et Burke F.J. (2005)
Outcome of direct restorations placed within the general dental services in England and Wales (part.1): variation by type of restoration and re-intervention.
Journal of Dentistry, 33, pp. 805-15.

7. Manhart J., Chen H.Y., Hamm G. et Hickel R. (2004)
Buonocore Memorial Lecture. Review of the clinical survival of direct and indirect restorations in posterior teeth of the permanent dentition.
Operative Dentistry, 29, pp. 481-508.

8. Peutzfeld A. (1997)
Resin composites in Dentistry: the monomer systems.
European Journal of Oral Sciences, 105, pp. 97-106.

9. Braden M., Clarke R.L., Nicholson J. et Parker S. (1997)
Polymeric Dental Materials.
Springer, Berlin. 124 p.

10. Rawls H.R. (2003)
"Dental Polymers".
dans Phillips' science of dental materials
K.J. Anusavice, editor, Saint-Louis. pp. 143-69.

11. Anseth K.S., Kline L.M., Walker T.A., Anderson K.J. et Bowman C.N. (1995)
Reaction kinetics and volume relaxation during polymerization of multiethylene glycol methacrylates.
Macromolecules, 28, pp. 2491-99.

12. Craig R.G. (1981)
Chemistry, composition and properties of composite resins.
Dental Clinics of North America, 25, pp. 219-39.

13. Geutsen W. (2000)
Biocompatibility of resin-modified filling materials.
Critical review in oral biology and medicine, 11, pp. 333-55.

15. Van Noort R. (2002)
"Structure of polymers".
dans Introduction to dental materials
R. Van Noort, editor, St Louis. pp. 33-41.

16. Watts D.C. (1992)
"Dental restorative materials".
dans Material Science and Technology
VCM editions, pp. 801.

17. Fournier J., Williams G. et Holmes P.A. (1997)
Dielectrique properties during free radical bulk polymerization: visible light induced polymerization of bisphenol A, Bis(2-hydroxyethylether) diméthacrylate.
Macromolecules, 30, pp. 2042-51.

18. Dietschi D. et Spreafico R. (1997)
Restaurations esthétiques collées : Composites et céramique dans les traitements esthétiques des dents postérieures.
Quintescence International, Paris. 215 p.

19. Fusayama T. (1992)
Indications for self-cured and light-cured adhesive composite resins.
Journal of Prosthetic Dentistry, 67, pp. 46-51.

20. Garberoglio R., Coli P. et Brannström M. (1995)
Contraction gaps in Class II restorations with self-cured and light-cure resin composites.
American Journal of Dentistry, 8, pp. 303-07.

21. Bowen R.L. et Reed L.A. (1976)
Semiporous reinforcing fillers for composite resins: II. Heat treatments and etching caracteristics.
Journal of Dental Research, 55, pp. 748-56.

22. Ehrnford L. (1976)
A method for reinforcing dental composite restorative materials.
Odontol Revy, 27, pp. 51-54.

23. Söderholm K.J. (1981)
Degradation of glass filler in experimental composites.
Journal of Dental Research, 60, pp. 1867-75.

24. Lutz F., Philips R.W., Roulet J.F. et Imfeld T. (1983)
Komposits - Klassification und Wertung.
Schweiz Mschr Zahnheilk, 93, pp. 914-29.

25. Willems G., Lambrecht P., Braem M., Celis J.P. et Van Herle G. (1992)
A classification of dental composites according to their morphological and mechanical caracteristics.
Dental Materials, 8, pp. 310-19.

26. Willems G., Lambrecht P., Braem M. et Van Herle G. (1993)
Three-year follow-up of five posterior composite: in vivo wear.
Journal of Dentistry, 21, pp. 74-78.

27. Moszner N. (2004)
Nanotechnology for dental composites.
International Journal of Nanotechnology, 1, pp. 130-56.

28. Willems G., Lambrecht P., Braem M. et Van Herle G. (1993)
Composite resins in the 21st century.
Quintessence international, 24, pp. 641-58.

29. Vreven J., Raskin A., Sabbagh J., Vermeersch G. et Leloup G. (2005)
Résines composites.
Encyclopédie Médico-Chirurgicale, 23-065-E-10, pp. p 21.

30. Manhart J. et Hickel R. (2001)
"Longevity of restorations".
dans Advances in operative dentistry. Challenges of the future
Roulet JF and Fuzzi M editors Wilson NH, Chicago. pp. 237-304.

31. Rees J.S. et Jacobsen P.H. (1989)
The polymerisation shrinkage of composite resins.
Dental Materials, 5, pp. 41-44.

32. Kleverlaan C.J. et Feilzer A.J. (2005)
Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites.
Dental Materials, 21, pp. 1150-57.

33. Labella R., Lambrechts P., Van Meerbeek B. et Van Herle G. (1999)
Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives.
Dental Materials, 15, pp. 128-37.

34. Palmer D.S., Barco M.T. et Douglas E.J. (1992)
Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids.
Journal of Dental Research, 67, pp. 325-27.

35. Hansen E.K. et Asmussen E. (1989)
Marginal adaptation of posterior resins: Effect of dentin-bonding agent and hygroscopic expansion.
Dental Materials, 5, pp. 122-26.

36. Tortenson B. et Brännström M. (1988)
Contraction gap under composite resin restaurations: effect of hygroscopic expansion and thermal stress.
Operative Dentistry, 13, pp. 24-31.

37. Hanks C.T., Strawn S.E., Wataha J.C. et Craig R.G. (1991)
Cytotoxic effects of resin components on cultured mammalian fibroblasts.
Journal of Dental Research, 70, pp. 1450-55.

38. Munksgaard E.C. (1992)
Toxicology versus allergy in restorative dentistry.
Advances in Dental Research, 6, pp. 17-21.

39. Jontell M., Hanks C.T., Bratel J. et Bergenholtz G. (1995)
Effects of unpolymerised resin components ont the function of accessory cells derived from the rat incisor pulp.
Journal of Dental Research, 74, pp. 1162-67.

40. Tanaka K. T.M., Shintani K., Wakasa K., Yamaki M. (1991)
Residual monomers (TEGDMA and bis-GMA) of a set visible light cured dental composite resin when immersed in water.
Journal of Oral Rehabilitation, 8, pp. 353-62.

41. Munksgaard E.C., Hansen E.K., Engen T. et Holm U. (1996)
Self-reported occupational dermatological reactions among danish dentists.
European Journal of Oral Sciences, 104, pp. 396-402.

42. Hanks C.T., Takagaki K., Wataha J.C. et Takagaki M. (1994)
Complement activation by resin components.
Journal of Dental Research, 73, pp. 119 (abstract 43).

43. Hansel C., Leyhausen G., Mai U.E.H. et Geurtsen W. (1998)
Effects of various resin composite (co)monomers and extracts on two caries-associated micro-organisms in vitro.
Journal of Dental Research, 77, pp. 60-67.

44. Buonocore M.G. (1955)
A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling material to enamel surfaces.
Journal of Dental Research, 34, pp. 849-53.

45. Buonocore M.G., Wileman W. et Brudevold F. (1956)
A report on a resin composition capable of bonding to human dentin surfaces.
Journal of Dental Research, 35, pp. 846-51.

46. Goldberg M. (1989)
Manuel d'histologie et de biologie buccale : la dent et ses tissus de soutien.
MASSON, Paris. 138 p.

47. Shinchi M.J., Soma K. et Nakabayashi N. (2000)
The effect of phosphoric acid concentration on resin tag length and bond strength of a photo-cured resin to acid-etched enamel.
Dental Materials, 16, pp. 324-29.

48. Silverstone L.M. (1977)
Fissure sealants: the susceptibility to dissolution of acid-etched and subsequently abraded enamel *in vitro*.
Caries Research, 11, pp. 46-51.

49. Jendresen M.D. et Glantz P.O. (1981)
Microtopography and clinical adhesiveness of an acid etched tooth surface.
Acta Odontol Scand, 39, pp. 47-53.

50. Degrange M., Attal J.P. et Theimer K. (1994)
Aspects fondamentaux du collage appliqués à la dentisterie adhésive.
Réalités Cliniques, 4, pp. 371-82.

51. Pashley D.H. (1991)
Dentin bonding: overview of the substrate with respect to adhesive material.
Journal of Esthetic Dentistry, 3, pp. 46-50.

52. Erickson R.L. (1992)
Surface interaction of dentin adhesive materials.
Operative Dentistry, Suppl. 5, pp. 81-94.

53. Sano H., Shono T., Takatsu T. et Hosoda H. (1994)
Microporous dentin zone beneath resin-impregnated layer.
Operative Dentistry, 19, pp. 59-64.

54. Nakabayashi N., Kojima K. et Masuhara M. (1982)
The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates.
J. Biomed. Mater. Res., 16, pp. 265-73.

55. Nakabayashi N. (1982)
Resin reinforced dentin due to infiltration of monomers into dentin at the adhesive interface.
J. Jap. Soc. Dent. Mater., Devices 1, pp. 78-80.

56. Nakabayashi N. et Saimi Y. (1996)
Bonding to intact dentin.
Journal of Dental Research, 75, pp. 1706-15.

57. Degrange M. (2004)
Systèmes adhésifs auto-mordançants : une mode ou la voix du futur ?
Informations dentaires, 15, pp. 917-25.

58. Van Meerbeek B., Lambrechts P. et Van Herle G. (1999)
Facteurs cliniques influençant la réussite de l'adhésion à l'émail à la dentine.
Réalités Cliniques, 10, pp. 175-95.

59. Goracci G., Bazzucchi M., Mori G. et Casa De Martinis L. (1994)
In vivo and in vitro analysis of bonding agent.
Quintessence international, 25, pp. 627-35.

60. Peutzfeld A. et Asmussen E. (2002)
Adhesive systems: effect on bond strength of incorrect use.
Adhes. Dent., 4, pp. 233-42.

61. Davidson C.L., De Gee A.J. et Feilzer A.J. (1984)
The competition between the composite-dentin strength and the polymerization contraction stress.
Journal of Dental Research, 63, pp. 1396-99.

62. Davidson C.L. et De Gee A.J. (1984)
Relaxation of polymerization contraction stresses by flow in dental composites.
Journal of Dental Research, 63, pp. 146-48.

63. Davidson C.L. (1986)
Resisting the curing contraction with adhesive composites.
The Journal of Prosthetic Dentistry, 55, pp. 446-47.

64. Feilzer A.J., De Gee A.J. et Davidson C.L. (1989)
Increased wall-to-wall curing contraction in thin bonded resin layers.
Journal of Dental Research, 68, pp. 48-50.

66. Davidson C.L. et Feilzer A.J. (1997)
Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives.
Journal of Dentistry, 25, pp. 435-40.

67. Dauvillier B.S., Aarnts M.P. et Feilzer A.J. (2000)
Developments in shrinkage control of adhesive restoratives.
Journal of Esthetic Dentistry, 12, pp. 291-99.

68. Ferracane J.L. et Mitchem J.C. (2003)
Relationship between composite contraction stress and leakage in Class V cavities.
American Journal of Dentistry, 16, pp. 239-43.

69. Bowen R.L. (1967)
Adhesive bonding of various materials to hard tissues. VI. Forces developing in direct-filling materials during hardening.
Journal of American Dental Association, 74, pp. 439-45.

70. Bowen R.L., Nemoto K. et Rapson J.E. (1983)
Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues: force developing in composite materials during hardening.
Journal of American Dental Association, 106, pp. 475-77.

71. Feilzer A.J., De Gee A.J. et Davidson C.L. (1987)
Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration.
Journal of Dental Research, 66, pp. 1636-39.

72. Charton C., Colon P. et Pla F. (2007)
Shrinkage stress in light-cured composite resins: Influence of material and photoactivation mode.
Dental Materials, 23, pp. 911-20.

73. Ernst C.P., Meyer G.R., Klöcker K. et Willershausen B. (2004)
Determination of polymerization shrinkage stress by means of a photoelastic investigation.
Dental Materials, 20, pp. 313-21.

74. Braga R.R., Hilton T.J. et Ferracane J.L. (2003)
Contraction stress of flowable composite materials and their efficacy as stress-relieving layers.
Journal of American Dental Association, 134, pp. 721-28.

75. Calheiros F.C., Braga R.R., Kawano Y. et Ballester R.Y. (2004)
Relationship between contraction stress and degree of conversion in restorative composites.
Dental Materials, 20, pp. 939-46.

77. Sakaguchi R.L., Peters M.C., Nelson S.R., Douglas W.H. et Poort H.W. (1992)
Effects of polymerization contraction in composite restorations.
Journal of Dentistry, 20, pp. 178-82.

78. Lim B.S., Ferracane J.L., Sakaguchi R.L. et Condon J.R. (2002)
Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation.
Dental Materials, 18, pp. 436-44.

79. Pearson J.D. et Bouschlicher M.R. (2001)
Polymerization contraction force of packable composites.
General Dentistry, November-December, pp. 643-47.

80. Condon J.R. et Ferracane J.L. (2000)
Assessing the effect of composite formulation on polymerization stress.
Journal of American Dental Association, 131, pp. 497-503.

81. Bouschlicher M.R., Vargas M.A. et Boyer D.B. (1997)
Effect of composite type, light intensity, configuration factor, and laser polymerization on polymerization contraction forces.
American Journal of Dentistry, 10, pp. 279-83.

82. Feilzer A.J., De Gee A.J. et Davidson C.L. (1993)
Setting stresses in composites for two different curing modes.
Dental Materials, 9, pp. 2-5.

83. Kemp-Scholte C.M. et Davidson C.L. (1990)
Marginal integrity related to bond strength and strain capacity of composite resin restorative systems.
Journal of Prosthetic Dentistry, 64, pp. 658-64.

84. Chen H.Y., Manhart J., Hickel R. et Kunzelmann K.H. (2001)
Polymerization contraction stress in light-cured packable composite resins.
Dental Materials, 17, pp. 253-59.

85. Dauvillier B.S., Feilzer A.J., De Gee A.J. et Davidson C.L. (2000)
Visco-elastic parameters of dental restaurative materials during setting.
Journal of Dental Research, 79, pp. 818-23.

86. Ferracane J.L. (2005)
Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization.
Dental Materials, 21, pp. 36-42.

87. Jörgensen K.D., Asmussen E. et Shimokobe H. (1975)
Enamel damages caused by contracting restorative resins.
Scandinavian Journal of Dental Research, 83, pp. 120-22.

88. Burlet E., Picard B. et Ogolnik R. (1989)
Étanchéité des obturations aux résines composites.
Actualités Odonto-StomatologiquesActualités Odontostomathologiques, 17, pp. 549-60.

89. Barnes D.M., Thompson V.P. et Blank L.W. (1993)
Microleackage of class V composite resin restaurations : a comparison between in vivo and *in vitro*.
Operative Dentistry, 18, pp. 237-45.

90. Ferracane J.L., Condon J.R., Pham B. et Mitchem J.C. (1999)
Relating composite contraction stress to leakage in Class V cavities.
Journal of Dental Research, 78, pp. 482.

91. Kemp-Scholte C.M. et Davidson C.L. (1988)
Marginal sealing of contraction gaps in Class V composite resin restaurations.
Journal of Dental Research, 67, pp. 841-45.

92. Eick J.D. et Welch F.H. (1986)
Polymerization shrinkage of posterior composite resins and its possible influence on postoperative sensitivity.
Quintescence International, 17, pp. 103-11.

93. Camps J., Dejou J., Remusat M. et About I. (2000)
Factors influencing pulpal response to cavity restorations.
Dental Materials, 16, pp. 432-40.

94. Sidhu S.K. et Henderson L.J. (1992)
Dentin adhesifs and microleackage in cervical resin composites.
American Journal of Dentistry, 5, pp. 240-43.

95. Brännström M. (1984)
Communication between the oral cavity and dental pulp associated with restorative treatment.
Operative Dentistry, 9, pp. 57-68.

96. Lutz F., Krejci I. et Barbakow F. (1991)
Quality and durability of marginal adaptation in bonded composite restaurations.
Dental Materials, 10, pp. 107-13.

97. Tantbirojn D., Versluis A., Pintado M.R., Delong R. et Douglas W.H. (2004)
Tooth deformation patterns in molars after composite restauration.
Dental Materials, 20, pp. 535-42.

98. Versluis A., Tantbirojn D., Pintado M.R., Delong R. et Douglas W.H. (2004)
Residual shrinkage stress distributions in molars after composite restauration.
Dental Materials, 20, pp. 554-64.

99. Kanca J. et Suh B.I. (1999)
Pulse activation: reducing resin-based composite contraction stresses at the enamel cavosurface margin.
American Journal of Dentistry, 12, pp. 107-12.

100. Asmussen E. (1975)
Composite restorative resins. Composition versus wall-to-wall polymerization contraction.
Acta Odontol Scand, 33, pp. 337-44.

101. Zhao L.G., Warrior N.A. et Long A.C. (2005)
A micromechanical study of residual stress and its effect on transverse failure in polymer-matrix composites.
International Journal of Solids and Structures, 43, pp. 5449-67.

102. Kinomoto Y. et Torii M. (1998)
Photoelastic analysis of polymerisation contraction stresses in resin composite restorations.
Journal of Dentistry, 26, pp. 165-71.

103. Feilzer A.J., De Gee A.J. et Davidson C.L. (1990)
Relaxation of polymerization contraction shear stress by hygroscopic expansion.
Journal of Dental Research, 69, pp. 36-39.

104. Charton C., Falk V., Marchal P., Pla F. et Colon P. (2007)
Influence of Tg, viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins.
Dental Materials, 23, pp. 1447-1459.

105. Aarnts M.P., Akinmade A. et Feilzer A.J. (1999)
Effect of filler load on contraction stress and volumetric shrinkage.
Journal of Dental Research, 78 (Special Issue), pp. 482.

106. Cook W.D. (1992)
Thermal aspects of the kinetics of dimethacrylate photopolymerization.
Polymer, 33, pp. 2152-61.

107. Söderholm K.J., Zigan M., Ragan M., Fischlschweiger W. et Bergman M. (1984)
Hydrolytic degradation of dental composites.
Journal of Dental Research, 63, pp. 1248-54.

108. Yoshikawa T., Sano H., Burrow M.F., Tagami J. et Pashley D.H. (1999)
Effects of dentin depth and cavity configuration on bond strength.
Journal of Dental Research, 78, pp. 898-905.

109. Choi K.K., Ryu G.J., Choi S.M., Lee M.J., Park S.J. et Ferracane J.L. (2004)
Effects of cavity configuration on composite restoration.
Operative Dentistry, 29, pp. 462-69.

110. Carvalho R.M., Pereira J.C., Yoshiyama M. et Pashley D.H. (1996)
A review of polymerization contraction: the influence of stress development versus stress relief.
Operative Dentistry, 21, pp. 17-24.

111. Davidson C.L. et De Gee A.J. (2000)
Light-curing units, polymerization and clinical implications.
Journal of Adhesive Dentistry, 2, pp. 167-73.

112. Sakaguchi R.L. (1999)
A review of the curing mechanics of composites and their significance in dental applications.
Compend Cont Educ Dent Suppl, 25, pp. S16-S23.

113. Braga R.R. et Ferracane J.L. (2004)
Alternatives in polymerization contraction stress management.
Critical review in oral biology and medicine, 15, pp. 176-84.

114. Calheiros F.C., Sadek F.T., Braga R.R. et Cardoso P.E. (2004)
Polymerization contraction stress of low-shrinkage composites and its correlation with microleakage in class V restorations.
Journal of Dentistry, 32, pp. 407-12.

115. Condon J.R. et Ferracane J.L. (1998)
Reduction of composite contraction stress through non-bonded microfiller particles.
Dental Materials, 14, pp. 256-60.

116. Ferracane J.L., Ferracane L.L. et Braga R.R. (2003)
Effect of admixed high-density polyethylene (HDPE) spheres on contraction stress and properties of experimental composites.
Journal of Biomedical Materials Reseach, 66, pp. 318-23.

117. Kinomoto Y., Torii M., Takeshige F. et Ebisu S. (1999)
Comparison of polymerization contraction stresses between self- and light-curing composites.
Dental Materials, 27, pp. 383-89.

118. Braga R.R., Ferracane J.L. et Condon J.R. (2002)
Polymerization contraction stress in dual-cure cements and its effect on interfacial integrity of bond inlays.
Journal of Dentistry, 30, pp. 333-40.

119. Braga R.R. et Ferracane J.L. (2002)
Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics.
Journal of Dental Research, 81, pp. 114-18.

120. Uno S. et Asmussen E. (1991)
Marginal adaptation of a restorative resin polymerized at reduced rate.
Scandinavian Journal of Dental Research, 99, pp. 440-44.

121. Koran P. et Kürschner R. (1998)
Effect of sequential versus continuous irradiation of a light-cured resin composite on shrinkage, viscosity, adhesion and degree of polymerization.
American Journal of Dentistry, 12, pp. 107-12.

122. Silikas N., Eliades G. et Watts D.C. (2000)
Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain.
Dental Materials, 16, pp. 292-96.

123. Burgess J.O., Degoes M., Walker R. et Ripps A.H. (1999)
An evaluation of four light-curing units comparing soft and hard curing.
Pract. Periodont. Aesthet. Dent, 11, pp. 125-32.

124. Unterbrink G. et Muessner R. (1995)
Influence of light intensity on two restorative systems.
Journal of Dentistry, 23, pp. 183- 89.

125. Filho J.D.N., Poskus L.T., Guimaraes J.G.A., Barcellos A.A.L. et Silva E.M. (2008)
Degree of conversion and plasticization of dimethacrylate-based polymeric matrices: influence of light-curing mode.
Journal of Oral Science, 50, pp. 315-21.

126. Feilzer A.J., Dooren L.H., De Gee A.J. et Davidson C.L. (1995)
Influence of light intensity on the polymerization shrinkage and integrity of restoration-cavity interface.
European Journal of Oral Sciences, 103, pp. 322-26.

127. Bouschlicher M.R. et Rueggeberg F.A. (2000)
Effect of ramped light intensity on polymerization force and conversion in a photoactived composite.
Journal of Esthetic Dentistry, 12, pp. 328-39.

128. Choi K.K., Condon J.R. et Ferracane J.L. (2000)
The effect of adhesive thickness on polymerization contraction stress of composite.
Journal of Dental Research, 79, pp. 812-17.

129. Lutz F., Krejci I. et Oldenburg T.R. (1986)
Elimination of polymerization stresses at the margins of posterior composite resin restorations: a new restorative technique.
Quintescence International, 17, pp. 777-84.

130. Bowen R.L. (1965)
Method of preparing a monomer having phenoxy and methacrylate groups linked by hydroxy glyceryl groups.
Patent n° 3.179.783, United states.

131. Davy K.W.M., Kalachandra S., Pandain M.S. et Braden M. (1998)
Relationship between composite matrix molecular structure and properties.
Biomaterials, 19, pp. 2007-14.

132. De Gee A.J., Feilzer A.J. et Davidson C.L. (1993)
True linear polymerization shrinkage of unfilled resins and composites determined with a linometer.
Dental Materials, 9, pp. 11-14.

133. Brandrup J., Grulke E.A. et Immergut E.H. (1999)
Polymer Handbook (3rd edition).
John Wiley & Sons, New-York. 2336 p.

134. Sideridou I., Tserki G. et Papanastasiou G. (2002)
Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins.
Biomaterials, 23, pp. 1819-29.

135. Foster J. et Walker R.J. (1974)
Patent n° 3.825.518, United-States.

136. Ruyter I.E. et Sjovik I.J. (1981)
Composition of dental resin and composite materials.
Acta Odontol Scand, 39, pp. 133-46.

137. Ruyter I.E. et Oysaed H. (1987)
Composites for use in posterior teeth: composition and conversion.
Journal of Biomedical Materials Reseach, 21, pp. 11-23.

139. Asmussen E. et Peutzfeld A. (1998)
Influence of UEDMA, bis-GMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites.
Dental Materials, 14, pp. 51-56.

140. Ferracane J.L. (1995)
Current trends in dental composites - critical review.
Journal of American Dental Association, 6, pp. 302-18.

141. Ferracane J.L. et Greener E.H. (1986)
The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins.
Journal of Biomedical Materials Reseach, 20, pp. 121-31.

142. Dewaele M., Truffier-Boutry D., Devaux J. et Leloup G. (2006)
Volume contraction in photocured dental resins: The shrinkage-conversion relationship revisited.
Dental Materials, 22, pp. 359-65.

143. Floyd C.J.E. et Dickens S.H. (2006)
Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems.
Dental Materials, 22, pp. 1143-49.

144. Pereira S.G., Nunes T.G. et Kalachandra S. (2002)
Low viscosity dimethacrylate comonomer compositions [Bis-GMA and CH_3Bis-GMA] for novel dental composites; analysis of the network by stray-field MRI, solid-state NMR and DSC & FTIR.
Biomaterials, 23, pp. 3799-806.

145. Yoshida K. et Greener E.H. (1993)
Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin.
Dental Materials, 9, pp. 246-51.

146. Venhoven B.A.M., De Gee A.J. et Davidson C.L. (1993)
polymerization contraction and conversion of light-curing bisGMA-based methacrylate resins.
Biomaterials, 14, pp. 871-75.

147. Pandey J.K., Reddy K.R. et Kumar A.P. (2005)
An overview on the degradability of polymer nanocomposites.
Polymer Degrad. Stabil., 88, pp. 234-50.

148. Eick J.D., Smith R.E. et Pinzino C.S. (2006)
Stability of silorane dental monomers in aqueous systems.
Journal of Dentistry, 29, pp. 233-44.

149. Ilie N., Jelen E., Clementino-Luedemann T. et Hickel R. (2007)
Low-shrinkage composite for dental application.
Dental Material, 26, pp. 149-55.

150. Ilie N. et Hickel R. (2009)
Macro-, micro- and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites.
Dental Materials, 13, pp. in press.

151. De Gee A.J., Kleverlaan C.J. et Degrange M. (2006)
Retrait et contraintes de polymerisation des composites : paramètres de sélection.
Information Dentaire, 34, pp. 2049-57.

152. Park Y.J., Chae K.H. et Rawls H.R. (1999)
Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins.
Dental Materials, 15, pp. 120-27.

153. Young T. (1805)
An essay on the cohesion of fluids.
Philosophical Transactions of the Royal Society, 95, pp. 65-87.

154. Dlugokinski M.D., Caughman W.F. et Rueggeberg F.A. (1998)
Assessing the effect of extraneous light on photoactivated resin composites.
Journal of American Dental Association, 129, pp. 1103-09.

155. Fox T.G. (1956)
Influence of de diluent and of copolymer composition on the glass temperature of polymer system.
Bull. Am. Phys. Soc, 1, pp. 123.

156. Rueggeberg F.A., Hasinger D. et Fairhurst C. (1990)
Calibration of FT-IR conversion analysis of contemporary dental resin composites.
Dental Materials, 6, pp. 241-49.

157. Guerra R.M., Duran I. et Ortiz P. (1996)
FTIR monomer conversion analysis of UEDMA-based dental resins.
Journal of Oral Rehabilitation, 23, pp. 632-37.

158. Khatri C.A., Antonucci J.M., Stansbury J.W. et Schultheisz C.R. (2000)
Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of Bis-GMA.
Polym Prepr, 41, pp. 17-24.

159. Kalachandra S., Taylor D.F., Deporter C.D., Grubbs H.J. et Macgrath J.E. (1993)
Polymeric materials for composite matrices in biological environments.
Polymer, 34, pp. 778-82.

160. Kalachandra S., Taylor D.F., Mac Grath J.E., Sankarapandian M. et Shobba H.K. (1997)
Structure-property relationships in dental composites based on polydimethacrylates.
Polym Prepr, 38, pp. 94-95.

161. Tavas M. et Watts D.C. (1989)
The use of a cone and plate viscometer for determination of flow properties of unfilled resins and etching gels.
Oral Rehabilitation, 16, pp. 185-92.

162. Silikas N. et Watts D.C. (1999)
Rheology of urethane dimethacrylate and diluent formulations.
Dental Materials, 15, pp. 257-61.

163. Guelcher S.A., Patel V., Gallagher K.M., Connolly S., Didier J.E., Doctor J.S. et Hollinger J.O. (2006)
Synthesis and in vitro biocompatibility of injectable polyurethane foam scaffolds.
Tissue Engineering, 12, pp. 1247-59.

164. Morgan D.R., Kalachandra S., Shobha H.K., Gunduz N. et Stejskal E.O. (2000)
Analysis of a dimethacrylate copolymer (Bis-GMA and TEGDMA) network by DSC and ^{13}C solution and solid-state NMR spectroscopy.
Biomaterials, 21, pp. 1897-903.

165. Gunduz N. (1998)
Synthesis and photopolymerization of novel dimethacrylates.
Virginia Polytechnic Institute and State University, MS Thesis, Blacksburg. 285 p.

166. Kalachandra S., Sankarapandian M., Shobba H.K., Taylor D.F. et Mac Grath J.E. (1997)
Influence of hydrogen bonding on properties of Bis-GMA analogues.
Journal of Material Sciences, 8, pp. 283-86.

167. Bueche F. (1962)
Physical Properties of Polymers.
John Wiley & Sons, New-York. 458 p.

168. Sankarapandian M., Shobha H.K., Kalachandra S., Mac Grath J.E. et Taylor D.F. (1997)
Characterization of some aromatic dimethacrylates for dental composite applications.
Journal of Material Sciences, 8, pp. 465-68.

169. Shobha H.K., Sankarapandian M., Sun Y.M., Kalachandra S., Mac Grath J.E. et Taylor D.F. (1997)
Effect of dilution on the kinetics of cross-linking thermal polymerization of dental composite matrix resins.
Journal of Material Sciences, 8, pp. 583-85.

170. Paul D.R. et Newman S. (1998)
Polymer blends
Academic Press, New-York. 438 p.

171. Harris E.K. (1973)
Estimating correlations from single-sample distributions of measurements.
Clin Chem, 19, pp. 81-85.

172. Decker C. (1993)
"Kinetic analysis and performance of UV-curable coatings".
dans Radiation curing in polymer science and technology.
Fouassier J.P. Rabek J.E., Editors, New-York. pp. 135-79.

173. Heatley F., Pratsitsilp Y., Mac Hugh N., Watts D.C. et Derlin H. (1995)
Determination of extent reaction in dimethacrylate-based dental composites using solid-state ^{13}C m.a.s.n.m.r. spectroscopy and comparison with FT-IR spectroscopy.
Polymer, 36, pp. 1859-67.

174. Atai M., Nekoomanesh M., Hashemi S.A. et Amani S. (2004)
Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer.
Dental Materials, 20, pp. 663-68.

175. Chambers S., Guthrie J., Otterburn M.S. et Woods J. (1986)
Factors affecting residual unsaturation and curing rates in photocured crosslinked compositions.
Polym Commun, 27, pp. 209-11.

176. Stansbury J.W. et Dickens S.H. (2001)
Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy.
Dental Materials, 17, pp. 71-79.

177. Truffier-Boutry D., Gallez X.A., Demoustier-Chalpagne S., Devaux J., Mestdagh M., Champagne B. et Leloup G. (2003)
Identification of free radicals trapped in solid methacrylated resins.
Journal of Polymers Sciences, 41, pp. 1691-99.

178. Truffier-Boutry D., Demoustier-Chalpagne S., Devaux J., Biebuyck J.J., Mestdagh M., Larbanois P. et Leloup G. (2006)
A physico-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins.
Dental Materials, 22, pp. 405-12.

179. Shi S. et Nie J. (2008)
Dimethacrylate based on cycloaliphatic epoxide for dental composite.
Dental Materials, 24, pp. 530-35.

180. Yoshida K. et Greener E.H. (1994)
Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin.
Journal of Dentistry, 22, pp. 296-99.

181. Tanaka J., Hashimoto T., Stansbury J.W., Antonucci J.M. et Suzuki K. (2001)
Polymer properties on resins composed of UDMA and methacrylates with the carboxyl group.
Dental Materials Journal, 20, pp. 206-15.

182. Decker C. (1993)
"New developments in UV-curable acrylic monomers".
dans Radiation curing in polymer science and technology.
Fouassier J.P. Rabek J.E., Editors, New-York. pp. 235-55.

183. O'neil G.A. et Torkelson J.M. (1997)
Recent advances in the understanding of the gel effect in free radical polymerization.
Trends in Polymer Science, 5, pp. 349-55.

184. Naghash H., Okay O. et Yagci Y. (1997)
Gel formation by chain-crosslinking photopolymerization of methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate.
Polymer, 38, pp. 1187-96.

185. Cornu J.F. (1993)
Synthèse et étude de la relation microstructure-propriétés de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de TMSM et applications au renforcement des verres.
INSA de Lyon (France), Lyon. 182 p.

186. Alster D., Feilzer A., De Gee A.J. et Davidson C.L. (1997)
Polymerization contraction stress in thin resin composite layers as a function of layer thickness.
Dental Materials, 13, pp. 146-50.

187. Decker C. et Elzaouk B. (1995)
photopolymérisation de monomères multifonctionnels : VII. Évaluation des constantes de vitesse de propagation et de terminaison.
Journal of European Polymers, 1, pp. 211-19.

188. Kurdikar D.L. et Peppas N.A. (1994)
A kinetic model for diffusion-controlled bulk cross-linking photopolymerisation.
Macromolecules, 27, pp. 4084-92.

189. Laughlin G.A., Williams J.L. et Eick J.D. (2002)
The influence of system compliance and sample geometry on composite polymerization shrinkage stress.
Journal of Biomedical Materials Reseach, 63, pp. 671-78.

190. Gonçalves F., Pfeifer C.S., Ferracane J.L. et Braga R.R. (2008)
Contraction stress determinants in dimethacrylate composites.
Journal of Dental Research, 84, pp. 367-71.

191. Tani Y. (1989)
Contraction force during polymerization of various composite resins.
Dentistry in Japan, 26, pp. 97-100.

192. Kunzelmann K.H. et Hickel R. (1990)
Spannungsentwicklung durch polymerisationschrumpfung bei komposit-klebern.
Deutsche Zahnärtliche Zeitschrift, 45, pp. 699-700.

193. Tager A. (1978)
"Polymer chain flexibility".
dans Physical chemistry of polymers (2nd edition)
Mir Publishers, Moscou. pp. 105-30.

195. Feilzer A.J. et Dauvillier B.S. (2003)
Effect of TEGDMA/bis-GMA ratio on stress development and viscoelastic properties of experimental two-paste composites.
Journal of Dental Research, 82, pp. 824-28.

196. Macosko C.W. (1994)
Rheology: Principles, Measurements and Applications.
Wiley-VCH, New-York. 550 p.

197. Peutzfeldt A. et Asmussen E. (1992)
Modulus of resilience as predictor for clinical wear of restorative resins.
Dental Materials, 8, pp. 146-48.

198. Lee I.B., Son H.H. et Um C.M. (2003)
Rheologic properties of flowable, conventional hybrid and condensable composite resins.
Dental Materials, 19, pp. 298-307.

199. Sakaguchi R.L., Wiltbank B.D. et Shah N.C. (2004)
Critical configuration analysis of four methods for measuring polymerization shrinkage strain of composites.
Dental Materials, 20, pp. 388-96.

200. De Gee A.J., Davidson C.L. et Smith A. (1981)
A modified dilatometer for continuous recording of volumetric polymerization shrinkage of composite restorative materials.
Journal of Dentistry, 9, pp. 36-42.

201. Watts D.C. et Cash A.J. (1991)
Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible light- cured materials: method development.
Dental Materials, 7, pp. 281-7.

202. Sakaguchi R.L., Sasik C.T., Bunczak M.A. et Douglas W.H. (1991)
Strain gauge method for measuring polymerization contraction of composite resins.
Journal of Dentistry, 19, pp. 312-16.

203. Atai M., Watts D.C. et Atai Z. (2005)
Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems.
Biomaterials, 26, pp. 5015-20.

204. Ellakwa A., Cho N. et Lee I.B. (2007)
The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composites.
Dental Materials, 23, pp. 1229-35.

205. Loshaek S. et Fox T.G. (1953)
Cross-linked polymers. Factors influencing the efficiency of cross-linking in copolymers of methyl methacrylates and glycol methacrylates.
Journal of the American Chemical Society, 75, pp. 3544-50.

206. Patel M.P., Braden M. et Davy K.W.M. (1987)
Polymerization shrinkage of methacrylates esthers.
Biomaterials, 8, pp. 53-56.

207. Jancar J., Wang W. et Dibenedetto A.T. (2000)
On the heterogeneous structure of thermally cured bis-GMA/TEGDMA resins.
Journal of Material Sciences, 11, pp. 675-82.

208. Nielsen L.E. (1962)
Mechanical Properties of Polymers.
Reinhold, New-York. 324 p.

209. Asmussen E. (1982)
Restorative resins: hardness and strength versus quantity of remaining double bonds.
Scandinavian Journal of Dental Research, 90, pp. 484-89.

210. Tamareselvy K. et Rueggeberg F.A. (1994)
Dynamic mechanical analysis of two crosslinked copolymers systems.
Dental Materials, 10, pp. 290-97.

211. Lee J.K., Choi J.Y., Lim B.S., Lee Y.K. et Sakaguchi R.L. (2004)
Change of properties during storage of a UDMA/TEGDMA dental resin.
Journal of Biomedical Materials Reseach, 68, pp. 216-21.

212. Sideridou I.D., Karabela M.M. et Vouvoudi E.C. (2008)
Dynamic thermomechanical properties and sorption characteristics of two commercial light-cured dental resin composites.
Dental Materials, 24, pp. 737-43.

213. Emami N. et Söderholm K.J.M. (2005)
Dynamic mechanical thermal analysis of two light-cured dental composites.
Dental Materials, 21, pp. 977-83.

214. Venditti R.A. et Gillham J.K. (1997)
A relationship between the glass transition temperature (T_g) and fractional conversion for thermosetting systems.
Journal of Applied Polymer Sciences, 64, pp. 3-14.

215. Nielsen L.E. (1969)
Crosslinking-effect on physical properties of polymers.
Journal of Macromolecule Sciences, 3, pp. 69-103.

216. Rueggeberg F.A., Ergle J.W. et Lockwood P.E. (1997)
Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system.
Dental Materials, 13, pp. 360-64.

217. Flory P.J. (1981)
Principles of polymer chemistry (11rd édition).
Cornell University Press, New-York.153 p.

ANNEXES

Annexe A
Classification des Réactions de Polymérisation

On distingue habituellement deux grandes méthodes de synthèse des polymères : la polymérisation par étapes et la polymérisation en chaîne. La plupart des procédés industriels découlent de ces deux méthodes de synthèse.

A.1. CLASSIFICATION DES REACTIONS DE POLYMERISATION

A.1.1. POLYMERISATION PAR ETAPES

A.1.1.1. Définition

La polymérisation par étapes est un processus réactionnel dans lequel deux unités moléculaires A-X et B-Y, portant des fonctions antagonistes X et Y, interagissent pour unir A et B au moyen d'une liaison covalente. Deux familles de monomères peuvent donc conduire à un polymère :

- les molécules de monomères dans lesquelles les fonctions antagonistes sont portées par une même entité (X-A-Y). La polymérisation est alors schématisée par la réaction suivante : X-A-Y + X-A-Y → X-A-A-Y + $XY^{\bullet}$
- les systèmes de type X-A-X et Y-B-Y pour lesquels une première réaction entre deux unités constitutives a déjà été réalisée. La polymérisation et schématisée par la réaction suivante :

$$\text{X-A-X} + \text{Y-B-Y} \rightarrow \text{X-A-B-Y} + XY^{\bullet}$$

$$\text{puis } \text{X-A-B-Y} + \text{X-A-X} \rightarrow \text{X-A-B-X} + XY^{\bullet} \text{ etc.}$$

A.1.1.2. Polycondensation

La polymérisation par étapes de condensation a lieu lorsque les monomères se lient entre eux par des réactions de condensation qui peuvent être typiquement réalisées à partir de la réaction des groupements alcool, amine ou de groupes fonctionnels acides carboxyliques. La polycondensation permet donc l'édification de macromolécules au départ de monomères di- ou plurifonctionnels. La chaîne se construit par l'intermédiaire de réactions de condensation entre groupements fonctionnels portés par les molécules de monomère et par les molécules de polymère en formation. La croissance d'une chaîne se fait par réaction avec une molécule de monomères (M) ou bien avec une autre chaîne de polymère (P) selon le schéma suivant :

$$P_m + M \rightarrow P_{m+1}$$

$$P_m + P_n \rightarrow P_{m+n}$$

Chaque groupement réactionnel de fin de chaîne conserve sa réactivité et l'édification des molécules de polycondensat va se poursuivre durant toute la durée de réaction, c'est-à-dire en général sur une période de plusieurs heures. En fin de réaction, un polycondensat de masse moléculaire moyenne est formé (200 à 300 unités structurales par molécule) [9].

A.1.1.3. Polyaddition

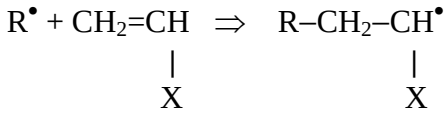
Dans ce processus, la croissance d'une chaîne procède par des réactions d'addition entre molécules de tous degrés de polymérisation. Contrairement à la polycondensation, la polymérisation par polyaddition est un processus où rien n'est éliminé lors de la construction de la chaîne moléculaire. Elles conduisent aux polyvinyles, polydiènes, polyacétals et polysiloxanes.

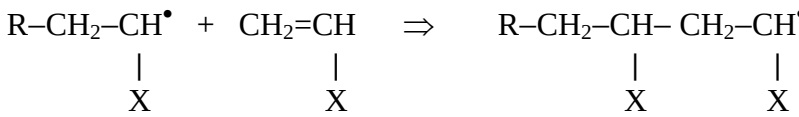
En odontologie, on retrouve ce type de polymérisation par étapes dans certains matériaux à empreinte (élastomères silicone par addition ou condensation).

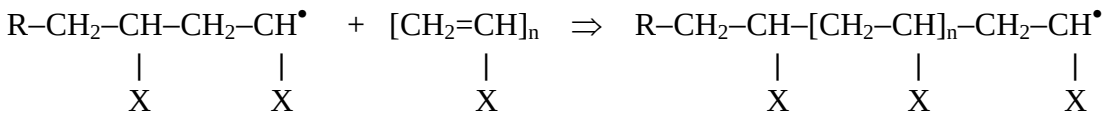
A.1.2. POLYMERISATION EN CHAINE

La polymérisation par croissance de chaîne implique la liaison de monomères dotés de liaisons chimiques double ou triple. Ces monomères insaturés possèdent des liaisons internes supplémentaires capables de se rompre et de se lier aux autres monomères pour former une chaîne de molécules répétitives. Dans ce type de polymérisation, la croissance d'une chaîne polymère procède exclusivement par réaction entre le monomère et le site réactif de la chaîne qui crée un autre site réactif de même nature à la fin de chaque étape de croissance.

Ce type de polymérisation nécessite l'utilisation d'un amorceur qui provoque la formation d'un centre actif R*, très réactif, présent en très faible concentration. Celui-ci se fixe alors rapidement sur une molécule de monomère en donnant un nouvel intermédiaire actif qui, à son tour, se fixe sur une autre molécule de monomère et ainsi de suite. La réaction est rapide et les centres actifs additionnent un grand nombre de molécules de monomères (10^3 à 10^5 molécules.s^{-1}). Le monomère réagit, toujours par la même addition à la chaîne qui s'allonge. Le processus peut s'interrompre à cause d'une réaction de terminaison mais, en pratique, la totalité du monomère disparaît dans la polyaddition. La réaction se produit selon le schéma suivant :







La taille de la macromolécule obtenue est nettement plus importante que la taille des molécules de polycondensat. Cette macromolécule contient en effet environ 1000 à 10.000 unités constitutives et elle s'édifie en un laps de temps extrêmement court (de 10^{-1} à 10 s). Le mécanisme de la polymérisation par croissance de chaîne peut être amorcé par polymérisation radicalaire, ionique ou ouverture de cycles. Les monomères présents dans les matrices de résines composites polymérisent généralement sur le mode de la polymérisation en chaîne radicalaire.

A.2. POLYMERISATION EN CHAINE RADICALAIRE

A.2.1. GENERALITES

Le durcissement de la matrice des composites dentaires correspond généralement à une réaction de copolymérisation radicalaire en chaîne de molécules insaturées contenant des doubles liaisons. Elle fait intervenir des radicaux libres comme intermédiaires réactifs. Dans ce type de réaction, aucun produit de réaction n'est obtenu. Comme on l'a vu dans le CHAPITRE I (paragraphe 1.3.2.5), cette réaction en chaîne radicalaire peut être sensibilisée par :

- un rayonnement dans le visible : c'est la photopolymérisation.
- un couple d'activateurs chimiques (peroxyde + amine) : c'est la chémopolymérisation.

Une fois la formation d'une très faible concentration de centres actifs $R^{\bullet}$ (10^{-7} à 10^{-8} $mol.l^{-1}$), la polymérisation aboutit à la formation de copolymères statistiques dont la structure dépend des proportions relatives, de la mobilité et des rapports de réactivité des différents monomères. Ce mécanisme de réaction se distingue de la polymérisation par étapes en deux points essentiels :

- la polymérisation en chaîne n'est pas une réaction spontanée. Elle nécessite de former des centres actifs indispensables à son démarrage. Dans un processus par étapes au contraire, les centres actifs, portés par les monomères, existent dès l'origine, la polymérisation est donc contrôlée par la cinétique.
- Le mécanisme de réaction en chaîne ne présente pas d'équivalence de réactivité entre les différents intermédiaires. On peut donc considérer que seuls les radicaux, dont le nombre est limité, réagissent.

Ces différences ont une incidence sur l'ensemble de la polymérisation et sur la microstructure du polymère obtenu. Dans le cas d'une réaction par étapes, l'équivalence de réactivité [217] implique l'équivalence de la probabilité de réaction d'un monomère avec un monomère voisin ou avec une chaîne en croissance, de sorte que la masse molaire moyenne augmente de façon lente et progressive. En revanche, le processus de réaction en chaîne implique une croissance rapide par addition d'un très grand nombre d'unités monomères de manières successives et locale au niveau des radicaux. Sur le macroradical, le centre actif du polymère migre suivant un mécanisme particulier.

A.2.2. MECANISME

Comme pour tout mécanisme radicalaire, la réaction nécessite la succession de trois processus élémentaires que sont l'amorçage, la propagation et la terminaison.

A.2.2.1. Amorçage

L'étape d'amorçage comprend la formation de radicaux libres qui sont nécessaires à la propagation. Ces radicaux libres sont créés à partir de la dégradation de composés amorceurs (initiateurs) qui réagissent avec une première molécule de monomère pour former un monomère actif et que nous résumerons par la relation suivante :

$$R^{\bullet} + M \rightarrow RM^{\bullet}$$

A.2.2.2. Propagation

L'étape d'amorçage est suivie par l'étape de propagation durant laquelle il se produit :

- une addition successive d'autres unités monomères au radical libre,
- le transfert d'un électron libre à l'extrémité de la chaîne en cours d'édification.

Les chaînes macromoléculaires et le réseau tridimensionnel se développent alors rapidement (figure A.1) en suivant le schéma de réaction simplifié :

$$RM^{\bullet} + M \rightarrow RM_2^{\bullet}$$

$$RM_{(n-1)}^{\bullet} + M \rightarrow RM_n^{\bullet}$$

Durant cette phase de la réaction, la viscosité du milieu augmente progressivement jusqu'à la gélification. La mobilité des espèces (centres actifs, monomères) s'en trouve constamment restreinte. La réaction s'arrête lorsque le milieu ne permet plus la diffusion des monomères. Le degré de conversion, défini comme le nombre de moles de monomères par unité de volume ayant réagi à l'instant t ($[M_0] - [M_t]$), rapporté au nombre initial $[M_0]$ de moles de monomères par unité de volume :

$$DC = ([M_0] - [M_t]) / [M_0]),$$

augmente jusqu'à une valeur limite de 70 % environ en fin de réaction [141]. Les doubles liaisons non converties peuvent correspondre à des monomères ou des oligomères restés libres dans le système. Elles peuvent également correspondre à des segments « pendants » dont une ou plusieurs fonctions n'ont pas réagi. Selon une revue de littérature publiée par Ferracane [140], seulement 5 à 10 % des monomères non liés sont extractibles par l'eau et représente environ 2 % en masse de la résine contenue dans un composite. Il s'agit rarement oligomères, mais plutôt de monomères de base comme le bis-GMA où l'UEDMA [143].

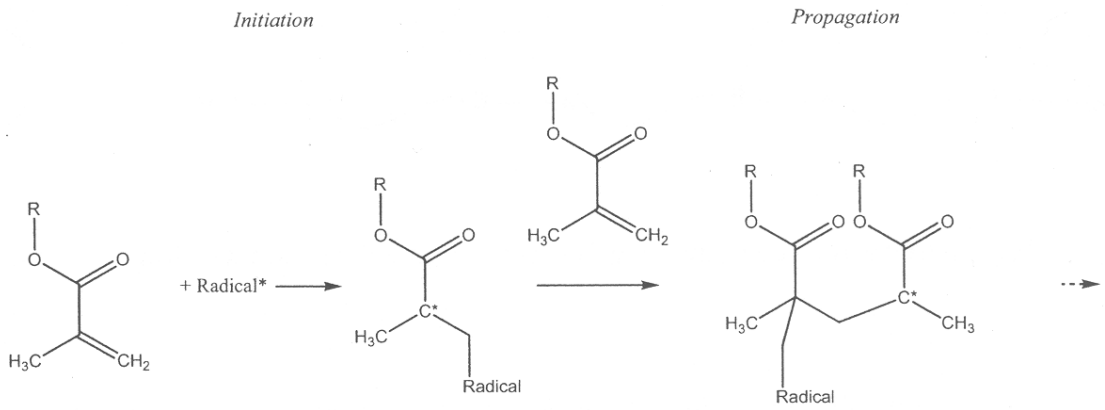


Figure A.1. *Etapes d'amorçage et de propagation de la polymérisation en chaîne radicalaire*

A.2.2.3. Terminaison

Le mécanisme de terminaison peut alors prendre place par combinaison où dismutation des radicaux. Ce phénomène peut exister dans le milieu tant que celui-ci est liquide. Ce mécanisme de combinaison peut, par exemple, être résumé par :

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R_2$$

$$R^{\bullet} + RM_n^{\bullet} \rightarrow RM_nR$$

$$RM_n^{\bullet} + RM_m^{\bullet} \rightarrow RM_nM_mR$$

Les radicaux sont portés par des chaînes de plus en plus longues et par conséquent de moins en moins mobiles. Leur capacité de diffusion contrôle et limite le processus de terminaison. Lorsque la diffusion des radicaux n'est plus possible, le mécanisme de terminaison est alors contrôlé par la diffusion dite « réactive », c'est-à-dire que le site radicalaire ne réagit plus qu'avec des groupements fonctionnels ou des radicaux voisins [187].

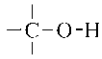
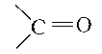
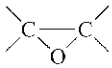
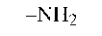
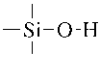
Annexe B
Notions de Fonctionnalité et de Réticulation

Les schémas de réaction présentés en annexe A (paragraphe A.1) représentent la polymérisation d'un monomère monofonctionnel dans la terminologie conventionnelle en chimie organique. Cette réaction produit un polymère linéaire. Cependant, les monomères utilisés dans les résines composites dentaires sont des monomères plurifonctionnels qui entraînent un phénomène de réticulation qu'il est donc nécessaire de détailler ici.

B.1. NOTIONS DE FONCTIONNALITE D'UN MONOMERE

Une molécule de monomère comporte au moins un groupe fonctionnel (tableau 1.2) et chaque groupe fonctionnel contient un ou plusieurs sites réactifs capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère.

Tableau B.1. *Principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire*

Groupes	Structures	Fonctionnalité
Groupe vinyle		2
Groupe hydroxyle		1
Groupe carbonyle		2
Groupe oxiranne		2
Groupe amine		1 ou 2[a]
Groupe silanol		1

(a) Suivant le type de polymérisation, le groupe amine réagit avec une fonctionnalité 1 ou 2.

La fonctionnalité d'un monomère est une notion qui a été introduite par Carothers et reprise par Flory [217]. Elle représente le nombre maximum de molécules voisines avec lesquelles il est possible de former des liaisons covalentes. Suivant cette définition, la fonctionnalité d'un monomère est non seulement fonction du nombre de sites réactifs qu'il comporte, mais aussi de la réaction de polymérisation.

B.2. PHENOMENE DE RETICULATION

Pour les produits étudiés, la fonctionnalité de chaque monomère est de 4, c'est-à-dire le double du nombre de sites réactifs qu'il comporte. La fonctionnalité moyenne des matrices utilisées dans les résines composites dentaires étant supérieure à 2, la réaction de polymérisation conduit à l'obtention d'un polymère amorphe constitué d'une multitude de chaînes plus ou moins longues, plus ou moins enchevêtrées, plus ou moins ramifiées et présentant un réseau tridimensionnel. On parle alors de réticulation. Tout au long de la réaction, l'évolution des propriétés physiques du milieu mène à l'obtention d'un solide vitreux fortement réticulé. Ces modifications et leurs conséquences font l'objet du chapitre suivant.

B.3. EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES PENDANT LA RETICULATION

B.3.1. TRANSITION SOL-GEL

Le changement d'état liquide-solide est causé par l'augmentation de la viscosité [183] tout au long de la réticulation et aboutit à l'obtention d'un composé ayant la particularité de n'être ni fusible, ni soluble. La transition sol-gel ou point de gel correspond à deux phénomènes :

- apparition de propriétés élastiques dans le matériau.
- apparition d'une fraction insoluble qui provoque un trouble dans une phase solvant [184].

Le mélange étudié est donc liquide jusqu'au point de gel, puis caoutchoutique. La réaction se déroulant dans des conditions quasi isothermes (si on néglige l'exothermicité relative), la mobilité moléculaire diminue constamment et le système vitrifie pour un degré conversion très inférieur à 100 %. La réticulation du système fait donc apparaître une discontinuité entre les produits de départ fusibles, solubles et le matériau final. Cette discontinuité peut être réversible lorsqu'il s'agit de modifications d'interactions faibles (liaisons hydrogènes ; force de Van der Waals) constituant un gel physique : c'est le cas des polymères thermoplastiques. En revanche, cette discontinuité est irréversible en ce qui concerne la matrice des résines composites car il se met en place des liaisons covalentes entre les différentes unités, il s'agit alors d'un gel chimique. Dans le cas particulier d'une réaction de réticulation, le point de gel correspond au passage une solution d'oligomères plus ou moins diluée par les monomères et caractérisée par une certaine viscosité, a réseau tridimensionnel constitué d'une infinité d'unités monomériques présentant une viscosité infinie et un module élastique non nul. D'après Cornu [185], cette transition sol-gel ou zone critique, peut être mise en évidence par un suivi des propriétés mécaniques en fonction du taux de conversion comme l'illustre la figure B.1.

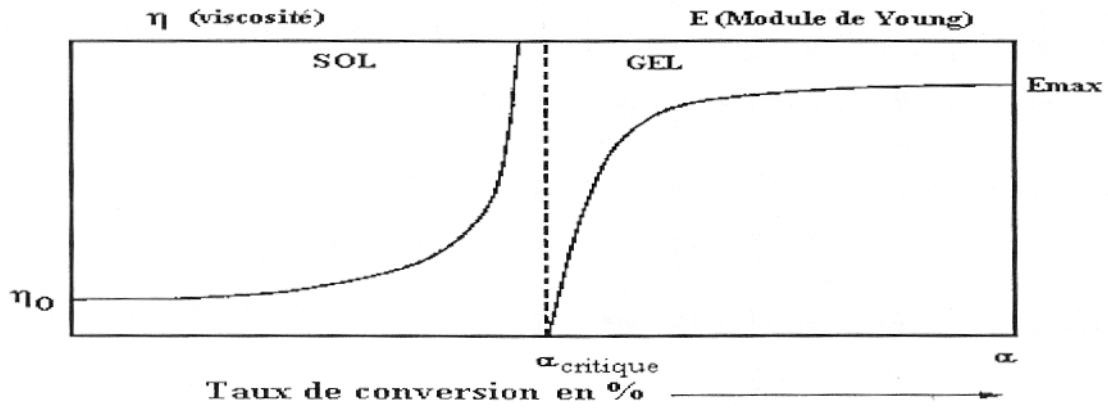


Figure B.1. *Évolution des propriétés mécaniques au cours de la transition sol-gel d'après Cornu [185].*

B.3.2. MANIFESTATIONS PHYSIQUES

Dans le cas de la photoréticulation des systèmes acrylates ou méthacrylates, l'influence des phénomènes de gélification et de vitrification sur la cinétique de réaction est actuellement largement étudié. Ces recherches portent en particulier sur la réduction de la mobilité moléculaire dans le milieu qui affecte la diffusion des espèces réactives (centres actifs R* les monomères) et contrôle la vitesse de réticulation depuis l'amorçage.

B.3.2.1. Gélification

Si l'étude de la transformation du produit de part et d'autre du point de gel nécessite l'emploi de modèles théoriques parfois très complexes (modèle de la percolation ; modèle de Flory-Stockmayer ; modèle de De Gennes - Stauffer), il est cependant possible de décrire le système relativement simplement. On peut alors déterminer deux domaines d'études, le pré-gel et le macro-gel, dans lesquels toutes les propriétés varient de façon continue.

● *Pré-gel*

Dans le pré-gel, les chaînes polymères en croissance ont une taille finie et sont en suspension dans le mélange de monomères qui agit comme un solvant [187]. La polymérisation progresse selon deux réactions :

- une réaction de cyclisation (réaction intra-chaîne) primaire ou secondaire aboutissant à une structure microgel. Les travaux présentés par Naghash *et coll.* [184] sur ce sujet montrent que les réactions de cyclisation, illustrées sur la figure B.2., sont importantes au début de la réaction.
- une réaction par agglomération de microgels (réaction inter-chaînes) ou réticulation.

I : réaction de cyclisation primaire, avec une double liaison de la même ancienne unité monomère.
II : réaction de cyclisation secondaire avec une double liaison éloignée de plusieurs unités sur la même chaîne macromoléculaire.
R : réaction de réticulation entre deux chaînes macromoléculaires.

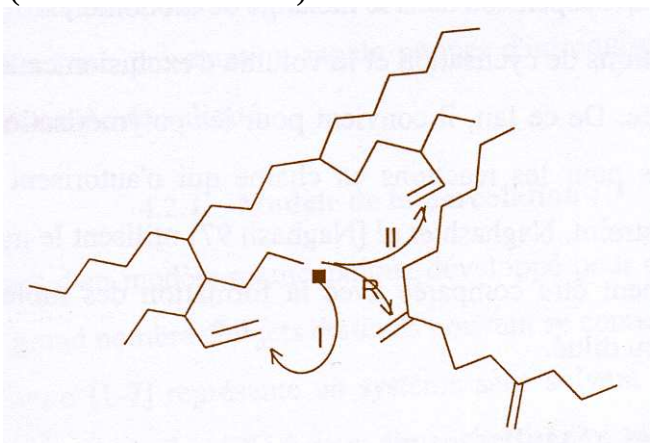


Figure B.2. *Illustration des différentes possibilités de réaction au sein du microgel d'après Naghash et coll. [184]*

● *Macrogel*

Au-delà du point de gel, le macrogel (agglomérat de microgels) est un réseau solide tridimensionnel imprégné de liquide (monomères). Dans la phase macrogel, la mobilité est extrêmement réduite et la diffusion réactive entre les radicaux piégés et les groupes « pendants » voisins devient prépondérante. Cette réactivité accrue de ces extrémités de chaînes, plus concentrées que les doubles liaisons des monomères, est la cause d'une hétérogénéité structurale importante dans le polymère gélifié et, par suite, de l'existence de zones plus ou moins réticulées. Néanmoins, les mouvements coopératifs de l'ensemble du réseau existent toujours : le matériau présente alors un comportement caoutchoutique.

Certains auteurs ont étudié l'évolution de la mobilité des radicaux pendant le gel et son influence sur les processus de terminaison. D'après Decker *et coll*. [187), la structure microgel existe déjà pour un taux de conversion très faible (5 % pour les systèmes à base de résines acrylates) et son évolution en fonction du degré conversion nécessite de distinguer un mode de terminaison à trois domaines :

a. dans le milieu encore liquide, la terminaison bimoléculaire est majoritaire.
b. avec l'augmentation de la viscosité, coexistent en compétition les terminaisons bi et monomoléculaire.
c. Enfin, lors du passage du point de gel, la terminaison monomoléculaire devient prépondérante. À ce titre, le terme de terminaison monomoléculaire ne décrit pas réellement un mécanisme de terminaison radicalaire, mais l'arrêt du processus de propagation, faute de mobilité suffisante.

C'est l'existence de ces deux modes de terminaison, bi *vs* monomoléculaire, en compétition qui ont amené certains auteurs [11] à considérer les évolutions respectives de deux populations de radicaux :

a. les radicaux libres, mobiles, pouvant réagir suivant un mécanisme de terminaison bimoléculaire.
b. les radicaux piégés au sein du réseau et ne pouvant plus réagir.

● *Conclusions*

Ces considérations mettent en évidence les conséquences des modifications des propriétés physiques du milieu au cours de la gélification sur les mécanismes élémentaires de la réaction. D'autres travaux effectués pour comprendre le phénomène de gélification ont également permis de mettre en évidence des paramètres influents tels que :

a. la viscosité initiale du système, puisqu'elle régit la mobilité moléculaire tout au long de la réaction. Il a en effet été démontré qu'en la modifiant par ajout de solvant ou de diluants réactifs, il est possible de retarder la gélification [11],
b. La température par son action sur la viscosité,
c. La taille et la rigidité des monomères diluants, pour leur rôle sur la compacité et la souplesse du réseau en formation.

B.3.2.2. Vitrification

À température ambiante, la vitrification provoque la fin de la réaction. La mobilité moléculaire est alors réduite à des mouvements locaux et le taux de conversion maximum dépend, par suite, de la température de réaction. La vitrification conduit à l'obtention d'un système hétérogène, thermodynamiquement hors d'équilibre. Pour rester en équilibre thermodynamique, le changement de phase liquide-solide nécessite une contraction volumique. Ce retrait volumique est dû, comme on l'a déjà au sous-chapitre 2.4.3.1., à la diminution de la distance intermoléculaire, mais également à une réorganisation des chaînes vers une conformation minimisant l'énergie libre du système. La rigidité croissante de la structure n'autorise cette contraction de volume que dans une échelle de temps beaucoup plus longue que la réaction chimique elle-même [187]. Il en résulte un excès de volume libre qui accroît temporairement la mobilité des espèces et permet d'atteindre un taux de conversion nettement supérieur à celui d'un système en équilibre [218] : ce phénomène est également présenté sous le terme de « retrait retardé » [188].

Au cours de la vitrification, lorsque la « diffusion segmentaire » des radicaux n'est plus possible, le mécanisme de terminaison est alors contrôlé par la « diffusion réactive » [187], c'est-à-dire que le site radicalaire ne réagit plus qu'avec des groupements fonctionnels ou des radicaux voisins. Statistiquement, ce mode de terminaison est peu probable de sorte que, dans le solide vitreux, la polymérisation s'arrête tandis qu'il reste des radicaux « piégés » et des fonctions susceptibles de réagir. Si radicaux piégés dans le réseau ont une durée de vie qui peut s'étaler sur plusieurs mois [11]. En théorie, l'existence de ces radicaux peut permettre une poursuite de la réticulation si une élévation de température vient augmenter la mobilité moléculaire. Cependant, cette éventualité n'est pas imaginable dans le cadre de notre travail.

B.3.3. TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE (T_g)

B.3.3.1. Définition

La température de transition vitreuse d'un polymère est définie comme la température en dessous de laquelle les mouvements moléculaires sont si lents que le liquide apparaît comme un verre [167]. Aux températures inférieures à la T_g, les seuls mouvements possibles sont des mouvements locaux et non coopératifs de portions de chaînes ou de groupements latéraux de la chaîne principale. En revanche, aux températures inférieures à la T_g, la mobilité se manifeste par des mouvements de l'ensemble du réseau.
Sur une plage de quelques degrés, la transition vitreuse est caractérisée par une variation plus ou moins importante de paramètres tels que la masse volumique, la capacité calorifique à pression constante (Cp) l'indice de réfraction et surtout les propriétés mécaniques. Ces variations sont à la base des différentes méthodes de mesure de la T_g dont les résultats sont extrêmement proches. Toutefois, leur diversité montre bien à quel point il est difficile de trouver une définition rigoureuse à cette température de relaxation.

B.3.3.2. Interprétation

L'équilibre thermodynamique étant régi par une constante qui ne dépend que de la température, il y a vitrification quand la cinétique d'un changement de conformation est si lente qu'elle ne permet plus d'atteindre un état d'équilibre. La transition vitreuse ne s'étendant que sur quelques degrés, la conformation de l'état liquide à $T_g + \Delta T$ se trouve comme gelée dans un état hors d'équilibre qui se traduit par des variations de volume spécifique, d'enthalpie et d'entropie. Ce passage de l'état liquide vers un état hors d'équilibre n'obéit pas à tous les critères définition d'une transition thermodynamique du second ordre. En effet, il s'agit d'une transition cinétique et non thermodynamique, de sorte que l'état vitreux d'un polymère amorphe est une notion générale qu'il est bon de préciser en fonction des conditions dans lesquelles il a été obtenu. C'est pourquoi un processus de gélification rapide permet de ralentir très tôt les mouvements moléculaires de même que les réorganisations des chaînes et produit un système vitreux, amorphe, très éloigné de l'état d'équilibre et disposant d'un large excès de volume libre dans lesquelles la réaction peut se poursuivre [187].

B.3.3.3. Paramètres influents

La transition vitreuse est directement liée à la mobilité moléculaire. Elle se manifeste à une température d'autant plus basse que la mobilité moléculaire est importante. Par conséquent, elle dépend de la nature chimique et de la structure du polymère de sorte que comparer les températures de transition vitreuse de polymères voisins équivaut à comparer leur mobilité moléculaire. La T_g et donc une mesure d'un ensemble de paramètres :

- la flexibilité des chaînes.
- l'encombrement stérique.
- la polarité des groupes latéraux.
- la présence d'enchevêtrements de macromolécules.
- la cristallinité.
- la présence d'un composé dissout dans le polymère jouant le rôle de plastifiant.

À ce titre, elle représente un paramètre important de caractérisation de la structure du matériau. Elle est très souvent difficilement détectable dans les matériaux très fortement réticulés comme c'est le cas pour les matrices des résines composites.

B.3.3.4. T_g et phénomène de réticulation

Lors de l'étude de la réaction de polymérisation d'un système, la température de transition vitreuse permet de comparer les taux de conversion en fonction des paramètres de réaction. Elle suit une fonction croissante de l'avancement de réaction, car c'est la vitrification qui bloque la réaction et, par conséquent, qui limite la température de transition vitreuse du matériau élaboré à température ambiante. En effet, l'augmentation de la masse des chaînes du polymère au cours de la réaction se traduit par une augmentation régulière de sa température de transition vitreuse. L'arrêt de la réaction se produit lorsque la température de transition vitreuse du composé atteint la température de réaction. Ainsi, plus la température de réaction est élevée, plus la durée de réaction est importante et plus le taux de conversion final est élevé. La température de transition vitreuse maximum des résines composites est classiquement voisine de 90 à 100 °C. Cette température relativement importante garantit, en général, des caractéristiques assez élevées. Cependant, dans notre cas, cette température maximum ne peut pas être atteinte car les contraintes de mise en œuvre clinique imposent une température de polymérisation d'environ 35 °C.

Annexe C
Fiches de Données de Sécurité des Produits Utilisés

C.1. BIS-GMA

SIGMA-ALDRICH

Fiche de Données de Sécurité

Date d'Impression: 02/APR/2007
Date de mise à jour : 07/FEB/2006
Version 1.3
Selon 91/155/CEE

1 - Identification du Produit et de la Société

Nom du Produit	BISPHENOL A GLYCEROLATE (1 GLYCEROL/-PHENOL) DIMETHACRYLATE
Code Produit	494356
Société	Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l. L'Isle D'Abeau Chesnes P-38297 St. Quentin Fallavier
Numéro de Téléphone Technique	08 00 31 24 67
Fax	08 00 03 10 52
Numéro d'Appel d'Urgence	05 56 91 99 19

2 - Informations sur les Composants

Nom du Produit	Numéro CAS	N° CEE	Annexe I Numéro d'Index
BISPHENOL A GLYCIDYLMETHACRYLATE	1565-94-2	216-367-7	None

Elément Nom	Pour-cent	Numéro CAS	N° CEE	Annexe I Numéro
THE POLLOWING SUBSTANCES ARE PRESENT AS RESIDUAL COMPONENTS OF PRODUCTION.		None	None	None
4-METHOXYPHENOL	<= 1	150-76-5	205-769-8	604-044-00-7

Symboles: Xn
Prases-R: 22-36-43
Nocif en cas d'ingestion. Irritant pour les yeux. Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.

HYDROQUINONE	<= 0.1	123-31-9	204-617-8	604-005-00-4

Carc. Cat.3 Muta. Cat.3
Symboles: Xn-N
Prases-R: 22-40-41-43-50-68
Nocif en cas d'ingestion. Effet cancérogène suspecté - preuves insuffisantes. Risque de lésion oculaire grave. Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau. Très toxique pour les organismes aquatiques. Possibilité d'effets irréversibles.

Formule	C29H36O8
Poids Moléculaire	512.61 AMU
Synonymes	Bis-gma * Bisphenol A glycidylmethacrylate * Nupol 1629 * Nupol 46-4005

3 - Identification des Dangers

INDICATION SPÉCIPIQUE DES RISQUES POUR LES HOMMES ET L'ENVIRONNEMENT
Risque de lésion oculaire grave.

4 - Mesures de Premiers Secours

APRÈS INHALATION
En cas d'inhalation, renouveler l'air. En cas d'arrêt respiratoire, utiliser une respiration artificielle. En cas de respiration difficile, donner de l'oxygène.

APRÈS CONTACT AVEC LA PEAU
En cas de contact, laver immédiatement la peau avec du savon et à grande eau.

APRÈS CONTACT AVEC L'OEIL
En cas de contact, laver immédiatement les yeux à grande eau pendant 15 minutes au minimum.

APRÈS INGESTION
En cas d'ingestion, rincer la bouche avec de l'eau à condition que la personne soit consciente. Appeler un médecin.

5 - Mesures de lutte contre l'Incendie

MOYENS D'EXTINCTION
Adapté: Anhydride carbonique, poudre chimique sèche ou mousse appropriée.

RISQUES SPÉCIAUX
Danger(s) Spécifique(s): Emet des fumées toxiques durant un incendie.
Risques d'Explosion: L'explosion d'un récipient risque de se produire pendant un incendie. Les récipients fermés peuvent se rompre et exploser pendant une polymérisation d'emballement.

EQUIPEMENT DE PROTECTION SPÉCIALE POUR COMBATTRE L'INCENDIE
Porter un équipement respiratoire autonome et des vêtements de protection pour empêcher tout contact avec la peau et les yeux.

MÉTHODE(S) SPÉCIFIQUE(S) DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE
Utiliser un rideau d'eau pour refroidir les récipient exposés au feu.

6 - Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

PROCÉDURE(S) DE(S) PRÉCAUTION(S) INDIVIDUELLE(S)
Porter un appareil respiratoire, des bottes en caoutchouc et de gros gants en caoutchouc.

MÉTHODES DE NETTOYAGE
Absorber sur du sable ou de la vermiculite et placer dans un récipient clos pour l'élimination. Ventiler la zone et laver le lieu de déversement après avoir complètement absorbé le produit.

7 - Manipulation et stockage

MANIPULATION
Instructions pour une Manipulation en toute Sécurité: Ne pas respirer les vapeurs. Éviter tout contact avec les yeux, la peau et les vêtements. Éviter toute exposition prolongée ou répétée.

STOCKAGE
Conditions de Stockage: Conserver le récipient bien fermé.
Stocker entre 2 et 8°C.

EXIGENCES SPÉCIALES: Sensible à la chaleur et à la lumière.

8 - Contrôles d'Exposition / Equipement de Protection Individuelle

CONTRÔLES PAR ENGINEERING
mécanisme d'évacuation nécessaire, douche de sécurité et bain d'oeil,

MESURES GÉNÉRALES D'HYGIÈNE
Bien se laver après manipulation.

EQUIPEMENTS DE PROTECTION INDIVIDUELLE
Protection Respiratoire: Utiliser du matériel et des composés testés et approuvés par la NIOSHetla CEN (EU) Quand l'évaluation des risques montre que l'utilisation des appareils respiratoires est appropriée, utiliser un masque facial total avec cartouche polyvalente (US) ou de type ABEK (EN 14387) Si le masque est le seul moyen de protection utiliser un ari.
Protection Manuelle: Gants adaptés, résistant aux produits chimiques.
Protection Oculaire: lunettes de sécurité,

9 - Propriétés Physiques et Chimiques

Aspect	Etat Physique: Liquide	
Propriété	Valeur	A Température ou Pression
pH	N/A	
Point d'Ebullition/Variations du Point d'Ebullition	N/A	
Point de Fusion/Variations du Point de Fusion	N/A	
Point Eclair	110 °C	Méthode: coupelle fermée
Inflammabilité	N/A	
Temp. D'Auto-allumage	N/A	
Propriétés Oxydantes	N/A	
Propriétés Explosives	N/A	
Limites d'Explosion	N/A	
Pression de Vapeur	N/A	
Gravité Spécifique/Densité	1.161 g/cm3	
Coefficient de Partage	N/A	
Viscosité	N/A	
Densité de Vapeur	N/A	
Conc. de Vapeur Saturée	N/A	
Taux d'Evaporation	N/A	
Masse Volumique Apparente	N/A	
Temp. de Décomposition	N/A	
Pouvoir de Solvatation	N/A	
Teneur en Eau	N/A	
Tension de Surface	N/A	
Conductivité	N/A	
Données Diverses	N/A	
Solubilité	N/A	

10 - Stabilité et Réactivité

STABILITÉ

Stable: Instable.
Conditions d'Instabilité: Sensible à la chaleur. Sensible à la lumière.
Conditions à Eviter: Perte d'inhibiteur Ne pas chauffer à une température supérieure à : 15°C
Produits à Eviter: agents réducteurs, agents oxydants Initiateur polymérisant. peroxydes,, amines

POLYMÉRISATION DANGEREUSE
Polymérisation Dangereuse: Peut/peuvent se produire
Réactions de Polymérisation Dangereuse: Perte d'inhibiteur

11 - Informations Toxicologiques

NUMÉRO DE RTECS UD3438000

SIGNES ET SYMPTOMES D'UNE EXPOSITION
Autant que nous sachions, les propriétés chimiques, physiques, et toxicologiques doivent être examinées minutieusement.

VOIE D'EXPOSITION
Contact avec la peau: Irritant pour la peau.
Absorption Cutanée: Peut être nocif par contact avec la peau.
Contact avec les yeux: Action irritante grave pour les yeux.
Inhalation: Le produit est un irritant des muqueuses et des voies respiratoires supérieures. Peut être nocif par inhalation.
Ingestion: Peut être nocif en cas d'ingestion.

EXPOSITION CHRONIQUE - MUTAGÈNE

Humain
80 UMOL/L
Type de Tissu: cellule HeLa
inhibition de l'ADN

12 - Informations Ecotoxicologiques

Pas de données valables.

13 - Informations sur les possibilités d'élimination des déchets

ELIMINATION DE SUBSTANCE
Se mettre en rapport avec une entreprise spécialisée dans l'élimination de déchets pour procéder à l'élimination de ce produit. Dissoudre ou mélanger le produit avec un solvant combustible et brûler dans un incinérateur chimique équipé d'un système de postcombusion et d'épuration. Se conformer au réglementations fédérales de l'état et locales sur l'environnement.

14 - Informations relatives au Transport

RID/ADR
Non-dangereux pour le transport routier

IMDG
Non-hazardous for sea transport.

IATA
Non-hazardous for air transport.

15 - Informations Règlementaires

CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE SELON LES DIRECTIVES DE L'UE

INDICATION DU DANGER: Xi
Irritant

PHRASES-R: 41
Risque de lésion oculaire grave.

PHRASES S: 26-36
En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. Porter un vêtement de protection approprié.

INFORMATION SPÉCIFIQUE AU PAYS

Allemagne
WGK: 1
Auto classification

16 - Autres Informations

GARANTIE

Les informations ci-dessus ont été préparées sur la base des renseignements disponibles les plus sûrs. Elles ne prétendent pas être exhaustives et devront être considerées comme un guide. Le groupe Sigma-Aldrich Inc., ne pourra être tenu responsable des dommages résultant de l'utilisation ou de tout contact avec le produit sus-mentionné. Voir verso de la facture ou du bulletin de livraison pour nos termes et conditions de vente. Copyright 2007 Sigma-Aldrich Co. Copies en papier autorisées pour usage interne uniquement.

LIMITE DE RESPONSABILITÉ

A utilisation exclusive pour la recherche et le développement ; ne pas utiliser à des fins pharmaceutiques.

C.2. UEDMA

APRÈS INGESTION

SIGMA-ALDRICH

Fiche de Données de Sécurité

Date d'Impression: 17/MAY/2004
Date de mise à jour : 15/MAR/2004
Version 1.1
Selon 91/155/CEE

---

1 - Identification du Produit et de la Société

Nom du Produit	DIURETHANE DIMETHACRYLATE, MIXTURE OFISOMERS
Code Produit	436909
Société	Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l. L'Isle D'Abeau Chesnes F-38297 St. Quentin Fallavier
Numéro de Téléphone Technique	08 00 31 24 67
Fax	08 00 03 10 52
Numéro d'Appel d'Urgence	05 56 91 99 19

---

2 - Informations sur les Composants

Nom du Produit	Numéro CAS	N° CEE	Annexe I Numéro d'Index
DIURETHANE DIMETHACRYLATE, MIXTURE OF ISOMERS	72869-86-4	276-957-5	None

Formule C23H38N2O8
Poids Moléculaire 470.57 AMU

---

3 - Identification des Dangers

INDICATION SPÉCIFIQUE DES RISQUES POUR LES HOMMES ET L'ENVIRONNEMENT
Effet cancérogène suspecté - preuves insuffisantes.

---

4 - Mesures de Premiers Secours

APRÈS INHALATION
En cas d'inhalation, renouveler l'air. En cas d'arrêt respiratoire, utiliser une respiration artificielle. En cas de respiration difficile, donner de l'oxygène.

APRÈS CONTACT AVEC LA PEAU
En cas de contact, laver immédiatement la peau avec du savon et à grande eau.

APRÈS CONTACT AVEC L'OEIL
En cas de contact, laver immédiatement les yeux à grande eau pendant 15 minutes au minimum.

No. Livraison: 0047403061

En cas d'ingestion, rincer la bouche avec de l'eau à condition que la personne soit consciente. Appeler un médecin.

5 - Mesures de lutte contre l'Incendie

MOYENS D'EXTINCTION

Adapté: Atomiseur d'eau. Anhydride carbonique, poudre chimique sèche ou mousse appropriée.

RISQUES SPÉCIAUX

Danger(s) Spécifique(s): Emet des fumées toxiques durant un incendie.

EQUIPEMENT DE PROTECTION SPÉCIALE POUR COMBATTRE L'INCENDIE

Porter un équipement respiratoire autonome et des vêtements de protection pour empêcher tout contact avec la peau et les yeux.

6 - Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

PROCÉDURE(S) DE(S) PRÉCAUTION(S) INDIVIDUELLE(S)

Porter un appareil respiratoire, des bottes en caoutchouc et de gros gants en caoutchouc.

MÉTHODES DE NETTOYAGE

Absorber sur du sable ou de la vermiculite et placer dans un récipient clos pour l'élimination. Ventiler la zone et laver le lieu de déversement après avoir complètement absorbé le produit.

INFORMATION SUPPLÉMENTAIRE

Éviter tout contact.

7 - Manipulation et stockage

MANIPULATION

Instructions pour une Manipulation en toute Sécurité: Ne pas respirer les vapeurs. Éviter tout contact avec les yeux, la peau et les vêtements.

STOCKAGE

Conditions de Stockage: Conserver le récipient bien fermé.
Conserver dans un endroit frais et sec.
Stocker entre 2 et 8°C.

8 - Contrôles d'Exposition / Equipement de Protection Individuelle

CONTRÔLES PAR ENGINEERING

utiliser uniquement sous hotte pour émanation chimique, douche de sécurité et bain d'oeil,

MESURES GÉNÉRALES D'HYGIÈNE

Bien se laver après manipulation. Laver les vêtements contaminés avant réutilisation.

EQUIPEMENTS DE PROTECTION INDIVIDUELLE

Mesures Spéciales de Protection: Porter un appareil de protection

respiratoire homologué par NIOSH/MHSA, des gants résistants, des lunettes de sécurité, d'autres vêtements de protection.

9 - Propriétés Physiques et Chimiques

Aspect N/A

Propriété	Valeur	A Température ou Pression
pH	N/A	
Point d'Ebullition/Variations du Point d'Ebullition	200 °C	760 mmHg
Point de Fusion/Variations du Point de Fusion	N/A	
Point Eclair	113 °C	Méthode: coupelle fermée
Inflammabilité	N/A	
Temp. D'Auto-allumage	N/A	
Propriétés Oxydantes	N/A	
Propriétés Explosives	N/A	
Limites d'Explosion	N/A	
Pression de Vapeur	N/A	
Gravité Spécifique/Densité	1.11 g/cm3	
Coefficient de Partage	N/A	
Viscosité	N/A	
Densité de Vapeur	N/A	
Conc. de Vapeur Saturée	N/A	
Taux d'Evaporation	N/A	
Masse Volumique Apparente	N/A	
Temp. de Décomposition	N/A	
Pouvoir de Solvatation	N/A	
Teneur en Eau	N/A	
Tension de Surface	N/A	
Conductivité	N/A	
Données Diverses	N/A	
Solubilité	N/A	

10 - Stabilité et Réactivité

STABILITÉ

Stable: Stable.

Conditions d'Instabilité: Sensible à la lumière. Sensible à la chaleur.

Produits à Eviter: agents oxydants, agents réducteurs, initiateurs de radicaux libres, agents oxydants forts.

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DANGEREUX

Produits de Décomposition Dangereux: monoxyde de carbone, dioxyde de carbone.

POLYMÉRISATION DANGEREUSE

Polymérisation Dangereuse: Peut/peuvent se produire

Réactions de Polymérisation Dangereuse: Perte d'inhibiteur Peut se

polymériser en cas d'exposition à la lumière.

11 - Informations Toxicologiques

SENSIBILISATION
Peau: Peut provoquer une réaction allergique cutanée.
SIGNES ET SYMPTOMES D'UNE EXPOSITION
Autant que nous sachions, les propriétés chimiques, physiques, et toxicologiques doivent être examinées minutieusement.

VOIE D'EXPOSITION
Contact avec la peau: Peut irriter la peau.
Contact avec les yeux: peut irriter les yeux,
Inhalation: Le produit est un irritant des muqueuses et des voies respiratoires supérieures.
Différentes Voies: Nocif par inhalation, ingestion ou contact avec la peau.

12 - Informations Ecotoxicologiques

13 - Informations sur les possibilités d'élimination des déchets

ELIMINATION DE SUBSTANCE
Dissoudre ou mélanger le produit avec un solvant combustible et brûler dans un incinérateur chimique équipé d'un système de postcombusion et d'épuration. Se conformer au réglementations fédérales de l'état et locales sur l'environnement.

14 - Informations relatives au Transport

RID/ADR
Non-dangereux pour le transport routier

IMDG
Non-hazardous for sea transport.

IATA
Non-hazardous for air transport.

15 - Informations Règlementaires

CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE SELON LES DIRECTIVES DE L'UE
PRASES-R: 40
Effet cancérogène suspecté - preuves insuffisantes.
PHRASES S: 36
Porter un vêtement de protection approprié.

16 - Autres Informations

GARANTIE
Les informations ci-dessus ont été préparées sur la base des renseignements disponibles les plus sûrs. Elles ne prétendent pas être exhaustives et devront être considerées comme un guide. Le groupe Sigma-Aldrich Inc., ne pourra être tenu responsable des dommages résultant de l'utilisation ou de tout contact avec le

C.3. TEGDMA

SIGMA-ALDRICH

Fiche de Données de Sécurité

Date d'Impression: 02/APR/2007
Date de mise à jour : 11/FEB/2006
Version 1.3
Selon 91/155/CEE

1 - Identification du Produit et de la Société

Nom du Produit	TRI(ETHYLENE GLYCOL) DIMETHACRYLATE, 95%
Code Produit	261548
Société	Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l. L'Isle D'Abeau Chesnes F-38297 St. Quentin Fallavier
Numéro de Téléphone Technique	08 00 31 24 67
Fax	08 00 03 10 52
Numéro d'Appel d'Urgence	05 56 91 99 19

2 - Informations sur les Composants

Nom du Produit	Numéro CAS	N° CEE	Annexe I Numéro d'Index
TRI(ETHYLENE GLYCOL) DIMETHACRYLATE	109-16-0	203-652-6	607-134-00-4

Formule	C14H22O6
Poids Moléculaire	286.33 AMU
Synonymes	NK ester 3G * Polyester TGM 3 * 2-Propenoic acid, 2-methyl-, 1,2-ethanediylbis(oxy-2,1-ethanediyl) ester (9CI) * Tedma * TGM 3 * TGM 3PC * TGM 3S * Triethylene glycol dimethacrylate

3 - Identification des Dangers

INDICATION SPÉCIFIQUE DES RISQUES POUR LES HOMMES ET L'ENVIRONNEMENT
Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

4 - Mesures de Premiers Secours

APRÈS INHALATION
En cas d'inhalation, renouveler l'air. En cas d'arrêt respiratoire, utiliser une respiration artificielle. En cas de respiration difficile, donner de l'oxygène.

APRÈS CONTACT AVEC LA PEAU
En cas de contact, laver immédiatement la peau avec du savon et à grande eau.

APRÈS CONTACT AVEC L'OEIL
En cas de contact, laver immédiatement les yeux à grande eau pendant 15 minutes au minimum.

APRÈS INGESTION
En cas d'ingestion, rincer la bouche avec de l'eau à condition que la personne soit consciente. Appeler un médecin.

5 - Mesures de lutte contre l'Incendie

MOYENS D'EXTINCTION
Adapté: Atomiseur d'eau. Anhydride carbonique, poudre chimique sèche ou mousse appropriée.

RISQUES SPÉCIAUX
Danger(s) Spécifique(s): Emet des fumées toxiques durant un incendie.

EQUIPEMENT DE PROTECTION SPÉCIALE POUR COMBATTRE L'INCENDIE
Porter un équipement respiratoire autonome et des vêtements de protection pour empêcher tout contact avec la peau et les yeux.

6 - Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

PROCÉDURE(S) DE(S) PRÉCAUTION(S) INDIVIDUELLE(S)
Porter un appareil respiratoire, des bottes en caoutchouc et de gros gants en caoutchouc.

MÉTHODES DE NETTOYAGE
Absorber sur du sable ou de la vermiculite et placer dans un récipient clos pour l'élimination. Ventiler la zone et laver le lieu de déversement après avoir complètement absorbé le produit.

7 - Manipulation et stockage

MANIPULATION
Instructions pour une Manipulation en toute Sécurité: Ne pas respirer les vapeurs. Éviter tout contact avec les yeux, la peau et les vêtements. Éviter toute exposition prolongée ou répétée.

STOCKAGE
Stocker entre 2 et 8°C.

EXIGENCES SPÉCIALES: Sensible à la lumière.

8 - Contrôles d'Exposition / Equipement de Protection Individuelle

CONTRÔLES PAR ENGINEERING
mécanisme d'évacuation nécessaire, douche de sécurité et bain d'oeil,

MESURES GÉNÉRALES D'HYGIÈNE
Bien se laver après manipulation.

EQUIPEMENTS DE PROTECTION INDIVIDUELLE
Protection Respiratoire: Utiliser du matériel et des composés testés et approuvés par la NIOSHetla CEN (EU) Quand l'évaluation des risques montre que l'utilisation des appareils respiratoires est appropriée, utiliser un masque facial total avec cartouche polyvalente (US) ou de type ABEK (EN 14387) Si le masque est le seul moyen de protection utiliser un ari.
Protection Manuelle: Gants adaptés, résistant aux produits chimiques.
Protection Oculaire: lunettes de sécurité,

9 - Propriétés Physiques et Chimiques

Aspect	Etat Physique: Liquide clair Couleur: Légèrement brun-jaune

Propriété	Valeur	A Température ou Pression
pH	N/A	
Point d'Ebullition/Variations du Point d'Ebullition	162 °C	12 mmHg
Point de Fusion/Variations du Point de Fusion	N/A	
Point Eclair	167 °C	Méthode: coupelle fermée
Inflammabilité	N/A	
Temp. D'Auto-allumage	N/A	
Propriétés Oxydantes	N/A	
Propriétés Explosives	N/A	
Limites d'Explosion	N/A	
Pression de Vapeur	N/A	
Gravité Spécifique/Densité	1.072 g/cm3	
Coefficient de Partage	N/A	
Viscosité	N/A	
Densité de Vapeur	N/A	
Conc. de Vapeur Saturée	N/A	
Taux d'Evaporation	N/A	
Masse Volumique Apparente	N/A	
Temp. de Décomposition	N/A	
Pouvoir de Solvatation	N/A	
Teneur en Eau	N/A	
Tension de Surface	N/A	
Conductivité	N/A	
Données Diverses	N/A	
Solubilité	N/A	

10 - Stabilité et Réactivité

STABILITÉ
Conditions à Eviter: Peut se polymériser en cas d'exposition à la lumière.
Produits à Eviter: agents oxydants forts, bases fortes.

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DANGEREUX
Produits de Décomposition Dangereux: monoxyde de carbone, dioxyde de carbone.

POLYMÉRISATION DANGEREUSE
Polymérisation Dangereuse: Peut/peuvent se produire

11 - Informations Toxicologiques

NUMÉRO DE RTECS OZ4100000

TOXICITÉ AIGUË

DL50
Oral
Rat
10837 mg/kg
Remarques: Effet comportemental:Sommolence (activité générale diminuée) Poumons, Thorax ou Respiration:Autres modifications

DL50

Oral
Souris
10750 mg/kg
Remarques: Effet comportemental:Somnolence (activité générale diminuée) Poumons, Thorax ou Respiration:Autres modifications

SENSIBILISATION
Sensibilisation: Une exposition prolongée ou répétée peut provoquer des réactions allergiques chez les individus sensibles.

SIGNES ET SYMPTOMES D'UNE EXPOSITION
Les symptômes d'exposition peuvent produire sensation brûlante, toux, respiration asthmatique, laryngite, essoufflement, céphalée, nausée et vomissement. Autant que nous sachions, les propriétés chimiques, physiques, et toxicologiques doivent être examinées minutieusement.

VOIE D'EXPOSITION
Contact avec la peau: Irritant pour la peau.
Absorption Cutanée: Peut être nocif par contact avec la peau.
Contact avec les yeux: lacrymogène irritant pour les yeux,
Inhalation: Le produit est un irritant des muqueuses et des voies respiratoires supérieures. Peut être nocif par inhalation.
Ingestion: Peut être nocif en cas d'ingestion.

EXPOSITION CHRONIQUE - MUTAGÈNE

Hamster
500 UMOL/L
Type de Tissu: poumons
test du micronucléus

Hamster
500 UMOL/L
Type de Tissu: poumons
mutation dans les cellules somatiques mammifères

12 - Informations Ecotoxicologiques

Pas de données valables.

13 - Informations sur les possibilités d'élimination des déchets

ELIMINATION DE SUBSTANCE
Se mettre en rapport avec une entreprise spécialisée dans l'élimination de déchets pour procéder à l'élimination de ce produit. Dissoudre ou mélanger le produit avec un solvant combustible et brûler dans un incinérateur chimique équipé d'un système de postcombusion et d'épuration. Se conformer au réglementations fédérales de l'état et locales sur l'environnement.

14 - Informations relatives au Transport

RID/ADR
Non-dangereux pour le transport routier

IMDG
Non-hazardous for sea transport.

IATA
Non-hazardous for air transport.

15 - Informations Règlementaires

CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE SELON LES DIRECTIVES DE L'UE
ANNEXE I NUMÉRO D'INDEX: 607-134-00-4
INDICATION DU DANGER: Xi
Irritant
PHRASES-R: 36/37/38
Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
PHRASES S: 26-28
En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. Après contact avec la peau, laver immédiatement avec beaucoup de savon.

INFORMATION SPÉCIFIQUE AU PAYS

Allemagne
WGK: 1
ID-Number: 3099
Classification selon appendice 3.

16 - Autres Informations

GARANTIE
Les informations ci-dessus ont été préparées sur la base des renseignements disponibles les plus sûrs. Elles ne prétendent pas être exhaustives et devront être considerées comme un guide. Le groupe Sigma-Aldrich Inc., ne pourra être tenu responsable des dommages résultant de l'utilisation ou de tout contact avec le produit sus-mentionné. Voir verso de la facture ou du bulletin de livraison pour nos termes et conditions de vente. Copyright 2007 Sigma-Aldrich Co. Copies en papier autorisées pour usage interne uniquement.

LIMITE DE RESPONSABILITÉ
A utilisation exclusive pour la recherche et le développement ; ne pas utiliser à des fins pharmaceutiques.

C.4. CAMPHOROQUINONE

Material Safety Data Sheet

Issue Date: 11/28/2006

Section 1: Chemical Product and Company Identification

Cat#: 17181

Part Name: d-CAMPHORQUINONE

Supplier: Polysciences, Inc.
400 Valley Road
Warrington, PA 18976
Telephone #215-343-6484

Section 2: Composition/ Information on Ingredients

Item#	Name	CAS#	% in product
1	Camphorquinone	010373781	100

OSHA (ACGIH) Exposure Limits

		TWA		STEL		CEILING	
		ppm	mg/	ppm	mg/m3	ppm	mg/m3
CAS#: 010373781	IDLH: NE						
OSHA		NE	NE	NE	NE	NE	NE
ACGIH		NE	NE	NE	NE	NE	NE

Section 3: Hazards Identification

Toxicological properties are not known.

Section 4: First Aid Measures

Brush off the skin.

Contact medical personnel.

Flush eyes with flowing water for at least 15 minutes.

If swallowed, wash out mouth with water if person is conscious.

Separate eyelids with finger tips.

Wash skin with deluge of water for at least 15 minutes.

Section 5: Fire Fighting Measures

Flash point, deg F.: 392 Method:

UEL: no data LEL: no data Autoignition temperature, deg. F.: no data

Flammability Classification: no data Flame Propagation Rate: no data

Hazardous Combustion Products: none

Section 6: Accidental Release Measures

Any information listed below is to be considered in addition to internal guidelines for isolation of spill, containment of spill, removal of ignition sources from immediate area, and collection for disposal of spill by trained, properly protected clean up personnel.

No special measures are indicated.

Section 7: Handling and Storage

Store at room temp

Section 8: Exposure Controls/ Personal Protection

The use of eye protection in the form of safety glasses with side shields and the use of skin protection for hands in the form of gloves are considered minimum and non-discretionary in work places and laboratories. Any recommended personal protection equipment or environmental equipment is to be considered as additional to safety glasses and gloves.

Use chemical splash goggles and face shield.

Use latex or equivalent gloves.

Use process enclosures, local exhaust ventilation, or other engineering controls.

Section 9: Physical and Chemical Properties

Formula:	C10H14O2	vapor pressure:	no data
Formula Weight:	166.2	vapor density:	no data
boiling point:	>500	Specific gravity:	1.04
melting point:	392	ph:	no data
solubility:	nil	appearance: yellow powder slight	

Section 10: Stability and Reactivity

Chemical Stabilit stable

Conditions to Avoid: none

Incompatibility with other materials: none

Hazardous Decomposition Products: none

Hazardous Polymerization: will not occur

Section 11: Toxicological Information

Acute Data: no data

Subchronic data: no data

Section 12: Ecological Information

no data

Section 13: Disposal Considerations

The following chart lists the status of the chemical and its components in reference to 40 CFR Part 261.33. If the product is listed by code number the substance may be subject to special federal and state disposal regulations. If no codes are listed the material must be disposed in compliance with all Federal, State and Local Regulations.

CAS#	Waste Code	Regulated Name
010373781	not listed	not listed

Section 14: Transportation Data

Refer to bill of lading or container label for DOT or other transportation hazard classification , if any.

Section 15: Regulatory Information

All components of this product are on the TSCA public inventory.

Prop 65 - Column A identifies those items which are known to the State of California to cause cancer. Column B identified items which are known to the State of California to cause reproductive toxicity.

CAS#	Column A	Column B
010373781	no	no

State Regulatory Information :If a CAS# is listed below this material is subject to the listed state right-to-know requirements.

CAS#	
010373781	not listed

SARA Toxic Release Chemicals(as defined in Section 313 of SARA Title III)
This list identifies the toxic chemicals, including their de minimis concentrations for which reporting is required under Section 313 of the Emergency Planning and Community Right-to-Know Act (EPCRA). The list is also referred to as the Toxics Release Inventory (TRI) List.

CAS#	Regulated name	de minimis conc. %	Rep. Thres.
010373781	not listed	not listed	not listed

SARA Extremely Hazardous Substances and TPQs
This list includes hazardous chemicals as defined in 29 CFR 1910.1200(c); and extremely hazardous substances regulated under Section 302 of SARA Title III with their TPQs (in pounds), as listed in 40 CFR 355, Appendices A and B.

CAS#	Regulated name	TPQ (pounds)	EHS-RQ(pounds)
010373781	not listed	not listed	not listed

CERCLA
The hazardous substances, and their reportable quantities (RQs) are listed in the federal regulations at 40 CFR Part 302, Table 302.4. Release of a CERCLA hazardous substance in an amount equal to or greater than its RQ, in any 24-hour period, must be reported to the National Response Center at (800) 424-8802.

CAS#	Regulated name	RQ (pounds)
010373781	Not listed	Not listed

Section 16: Other Information

POLYSCIENCES, INC. provides the information contained herein in good faith but makes no representation as to its comprehensiveness or accuracy.
Individuals receiving this information must exercise their independent judgment in determining its appropriateness for a particular purpose.
POLYSCIENCES, INC. makes no representations or warranties, either expressed or implied of merchantability, fitness for particular purposes with respect to the information set forth herein or to which the information refers. Accordingly, POLYSCIENCES, INC. will not be responsible for damages resulting from the use of or reliance upon this information.

END OF MSDS

C.5. DMAEMA

Material Safety Data Sheet

Issue Date: 12/13/2006

Section 1: Chemical Product and Company Identification

Cat#: 00213

Part Name: 2-(N NDIMETHYLAMINO)ETHYL METHACRYLATE 2000 PPM MEHQ (DS #213)

Supplier: Polysciences, Inc.
400 Valley Road
Warrington, PA 18976
Telephone #215-343-6484

Section 2: Composition/ Information on Ingredients

Item#	Name	CAS#	% in product
1	2-(N,N-Dimethylamino)ethyl methacrylate	002867472	100

OSHA (ACGIH) Exposure Limits

	TWA		STEL		CEILING	
	ppm	mg/	ppm	mg/m3	ppm	mg/m3
CAS#: 002867472 IDLH: NE						
OSHA	NE	NE	NE	NE	NE	NE
ACGIH	NE	NE	NE	NE	NE	NE

Section 3: Hazards Identification

Causes skin and eye irritation.

Harmful if inhaled or swallowed.

May cause allergic skin reaction.

Hazard Ratings:
These ratings are Polysciences' Inc. own assessments of the properties of the material using the ANSI/NFPA 704 Standard. Additional information can be found by consulting in the NFPA published ratings lists (List 325 and List 49).

If no data is listed the information is not available.

Health	Flammability	Reactivity
2	2	1

Section 4: First Aid Measures

Flush eyes with flowing water for at least 15 minutes.

If swallowed, NO NOT INDUCE vomiting. Give 8 oz. of water or milk to drink. Call a physician or the POISON CONTROL CENTER immediately. Never give anything by mouth to an unconscious person.

Separate eyelids with finger tips.

Wash skin with deluge of water for at least 15 minutes.

Section 5: Fire Fighting Measures

Flash point, deg F.: 155 Method: OC

UEL: no data LEL: 1.2 Autoignition temperature, deg. F.: 463

Flammability Classification: IIIA Flame Propagation Rate: no data

Hazardous Combustion Products: nitrogen oxides

Section 6: Accidental Release Measures

Any information listed below is to be considered in addition to internal guidelines for isolation of spill, containment of spill, removal of ignition sources from immediate area, and collection for disposal of spill by trained, properly protected clean up personnel.

Remove ignition sources.

Section 7: Handling and Storage

Store at 4 deg. C.

Section 8: Exposure Controls/ Personal Protection

The use of eye protection in the form of safety glasses with side shields and the use of skin protection for hands in the form of gloves are considered minimum and non-discretionary in work places and laboratories. Any recommended personal protection equipment or environmental equipment is to be considered as additional to safety glasses and gloves.

Use chemical splash goggles and face shield.

Use latex or equivalent gloves.

Use process enclosures, local exhaust ventilation, or other engineering controls.

Section 9: Physical and Chemical Properties

Formula:	C8H15NO2	vapor pressure:	1 mm Hg @ 20 C
Formula Weight:	157.2	vapor density:	no data
boiling point:	384	Specific gravity:	0.93
melting point:	no data	ph:	no data
solubility:	soluble	appearance:	clear colorless liquid amine

Section 10: Stability and Reactivity

Chemical Stabilit stable

Conditions to Avoid: heat

Incompatibility with other materials: polymerizations initiators and catalysts; acids; oxidizers; reducers

Hazardous Decomposition Products: nitrogen compounds

Hazardous Polymerization: may occur on depletion of inhibitors

Section 11: Toxicological Information

Acute Data: LD50 oral rat 1550 mg/kg; LD50 dermal rabbit >3000 mg/kg; LD50 inhalation rat 620 mg/m3/4 hours

Subchronic data: possible sensitizer

Section 12: Ecological Information

no data

Section 13: Disposal Considerations

The following chart lists the status of the chemical and its components in reference to 40 CFR Part 261.33. If the product is listed by code number the substance may be subject to special federal and state disposal regulations. If no codes are listed the material must be disposed in compliance with all Federal, State and Local Regulations.

CAS#	Waste Code	Regulated Name
002867472	not listed	not listed

Section 14: Transportation Data

Refer to bill of lading or container label for DOT or other transportation hazard classification, if any.

Section 15: Regulatory Information

All components of this product are on the TSCA public inventory.

Prop 65 - Column A identifies those items which are known to the State of California to cause cancer. Column B identified items which are known to the State of California to cause reproductive toxicity.

CAS#	Column A	Column B
002867472	no	no

State Regulatory Information :If a CAS# is listed below this material is subject to the listed state right-to-know requirements.

CAS#			
002867472	FL	MA	PA

SARA Toxic Release Chemicals(as defined in Section 313 of SARA Title III)
This list identifies the toxic chemicals, including their de minimis concentrations for which reporting is required under Section 313 of the Emergency Planning and Community Right-to-Know Act (EPCRA). The list is also referred to as the Toxics Release Inventory (TRI) List.

CAS#	Regulated name	de minimis conc. %	Rep. Thres.
002867472	not listed	not listed	not listed

SARA Extremely Hazardous Substances and TPQs
This list includes hazardous chemicals as defined in 29 CFR 1910.1200(c); and extremely hazardous substances regulated under Section 302 of SARA Title III with their TPQs (in pounds), as listed in 40 CFR 355, Appendices A and B.

CAS#	Regulated name	TPQ (pounds)	EHS-RQ(pounds)
002867472	not listed	not listed	not listed

CERCLA
The hazardous substances, and their reportable quantities (RQs) are listed in the federal regulations at 40 CFR Part 302, Table 302.4. Release of a CERCLA hazardous substance in an amount equal to or greater than its RQ, in any 24-hour period, must be reported to the National Response Center at (800) 424-8802.

CAS#	Regulated name	RQ (pounds)
002867472	Not listed	Not listed

Section 16: Other Information

POLYSCIENCES, INC. provides the information contained herein in good faith but makes no representation as to its comprehensiveness or accuracy.
Individuals receiving this information must exercise their independent judgment in determining its appropriateness for a particular purpose. POLYSCIENCES, INC. makes no representations or warranties, either expressed or implied of merchantability, fitness for particular purposes with respect to the information set forth herein or to which the information refers. Accordingly, POLYSCIENCES, INC. will not be responsible for damages resulting from the use of or reliance upon this information.

END OF MSDS

Annexe D
Mécanisme d'Amorçage Photochimique

D.1. PRINCIPE DE PHOTOSENSIBILISATION

La photosensibilisation est un cas particulier d'amorçage photochimique. En effet, l'amorçage photochimique consiste à fournir de l'énergie sous forme lumineuse à un composé amorceur, de façon à le dissocier en radicaux libres à partir d'un état excité. Ce type de dissociation requiert une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la liaison covalente à rompre. Cette méthode nécessite que l'amorceur photochimique absorbe dans le domaine de longueur d'onde de rayonnement dont l'énergie est suffisante pour le dissocier. En revanche, la photosensibilisation consiste à employer un intermédiaire, absorbant un rayonnement moins énergétique, qui transférera l'énergie à un co-amorceur par collision : c'est le cas de notre complexe photoamorceur/agent réducteur.

D.2. PHOTOSENSIBILISATION DU COMPLEXE CQ/DMAEMA

Le photoamorçeur (photosensibilisateur) est la camphoroquinone (CQ). Après absorption d'un quanta d'énergie lumineuse suffisante, CQ se trouve dans un état de singulet excité qui peut, entre autres, subir une transformation interne vers un état de triplet excité accepteur d'électrons (temps de vie de la molécule : $< 10^{-6}$ s).
L'ensemble des différentes possibilités de transitions est représenté sur le diagramme de Jablonski (figure D.1) qui représente des possibilités de transitions électroniques, radiatives (traits pleins) ou non (pointillés), entre les niveaux énergétiques singulets (S) et triplets (T).

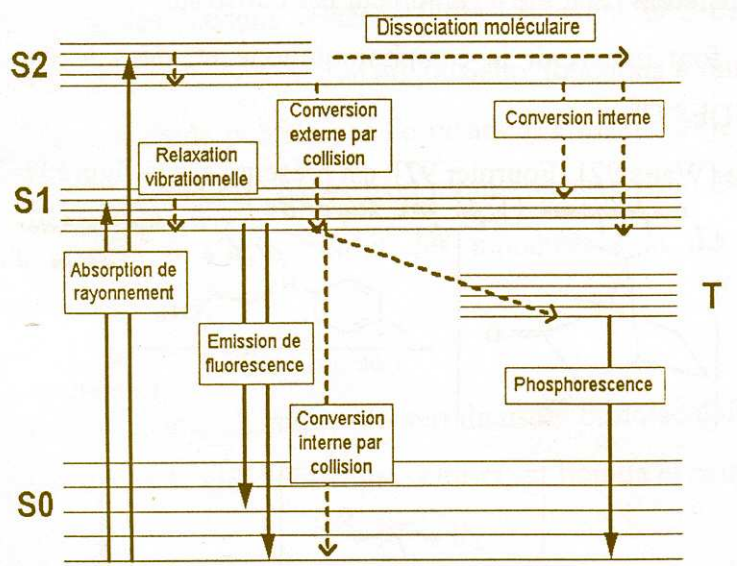


Figure D.1. *Diagramme de Jablonski*

À ce stade, le triplet excité s'associe avec son coamorceur agent réducteur amine, DMAEMA donneur d'électron, pour former un complexe excité appelé excimère ou exciplex (figure D.2). Ce complexe excité produit deux radicaux libres, suite au transfert d'un proton en α de l'amine sur la camphoroquinone. Enfin, l'excimère finit par se décomposer pour aboutir à la formation d'un

radical amine, amorceur, et du radical camphoroquinone. Le rôle de l'agent réducteur est, par conséquent, primordial puisque c'est son radical qui réagit avec les monomères [219].

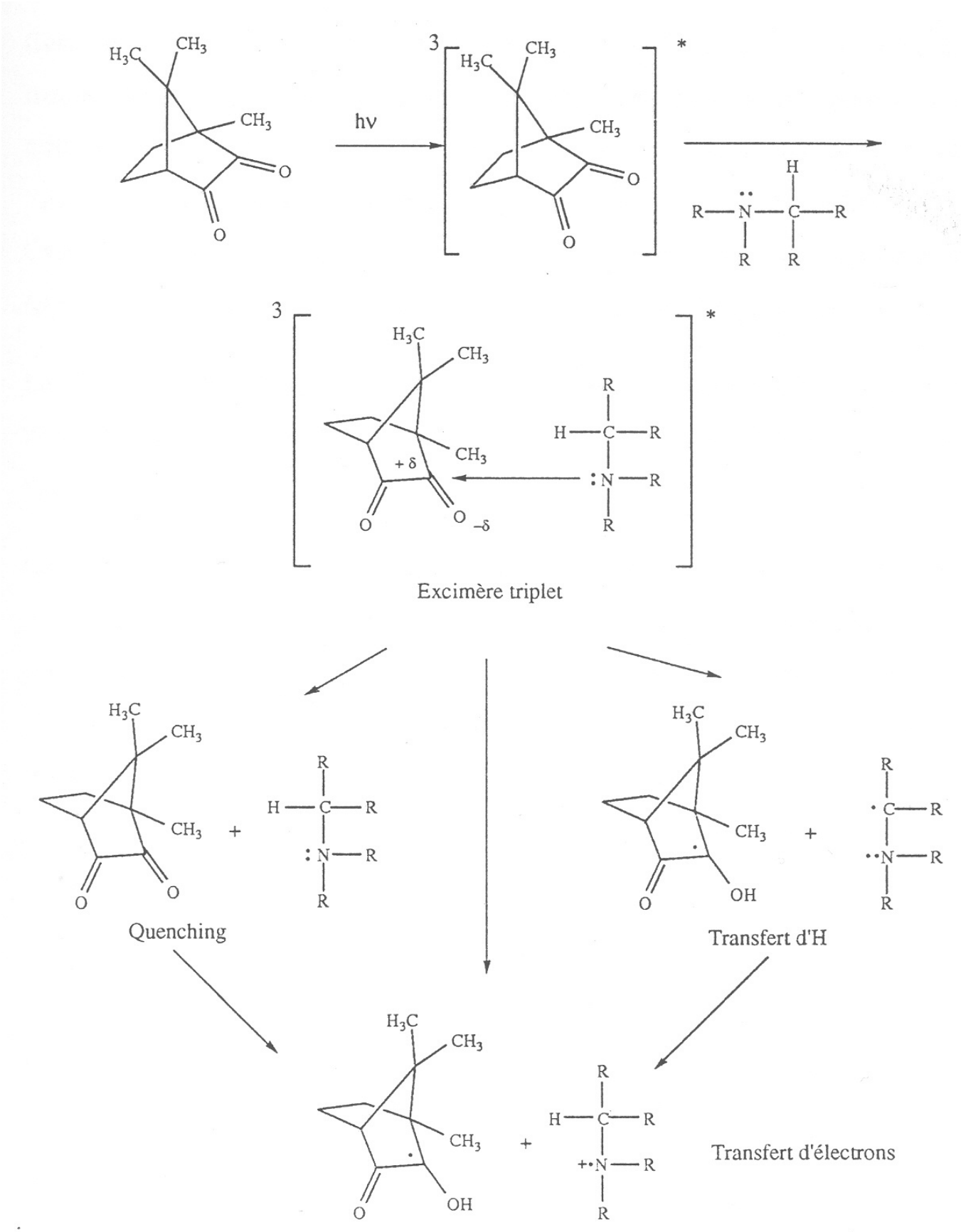


Figure D.2. *Formation présumée de radicaux amorceurs à partir de l'insolation de la camphoroquinone en présence d'une amine comme agent réducteur, selon Pappas S.P. et Mac Guniss L.C. [219]*

Le radical cétyle, dérivé de la camphoroquinone, est lui, totalement inactif et n'amorce pas en principe de polymérisation. Ils se recombine, en général, avec un autre radical cétyle pour former un pinacol ou retourne sous sa forme première (camphoroquinone) ou même forme l'alcool secondaire correspondant comme l'illustre la figure D.3.

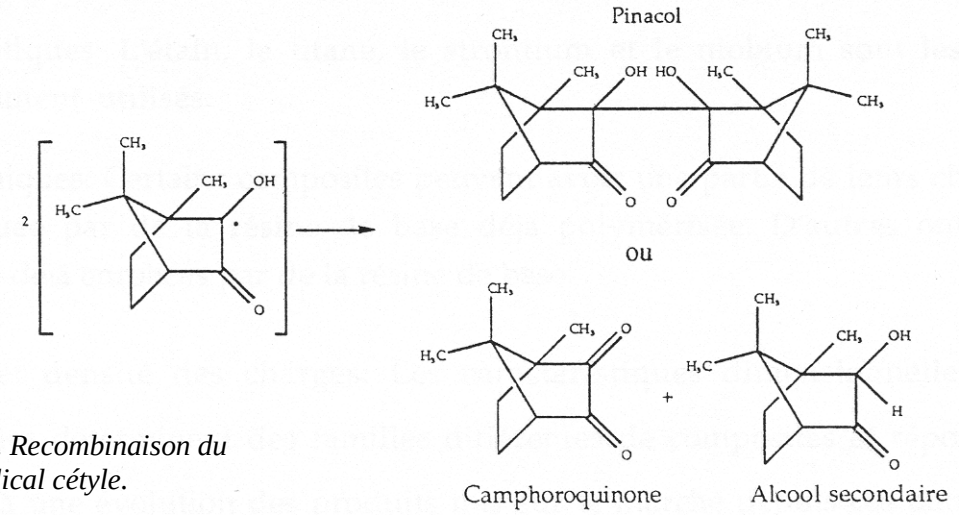


Figure D.3. *Recombinaison du radical cétyle.*

Annexe E
Domaine de Linéarité des Echantillons des Essais en DMTA (exemple du TEGDMA)

Il est indispensable de déterminer, préalablement à tout essai mécanique, le domaine de linéarité de l'échantillon. Il se défini comme l'ensemble des sollicitations pour lesquelles la contrainte reste proportionnelle à la déformation, c'est-à-dire l'ensemble des sollicitations pour lesquelles la loi de Hooke est respectée. En dehors du domaine de linéarité, les contraintes imposées au biomatériau sont trop importantes et provoquent une désorganisation structurelle de son réseau.
Par conséquent, afin de préserver l'intégrité de l'échantillon, c'est-à-dire pour que le matériau ne subisse aucune déformation irréversible et donc aucun endommagement structural irréversible, le suivi des valeurs de E', E" et tanδ doivent être réalisées dans le domaine de linéarité du biomatériau.

Il s'agit donc d'établir un programme d'essais préliminaires ou l'échantillon est soumis à un balayage en déformation sur différentes fréquence de sollicitation et à température constante (Dynamic Strain Sweep Test) (figure E.1.).
Cette expérimentation a été réalisée dans les conditions suivantes :

- balayage en déformation : de $2{,}5.10^{-3}$ à $2{,}5.10^{-1}$ %.
- fréquences : 0,01 et 0,1 Hz.
- température : 25 °C.

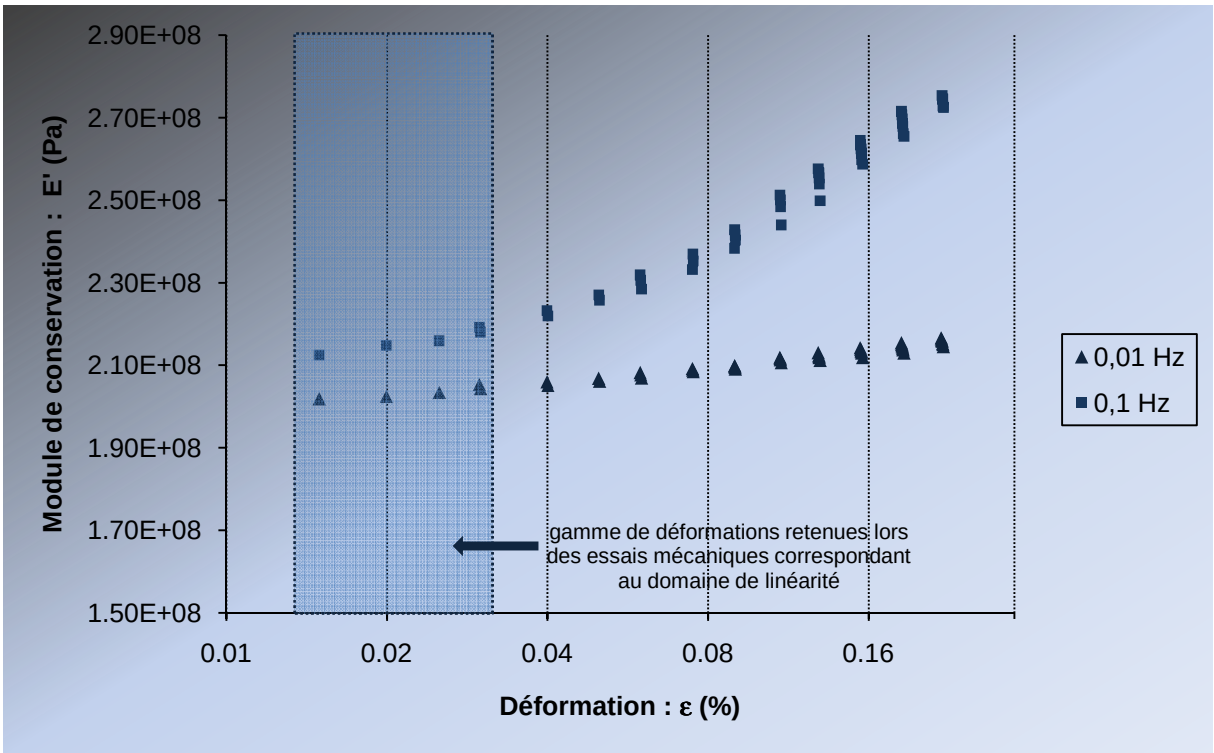


Figure E.1. *Mise en évidence du domaine de déformation linéaire pour les échantillons de TEGDMA.*

Le tableau E.1 montre, pour chaque famille de matrice, la gamme de déformation en accord avec le domaine de linéarité et les déformations retenues lors des essais mécaniques.

FAMILLE D'ECHANTILLON	DOMAINE DE LINEARITE	DEFORMATION RETENUE (%)
Bis-GMA	-	-
UEDMA	$0,01 < D_l < 0,02$	0,015
TEGDMA	$0,015 < D_l < 0,03$	0,02
Bis-GMA-TEGDMA (70/30)	$0,015 < D_l < 0,03$	0,02
Bis-GMA-TEGDMA (50/50)	$0,015 < D_l < 0,03$	0,02
UEDMA-TEGDMA (88.5/11.5)	$0,01 < D_l < 0,02$	0,015
UEDMA-TEGDMA (66.5/33.5)	$0,01 < D_l < 0,02$	0,015

Tableau E.1. *Domaine de linéarité et déformation retenue pour les différentes familles d'échantillon.*

Annexe F
Essais Préliminaires de Viscosité – Détermination du Domaine de Linéarité de l'UEDMA

Le domaine de linéarité d'un matériau peut être défini comme l'ensemble des sollicitations pour lesquelles la contrainte sera proportionnelle à la déformation. En dehors de ce domaine de linéarité, les contraintes imposées aux matériaux sont trop importantes et provoquent une désorganisation structurelle de celui-ci. Par conséquent, afin de préserver l'intégrité des échantillons, le suivi de la viscosité du produit doit se faire dans une gamme de déformation ou de vitesse respectant le domaine de linéarité du matériau à étudier.

Le logiciel RSI Orchestrator est configuré pour des essais en cisaillement. Il est paramétré selon un test de balayage en vitesse (ou fréquence) de cisaillement (« Steady Rate Sweep Test »), ce qui signifie que l'amplitude de déformation reste constante tandis que la vitesse (ou fréquence) de déformation va augmenter. Le protocole suivant a été imposé au logiciel :

- Test Set-up : Steady Rate Sweep Test (test de balayage en fréquence - vitesse de cisaillement en régime permanent).
- T° = 25° C.
- sweep mode (mode de balayage) = standard.
- vitesse de départ : 0,015 $rad.s^{-1}$
- vitesse finale : 50 $rad.s^{-1}$
- point par decade : 10.
- délai de mesure : 5s
- temps de mesure : 30s.

Les figures F.1 et F.2 montrent les courbes de vitesse (fréquence), viscosité, contrainte et temps enregistrées pour le monomère pur UEDMA.

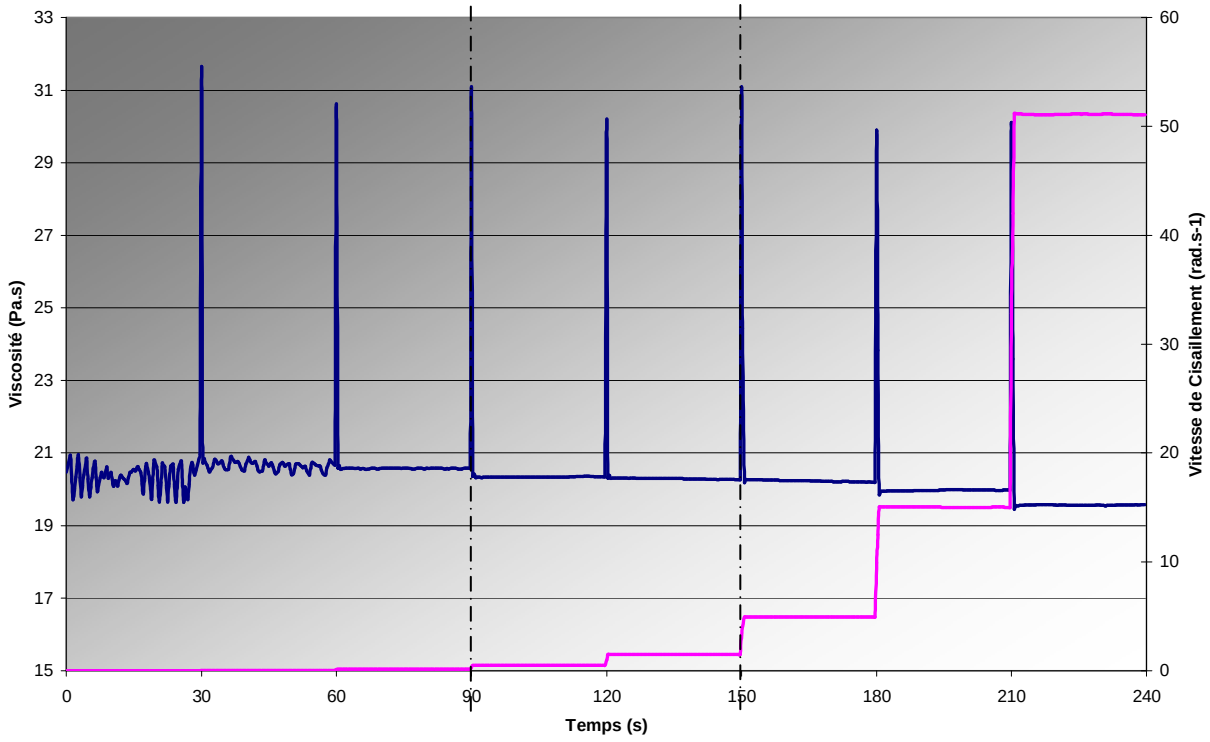


Figure F.1. *Courbe vitesse de cisaillement/viscosité/temps enregistrée pour le monomère UEDMA*

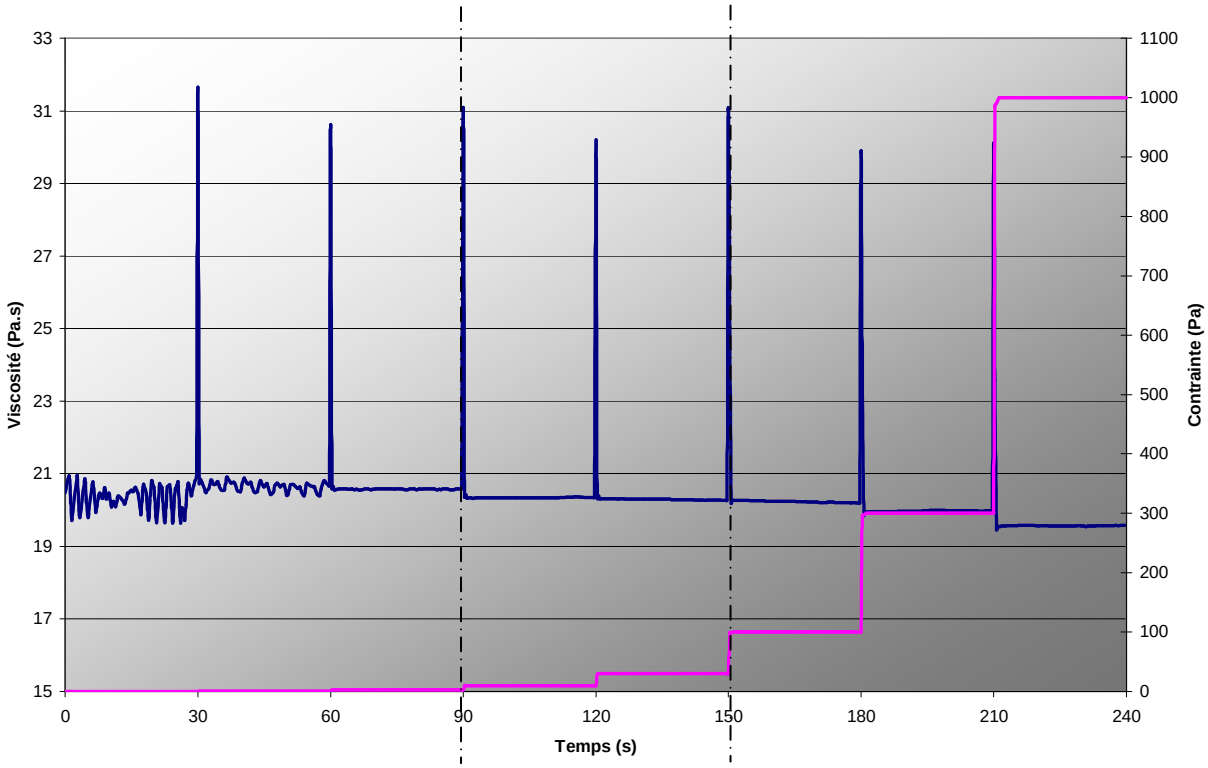


Figure F.2. *Courbes viscosité/contrainte/temps enregistrées pour le monomère UEDMA.*

Le domaine de linéarité d'UEDMA est situé à des vitesses de cisaillement comprises entre 0,5 et 5 $rad.s^{-1}$ avec des contraintes comprises entre 10 et 50 Pa. Au-delà, la viscosité diminue avec la vitesse de cisaillement.
Pour rester dans le domaine de linéarité de tous les produits testés, la gamme de vitesse de cisaillement retenue a été comprise entre 0,5 et 10 $rad.s^{-1}$.

Annexe G
Temps de Relaxation Thermodynamique du Système d'Enregistrement des Contraintes de Contraction

Une étude de faisabilité a déterminé le temps nécessaire aux échantillons testés lors des essais d'enregistrement des contraintes de contraction à relaxer la contrainte de dilatation thermique qui s'instaure lors de la phase d'irradiation. Nous avons choisi de réaliser cette étude sur des échantillons (n = 5) de TEGDMA réticulés car ils présentent le coefficient de dilatation thermique le plus élevé (10^{-4} K^{-1}).
Il a fallu 10 minutes au système pour retrouver un état d'équilibre thermodynamique (figure G.1) après une irradiation de 80s en mode Standard (protocole identique à celui présenté au chapitre 5.3.2). Cette durée a été utilisée comme référence pour l'enregistrement des contraintes de contraction maximales.

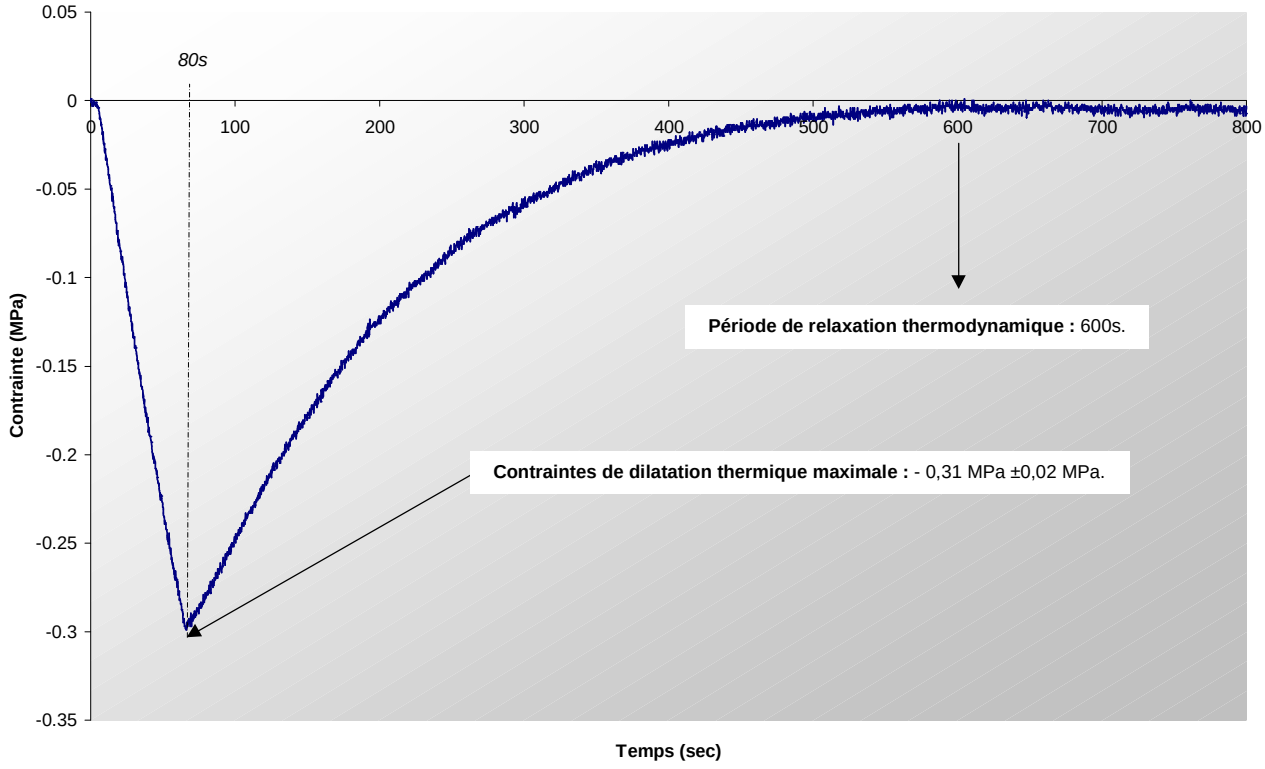


Figure G.1. *Diagramme contrainte/temps d'enregistrement des contraintes de dilatation thermique de TEGDMA polymérisé :*

- *durée de l'essai : 800s.*
- *insolation : Standard 80s.*
- *n = 5.*

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Michel DEGRANGE, Professeur, Faculté de Chirurgie Dentaire, Montrouge

Madame Nathalie SINTES-ZYDOWICS, Maître de Conférences, Université Claude Bernard, Lyon 1, Villeurbanne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur CHARTON Christophe

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Matrices expérimentales à usage odontologique : formulation, élaboration, caractérisation et leurs influences sur les contraintes de contraction"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

MATRICES EXPERIMENTALES A USAGE ODONTOLOGIQUE : FORMULATION, ELABORATION, CARACTERISATION ET INFLUENCES SUR LES CONTRAINTES DE CONTRACTION

RESUME

Les résines composites à base de polymères diméthacrylates sont des biomatériaux fréquemment employés en dentisterie où la matrice est synthétisée *in vivo* par photopolymérisation en chaîne radicalaire. En Odontologie Conservatrice, la contraction volumique dont cette matrice est le siège au cours de sa synthèse est un inconvénient majeur. Elle est, en effet, à l'origine de contraintes physiques souvent néfastes et mal contrôlées dès lors que le matériau, collé aux murs cavitaires, est élaboré en milieu confiné.

Aucune étude n'a permis à ce jour d'analyser de manière approfondie ce phénomène de contraintes de contraction au regard des conditions opératoires de la synthèse de la matrice. Le but de ce travail est donc d'isoler la problématique des contraintes internes en orientant exclusivement l'étude vers l'analyse de la matrice. En élaborant des prototypes à base de Bis-GMA et d'UEDMA et après caractérisation de certaines propriétés physico-chimiques, rhéologiques et thermodynamiques des mélanges de ces comonomères et des copolymères résultants, ce travail a permis de contribuer à une meilleure compréhension de la phénoménologie de la relaxation viscoélastique qui gouverne la dissipation des contraintes de contraction.

Mots clés : *matrice diméthacrylate, réticulation, contraintes de contraction, mobilité moléculaire, relaxation viscoélastique.*

ABSTRACT

Composite materials containing polymers are biomaterials frequently employed in dentistry where the matrix is synthesized *in vivo* by photocured radical chain. In Operative Dentistry, the resulting shrinkage strain produced during the synthesis of this matrix is a major disadvantage. It is, indeed, at the origin of often harmful and badly controlled physical stresses since the material, stuck to the cavity walls, is elaborated in confined surroundings.

No study to date allowed analyzing thoroughly this phenomenon of contraction taking into consideration the operating conditions of the synthesis of the matrix. The goal of this work is thus to exclusively isolate the set of problems of the internal stresses by directing the study towards the matrix analysis. By elaborating prototypes based on Bis-GMA and UEDMA and after characterization of certain physicochemical, rheological and thermodynamic properties of mixtures of these comonomers and of the resulting copolymers, this work made it possible to contribute to a better understanding of the phenomenology of the viscoelastic relaxation which governs the dissipation of the shrinkage stress.

Keywords: *diméthacrylate matrix, cross-linking, shrinkage stress, molecular mobility, viscoelastic relaxation.*

DISCIPLINE : Génie des procédés

LABORATOIRE DE RECHERCHE : Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, CNRS (UPR 6811), 1 rue Grandville, BP 20451, 54.001 Nancy Cedex