



HAL
open science

Caractérisations rhéologiques des résines composites: dynamique de prise

Antoine Kleinclaus

► **To cite this version:**

Antoine Kleinclaus. Caractérisations rhéologiques des résines composites: dynamique de prise. Sciences du Vivant [q-bio]. 2003. hal-01733137

HAL Id: hal-01733137

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01733137>

Submitted on 14 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.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>

ACADEMIE DE NANCY-METZ

UNIVERSITE HENRI POINCARÉ-NANCY I
FACULTE DE CHIRURGIE DENTAIRE

Année 2003

Double

N° 1542

02-03

THESE

pour le

**DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR
EN CHIRURGIE DENTAIRE**

par

Antoine KLEINCLAUSS

Né le 06 septembre 1974 à Laxou



DS 2311

**CARACTERISATIONS RHEOLOGIQUES
DES RESINES COMPOSITES :
DYNAMIQUE DE PRISE**

Présentée et soutenue publiquement le **31 JAN. 2003**

Examinateurs de la thèse :

Mr. J.P.LOUIS,	Professeur des Universités
Mr. L. CHOPLIN	Professeur des Universités
Mr J.J.BONNIN	Maître de Conférence
Mr J. ELIAS	Assistant Hospitalier Universitaire
Mr Ph. MARCHAL	Ingénieur

Président
juge
juge
juge
juge

BU PHARMA-ODONTOL



D

104 062228 8

r

ACADEMIE DE NANCY-METZ

UNIVERSITE HENRI POINCARRE-NANCY I
FACULTE DE CHIRURGIE DENTAIRE

Année 2003

N° 1542

THESE

pour le

**DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR
EN CHIRURGIE DENTAIRE**

par

Antoine KLEINCLAUSS

Né le 06 septembre 1974 à Laxou



DB 27311

**CARACTERISATIONS RHEOLOGIQUES
DES RESINES COMPOSITES :
DYNAMIQUE DE PRISE**

Présentée et soutenue publiquement le

Examineurs de la thèse :

Mr. J.P.LOUIS,	Professeur des Universités
Mr. L. CHOPLIN	Professeur des Universités
Mr J.J.BONNIN	Maître de Conférence
Mr J. ELIAS	Assistant Hospitalier Universitaire
Mr Ph. MARCHAL	Ingénieur

Président
juge
juge
juge
juge

Assesseur(s) : Docteur C. ARCHIEN - Docteur J.J. BONNIN
Membres Honoraires : Pr. F. ABT - Dr. L. BABEL - Pr. S.DURIVAUX - Pr. G. JACQUART -Pr. D. ROZENCWEIG -
Pr. M. VIVIER
Doyen Honoraire : J. VADOT

Sous-section 56-01 Pédodontie	M. Mme Mlle Mlle X	J. PREVOST D. DESPREZ-DROZ V. MINAUD A. SARRAND	Maître de Conférences Maître de Conférences Assistant Assistant Assistant
Sous-section 56-02 Orthopédie Dento-Faciale	Mme Mlle Mme Mme Mlle	M.P. FILLEUL A. MARCHAL M. MAROT-NADEAU D. MOUROT A.WEINACHTER-PETITFRERE	Professeur des Universités* Maître de Conférences Assistant Assistant Assistant
Sous-section 56-03 Prévention, Epidémiologie, Economie de la Santé, Odontologie légale	M. M.	M. WEISSENBACH O. ARTIS	Maître de Conférences* Assistant
Sous-section 57-01 Parodontologie	M. M. M. Mlle M.	N. MILLER P. AMBROSINI J. PENAUD A. GRANDEMENGE M. REICHERT	Maître de Conférences Maître de Conférences Maître de Conférences Assistant Assistant
Sous-section 57-02 Chirurgie Buccale, Pathologie et Thérapeutique, Anesthésiologie Et Réanimation	M. M. M. M. M. Mlle	P. BRAVETTI J.P. ARTIS D. VIENNET C. WANG P. GANGLOFF A. POLO	Maître de Conférences Professeur 2 ^{ème} grade Maître de Conférences Maître de Conférences* Assistant Assistant
Sous-section 57-03 Sciences Biologiques (Biochimie, Immunologie, Histologie, Embryologie, Génétique, Anatomie pathologique, Bactériologie, Pharmacologie)	M. M. Mme	A. WESTPHAL J.M. MARTRETTE L. DELASSAUX-FAVOT	Maître de Conférences * Maître de Conférences Assistant
Sous-section 58-01 Odontologie Conservatrice, Endodontie	M. M. M. M. M. M. M.	C. AMORY A. FONTAINE M. PANIGHI J.J. BONNIN P. BAUDOT C. CHARTON J. ELIAS	Maître de Conférences Professeur 1 ^{er} grade * Professeur des Universités * Maître de Conférences Assistant Assistant Assistant
Sous-section 58-02 Prothèses (Prothèse conjointe, Prothèse adjointe partielle, Prothèse complète, Prothèse maxillo-faciale)	M. M. M. M. Mlle M. M. M. M. M.	J.P. LOUIS C. ARCHIEN C. LAUNOIS J. SCHOUVER M. BEAUCHAT D. DE MARCH L.M. FAVOT A. GOENGRICH K. JHUGROO	Professeur des Universités* Maître de Conférences * Maître de Conférences Maître de Conférences Assistant Assistant Assistant Assistant Assistant
Sous-section 58-03 Sciences Anatomiques et Physiologiques Occlusodontiques, Biomatériaux, Biophysique, Radiologie	Mlle M. Mme	C. STRAZIELLE B. JACQUOT V. SCHMIDT MASCHINO	Professeur des Universités* Maître de Conférences Assistant

*Par délibération en date du 11 décembre 1972,
la Faculté de Chirurgie Dentaire a arrêté que
les opinions émises dans les dissertations
qui lui seront présentées
doivent être considérées comme propres à
leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner
aucune approbation ni improbation.*

A NOTRE PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Professeur J.P. LOUIS

Officier des Palmes académiques

Doyen de la Faculté de Chirurgie Dentaire de l'Université Henri
Poincaré, Nancy-I

Docteur en Chirurgie Dentaire

Docteur en Sciences Odontologiques

Docteur d'Etat en Odontologie

Professeur des Universités

Responsable de la sous-section : Prothèses

*Vous nous faites l'honneur de présider le jury
d'examen de notre thèse.*

*Votre écoute et votre compréhension ont fait naître
en nous un profond sentiment de respect et
d'admiration.*

A NOTRE JUGE

Monsieur le Professeur L.CHOPLIN

Professeur des Universités à l' Ecole Nationale Supérieure des
Industries Chimiques de Nancy

Titulaire d'une Chaire Industrielle en Génie des Milieux Complexes

Directeur du Centre de Génie Chimique des Milieux Complexes

*Vous nous avez fait l'honneur de nous accueillir au sein
du Gemico et de nous faire partager votre passion.*

*Nous vous sommes très reconnaissant de nous avoir
ouvert de nouveaux horizons.*

Soyez assuré de notre plus grand respect.

A NOTRE JUGE

Monsieur le Docteur J.J. BONNIN

Docteur en Chirurgie Dentaire

Docteur de l'Université Henri Descartes de Paris V

Maître de Conférences des Universités

Responsable de la Sous-section : Chirurgie Buccale, Pathologie et
Thérapeutique, Anesthésiologie et Réanimation

*Vous nous faites l'honneur de bien vouloir juger
notre travail. Votre disponibilité auprès des
étudiants nous a toujours inspiré estime et
considération.*

*Merci de nous avoir fait profiter de votre
enseignement.*

A NOTRE DIRECTEUR DE THESE

Monsieur le Docteur J. ELIAS

Docteur en Chirurgie Dentaire

Assistant hospitalier universitaire

Sous-section : Odontologie conservatrice - Endodontie

Vous nous avez l'honneur de nous accepter à vos côtés.

Vos compétences et vos conseils nous ont permis de mener à bien ce travail.

Veillez trouver en cet ouvrage l'expression de toute notre reconnaissance pour nous avoir conduit tant sur la voie professionnelle que personnelle.

A NOTRE JUGE

Monsieur le Docteur Ph. MARCHAL

Ingénieur au Centre de Génie Chimique des Milieux
Rhéologiquement Complexes

*Vous nous avez fait l'honneur d'essayer de nous
initier à la matière bien complexe qu'est la
rhéologie. Voyez en ce travail l'aboutissement de
tous vos efforts.*

*Nous admirons votre grande générosité et
apprécions le bonheur de vous compter parmi
nos amis.*

Aux deux femmes de ma vie Stéphanie et Sam,

A mes parents,

Avec tout l'amour qu'ils méritent.

A mes beaux parents

Pour le soutien qu'ils m'ont toujours apporté.

A mon petit neveu Louis.

Pour qu'il puisse se faire les dents sur ce présent ouvrage

A mes frères François et Charles,

Pour l'équipe que nous avons formée.

A leurs femmes Colette et Catherine.

Qui les supportent.

A Christine et Gonzague,

Pour tout ce qu'ils ont fait pour moi et plus encore.

A Gaël

Pour les 27 années que nous avons partagées et toutes celles qui vont suivre.

A Caro

Pour m'avoir soulagé au cours de cette 27^{ème} année

A ma famille, Nicole, Caroline, Julie, Manue, Mathilde, Isabelle, Evelyne, Michel, Jean-Pierre, et Christian.

A Julie, Claire et Salah,

Mes compagnons de galère.

A mes amis, Aude, Céline, Florence, Gaëlle, Nadège, Virginie, Charles, Cyril, Erick, Fabien, Yann.

A la génération suivante Victoire et Léo.

SOMMAIRE



1. INTRODUCTION

2. LES COMPOSITES

2.1. Historique

2.2. Les composites

- 2.2.1. Les composites de première génération
- 2.2.2. Les composites de deuxième génération
 - 2.2.2.1. Modification des composants et de leur taille
 - 2.2.2.2. Mode d'adhésion
 - 2.2.2.3. Mode de polymérisation
- 2.2.3. Les composites de troisième génération
 - 2.2.3.1. Les composites microfins
 - 2.2.3.2. Les différents composites de troisième génération
- 2.2.4. Les composites actuels
- 2.2.5. Conclusion

2.3. Nature des composites

- 2.3.1. Définitions
- 2.3.2. Phase continue ou matrice organique
 - 2.3.2.1. La base oligomérique
 - 2.3.2.2. Les contrôleurs de la viscosité
 - 2.3.2.3. Les contrôleurs de la polymérisation
 - 2.3.2.4. Les pigments et adjuvants
- 2.3.3. Phase dispersée ou phase minérale
 - 2.3.3.1. Définition
 - 2.3.3.2. Rôle de la phase dispersée
- 2.3.4. Union des deux phases

2.4. Classification des composites

- 2.4.1. Objectif
- 2.4.2. Classifications admises
 - 2.4.2.1. Classification en fonction du mode de polymérisation
 - 2.4.2.2. Classification en fonction de la taille des charges
 - 2.4.2.3. Autres classifications
- 2.4.3. Conclusion

2.5. Propriétés des composites

- 2.5.1. Propriétés mécaniques
 - 2.5.1.1. Résistance à la compression
 - 2.5.1.2. Résistance à la traction
 - 2.5.1.3. Module d'élasticité
 - 2.5.1.4. Dureté

- 2.5.1.5. Résistance à l'abrasion
- 2.5.2. Propriétés physiques
 - 2.5.2.1. Expansion thermique
 - 2.5.2.2. Retrait de polymérisation
 - 2.5.2.3. Absorption hydrique
- 2.5.3. Propriétés biologiques
 - 2.5.3.1. Biocompatibilité
 - 2.5.3.2. Tolérance parodontale
- 2.5.4. Propriétés esthétiques
 - 2.5.4.1. Les formes de restauration
 - 2.5.4.2. Le polissage du matériau
 - 2.5.4.3. Les propriétés optiques
- 2.5.5. Les propriétés radio-opaques

2.6. La polymérisation

- 2.6.1. Définition et objectif
- 2.6.2. Les différents types de polymérisation
 - 2.6.2.1. La polymérisation chimique ou chémozpolymérisation
 - 2.6.2.2. La photopolymérisation
 - 2.6.2.3. Les systèmes d'inhibition
- 2.6.3. Conclusion

3. LA RHEOLOGIE

3.1. Historique

3.2. Définition

3.3. Concepts généraux de la rhéologie

- 3.3.1. Le mouvement de cisaillement
- 3.3.2. Les différents types d'écoulement des liquides
 - 3.3.2.1. Notion d'écoulement
 - 3.3.2.2. Les représentations graphiques des différents types d'écoulement
 - 3.3.2.3. Analyse comparative des différents rhéogrammes
 - 3.3.2.4. Autre représentation graphique
- 3.3.3. Notion d'élasticité
 - 3.3.3.1. L'élasticité instantanée
 - 3.3.3.2. L'élasticité retardée ou différée
- 3.3.4. Conclusion

3.4. Concepts de la rhéologie appliqués à l'étude des composites

- 3.4.1. Introduction
- 3.4.2. Déformation
- 3.4.3. Contrainte
- 3.4.4. Relation déformation contrainte
 - 3.4.4.1. Modèle de Hooke
 - 3.4.4.2. Modèle de Newton
 - 3.4.4.3. Loi de HOOKE et loi de NEWTON

1. INTRODUCTION

En ce début de XXI^{ème} siècle, l'esthétique occupe une place prépondérante dans l'exercice quotidien du praticien. Dans les années 50 la demande esthétique concernait les dents antérieures alors qu'aujourd'hui elle concerne aussi les secteurs postérieurs. Les biomatériaux ont du s'adapter aux évolutions des comportements des patients. Ceci a conduit à la commercialisation de très nombreux matériaux aux compositions, propriétés et préconisations d'usage très variées. Si aujourd'hui les premières générations de composites sont abandonnées le praticien se trouve confronté à une multitude de produits. Afin de mieux comprendre ces matériaux nous en avons retracé l'historique et nous avons passé en revue les derniers travaux les concernant. Pour notre travail, il nous est apparu nécessaire de sélectionner quelques composites, tous hybrides mais aux caractéristiques particulières : Conditionnés sous forme de carapule ou sous forme de tube, présence de nanoparticules ou non et pourcentage volumique de charge variable. Cependant afin d'en caractériser le comportement rhéologique nous avons au préalable rappelé quelques notions fondamentales de rhéologie, nécessaires à une bonne interprétation des résultats obtenus. A l'aide d'un protocole établi au sein du GEMICO (Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes) nous avons testé ces composites afin de mettre en évidence d'éventuelles corrélations significatives entre les résultats obtenus et les caractéristiques des composites

2. LES COMPOSITES

2.1. HISTORIQUE

L'idée de trouver une alternative aux alliages métalliques est apparue au début du XX^{ème} siècle. En effet, d'un point de vue esthétique les alliages métalliques ne correspondaient plus à l'attente des patients et des praticiens. Dans un premier temps les ciments silicates apportaient des solutions dans le traitement des cavités de classe III et V des dents antérieures. Les ciments silicates, composés d'une matrice inorganique et de particules de verre d'alumino-silicates, sont restés un matériau de choix jusqu'au début des années 50. L'ensemble des propriétés de ce matériau semblait satisfaisant au moment de la mise en place mais montrait une altération significative sur une période de temps relativement courte. Le problème majeur était une dissolution rapide de la matrice. Ces dégradations du matériau entraînaient une faible pérennité des restaurations. De plus, à l'époque, on pensait que le pH acide de ces ciments pouvait endommager la vitalité pulpaire. C'est pourquoi on a essayé de neutraliser l'influence de l'acide par un coiffage à l'hydroxyde de calcium.

Les avancées scientifiques concernant la polymérisation et la découverte de nouveaux polymères ont ouvert de nouveaux horizons à la dentisterie restauratrice. Reprenant l'idée de se servir des résines comme matériau de obturation, les résines acryliques ont été introduites comme substitut des ciments silicates. Les modifications principales, afin de limiter l'altération, furent la réduction de taille des particules, l'intégration d'une amine tertiaire afin de permettre une chémo-polymérisation et l'intégration de colorants. Ces résines furent rapidement acceptées par l'ensemble de la profession du fait de leurs qualités physico-mécaniques, de leurs rendus esthétiques et de leurs facilités de polissage, cependant les problèmes associés à ces nouveaux matériaux sont apparus bien supérieurs à ceux des ciments silicates. Pourtant depuis le milieu du XX^{ème} siècle, la communauté scientifique cherche à améliorer ces propriétés et met sur le marché de nombreux produits de plus en plus performants dont l'usage est préconisé dans de multiples cas.

-1933	-Invention des méthacrylates de méthyle (MMA)
-1942	-Invention de la polymérisation à froid
-1949	-Le premier matériau plastique polymérisant à froid MMA arrive sur le marché ;
-1951	-Un composite à base de MMA est commercialisé.
-1951	-Hagger affirme qu'une liaison entre le matériau plastique et la dentine est possible.
-1963	-Buonocore présente la technique de mordantage à l'acide pour augmenter la liaison émail-matériau plastique.
-1963	-Bowen commercialise les premiers matériaux composites BIS-GMA qu'il a développés.
-1973	-Des études cliniques montrent que les composites ont une faible résistance à l'abrasion et ne sont pas indiqués pour la restauration des dents postérieures.
-1973	-Présentation des matériaux plastiques photopolymérisables
-1977	-Les composites microchargés arrivent sur le marché.
-1978	-Introduction de composites photopolymérisables.
-1978	-Fusayama décrit la technique « Total-etch ».
-1980	-Des études cliniques montrent que la faible résistance à l'abrasion représente encore un gros problème pour les composites dans la région des dents postérieures.
-1990	-La technique « Total-etch » est acceptée comme référence.

(tiré du livre « Dentisterie esthétique » de J.Schmidseder^[39])



2.2. LES COMPOSITES

2.2.1. Les composites de première génération

En 1962 Bowen et Lee mettent au point la première résine composite. Le principe de base est l'utilisation de polymères comme matrice organique associés à des charges minérales.

Le polymère utilisé est un diméthacrylate aromatique complexe (BIS-GMA) produit de réaction du bis phénol A et du glycidyl méthacrylate^[33] alors que la charge est constituée de macro particules inorganiques de quartz pouvant aller jusqu'à 100 microns et dont la charge volumétrique se situe entre 60 et 70 %^[54].

La cohésion de l'ensemble est assurée par un agent de liaison, le vinylsilane. (Camus et coll.1982)

De par sa composition faite de deux phases (inorganique et organique), le matériau fut identifié comme un composite. Cela est confirmé d'un point de vue scientifique car l'ensemble des propriétés du matériau est supérieur aux propriétés des composants pris séparément.

Tous ces composites de première génération ont été retirés du marché. Ils sont à l'origine de l'ensemble des composites actuels.

2.2.2. Les composites de deuxième génération

L'ensemble des travaux menés depuis BOWEN, a conduit à des modifications :

- des composants et de leurs tailles
- du mode d'adhésion chimique ou mécanique
- du mode polymérisation : composites chémopolymérisables et composites photopolymérisables

2.2.2.1. Modification des composants et de leur taille

Ces composites sont aussi appelés composites conventionnels modifiés. Tout en gardant un pourcentage volumétrique semblable aux composites de première génération, ils possèdent, d'une part, des particules de charges à la taille fortement réduite, aux environs de 8 microns, et d'autre part, un pourcentage de microparticules de silice

de 0,04 microns. Leurs résistances à la compression et à l'usure sont à peine celle de leurs prédécesseurs mais certains d'entre eux ont adopté une résine de base modifiée, le di-uréthane et sont photopolymérisables ^[54].

2.2.2.2. Mode d'adhésion

L'adhésion chimique

Les premières recherches afin de faire adhérer le composite à la dent ont été de nature chimique et orientées vers la mise au point d'un polymère adhésif pouvant servir d'agent de liaison entre le composite et les tissus durs de la dent. Buonocore et coll. 1956 furent les premiers à mettre au point un tel produit le « Cavity seal » qui n'était autre qu'un méthacrylate de l'acide glycéro-phosphoré ^[54].

Depuis, d'autres travaux ont été conduits afin d'obtenir des liaisons chimiques entre le polymère et les tissus dentaires.

-Lee, à l'origine des composites avec Bowen, se sépare de celui-ci et cherche à obtenir une adhésion par un phénomène de chélation des ions calciums des tissus minéralisés. Il abandonne les résines acryliques pour faire réagir le noyau époxy sur l'épichlorhydrine de glycérine.

-Reprenant une idée du japonais Masuhara, en 1968, Fischer et coll. ont mis au point un composite^[22] qui, grâce à l'utilisation d'un catalyseur spécial, le tri-n-butyle borane (TNBB) acquérait un pouvoir d'adhérence au tissu dentaire sans l'interposition d'une quelconque résine adhésive de liaison^[54].

L'adhésion mécanique

En 1955 Buonocore évoque l'idée de rechercher l'adhérence au tissu dentaire par des forces mécaniques. Pour cela, il préconise l'usage de l'acide orthophosphorique concentré à 37 % afin d'augmenter la porosité des tissus dentaires et ainsi favoriser l'adhésion mécanique.

En 1971, Gwinnett, grâce au microscope électronique à balayage, met à jour les modifications structurelles du tissu dentaire liées à

l'application d'acide et permet ainsi de mieux comprendre le mode de fonctionnement du mordantage^[24].

Assez curieusement, ce n'est que vingt ans plus tard que ce procédé fut exploité pour l'obturation au moyen de composites (Buonocore 1975, Silverstone et Dogon, 1975).

En 1975, Silverston a mis en évidence une double action de l'acide de mordantage :

- une perte de substance par érosion de quelque 2 à 14 microns
- une action de criblage en profondeur créant des mini-anfractuosités.

L'acide en dissolvant les prismes d'émail, crée des micro-anfractuosités d'une profondeur de 10 à 30 microns dans lesquelles le composite ou la résine de liaison non chargée s'infiltré sous forme de « tags » ou digitations^[24].

2.2.2.3. Mode de polymérisation

C'est en 1942 que le processus de polymérisation à froid a été inventé. Dans un premier temps, la polymérisation été activée par le mélange de deux composants constituant le composite : la chémopolymérisation, puis, en 1973 ont été présentés les premiers matériaux plastiques photopolymérisables : la photopolymérisation.

Les composites chémopolymérisables.

Ces matériaux se présentent soit sous forme de deux pâtes, soit sous forme d'une pâte et d'un liquide. L'un des composants contient un initiateur, le peroxyde de benzoyl, et dans l'autre se trouve une amine tertiaire aromatique accélératrice. La combinaison des deux va aboutir à la formation de radicaux libres qui vont initier la polymérisation de la résine.

Les composites photopolymérisables

Ce sont des matériaux dont la polymérisation va être initiée par la lumière. Dans un premier temps les rayons furent utilisés puis, ils furent abandonnés au profit de la lumière du spectre du visible. Ils se présentent sous forme d'un seul monocomposant contenant un

système initiateur. Celui-ci est composé d'une di-ketone et d'une amine tertiaire. La di-ketone photosensible absorbe les radiations lumineuses d'une longueur d'onde d'environ 470 nm. La di-ketone une fois excitée par la lumière va se combiner avec l'amine tertiaire et former ainsi un complexe qui va initier la polymérisation de la résine.

Il existe aussi un troisième type de composites, dits composites « duals » dont le processus de polymérisation fait à la fois appel à la chémo et à la photopolymérisation. Le système photosensible va initier la polymérisation alors que le processus chimique va le compléter. Ce type de composite se présente donc sous forme de deux pâtes conditionnées séparément.

2.2.3. Les composites de troisième génération

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

2.2.3.1. Les composites microfins

La principale modification apportée aux composites précédents est la nature submicronique des particules de charge, dont la taille moyenne est de 0,04 microns (au lieu des 40 des première et deuxième générations).

Cette taille de particule ne peut être obtenue par un simple broyage traditionnel, elle se fait par hydrolyse et précipitation à haute température de particules d'oxyde de silice, d'où leur nom d'oxyde de silice pyrogène ou pyrolithique. La faible taille des particules améliore considérablement l'esthétique et le poli de cette nouvelle génération de composite^[26]. Les particules, de dimension 10 fois inférieures à la longueur d'onde de la lumière visible, deviennent indétectables et se confondent visuellement dans la masse du composite^[54].

N.B: les longueurs d'onde du visible sont comprises entre 400 et 800 nanomètres. C'est à dire entre 0,4 et 0,8 μm or les particules sont de taille de 0,04 μm soit 10 fois inférieures à la plus faible longueur d'onde du visible.

Si le rendu esthétique a très nettement progressé, le rapport volume-surface des particules est si élevé qu'il interdit une incorporation massive de charges dans le composite sous peine d'en voir la viscosité trop élevée pour un usage dentaire. D'autre part, l'augmentation du pourcentage de résine matricielle entraîne des modifications des propriétés du matériau :

- coefficient d'expansion thermique 2,5 fois plus élevé que pour les composites normalement chargés (65 au lieu de 25)
- rétraction de prise 3 fois plus élevée (1,6 au lieu de 0,5) ^[54].

C'est la firme VIVADENT, qui la première a réussi à augmenter le volume de charges par une succession d'étapes qui aboutissent à l'incorporation de deux substances dans la composition des composites :

- une phase organique, la résine
- une phase inorganique, la silice pyrogène.

De nombreuses recherches ont abouti à la création de plusieurs types de composites dont la nature et la taille des composants varient.

2.2.3.2. Les différents composites de troisième génération

Les composites microfins homogènes :

Composés exclusivement de particules d'oxyde de silice, ils sont non commercialisés et ne servent qu'à des buts expérimentaux.

Les composites microfins hétérogènes :

Composés de particules d'oxyde de silice et de particules prépolymérisées

- la résine de base est soit le BIS-GMA soit le di-uréthane
- photopolymérisables, chimopolymérisables

- résistance à la compression 335 M Pa
- résistance à l'usure élevée
- un module d'élasticité nettement plus faible que les composites microfins homogènes.

Les composites hybrides simples ou complexes.

Ils représentent la catégorie la plus utilisée de nos jours. On distinguera deux catégories :

Les composites hybrides simples caractérisés par leurs charges composées d'une part de particules traditionnelles et d'autre part de particules d'oxyde de silice. Il existe des sous groupes de composites hybrides simples en fonction du pourcentage volumétrique de charges.

Les composites hybrides complexes qui sont, eux, caractérisés par la diversité des charges qui les constituent. On trouvera aussi bien des particules conventionnelles de petite taille, que des particules d'oxyde de silice, des particules prépolymérisées en copeaux, ou des particules prépolymérisées sphériques ou bien encore anguleuses.

Quels que soient les types de composites hybrides, ils possèdent des caractéristiques communes telles que :

- la radio-opacité de par leurs charges inorganiques constituées de verre de métaux (baryum)
- la résine de base est indifféremment du BIS-GMA ou du di-uréthane
- photopolymérisables pour la plupart,
- résistance à la compression d'environ 350 MPa (supérieure à 400 pour certains)
- résistance à l'usure supérieure de 5 à 10 fois selon les composites par rapport aux composites de première génération.

Une étude in vivo et in vitro sur 36 mois a montré que l'usure des composites de première génération pouvait atteindre 450 microns alors qu'elle n'atteint que 60 à 100 microns pour les composites hybrides ^[40].

2.2.4. Les composites actuels

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

Les laboratoires 3M sont les premiers, en 1982, à proposer un composite pour restauration postérieure (le P10). La charge minérale est très élevée (86%). La faible quantité de résine rend le coefficient d'expansion thermique proche de celui de la dentine. Les charges minérales sont de trois tailles différentes^[55] :

- 10 à 15 μm à concurrence de 12,5 %
- 1 à 10 μm à concurrence de 60,5 %
- <1 μm à concurrence de 27 %

Ce type de matériau présente une résistance à l'abrasion et la compression satisfaisante pour permettre des restaurations de classe I et II (Camus et coll., 1982)

Depuis, de nouvelles recherches ont abouti à l'élaboration de nouveaux produits :

Les composites « flow »

Ce sont des composites photopolymérisables à basse viscosité. Ils sont recommandés dans les cas de lésions cervicales, de restaurations pédodontiques et dans les cas de restaurations au niveau des zones à faible stress occlusal. La phase continue est constituée de diméthacrylate et les charges sont des particules inorganiques de taille allant de 0,7 à 3 μm . Ces charges présentent un pourcentage volumique compris entre 42 % et 53%. Ce faible pourcentage de charge entraîne une contraction de polymérisation élevée et une faible résistance à l'usure, ce qui en rend l'usage limité^[53].

Les composites condensables (« Packable »)

Ces composites sont composés d'une résine diméthacrylate et de charges qui sont des particules fibreuses, poreuses ou irrégulières présentes à hauteur de 66 à 70 %. Les interactions entre ces particules sont responsables du module d'élasticité très élevé. On peut citer pour exemple le composite Pyramid (laboratoire bisico) qui possède un module d'élasticité égal à 15,8 en milieu humide et 60 en milieu sec^[1]. Recommandés pour les obturations de classe I, II et VI (MOD), ils possèdent une faible rétraction de prise et une faible usure

(3,5 µm/an). Cependant une étude récente menée par Molinaro J.D. met en évidence une dureté des composites condensables inférieure à celle des amalgames ^[37]. De plus des études récentes menées par Abe et coll. ^[1] tendent à montrer que les qualités rhéologiques des composites dits « packable » ne sembleraient pas supérieures à celle de composites plus traditionnels^[1].

Les composites de laboratoires

Ils sont utilisés pour les restaurations indirectes au laboratoire de type inlays, onlays ou couronnes. La qualité de ces matériaux va dépendre de leurs préparations aux facteurs variables : lumière, pression, chaleur, vide.

Grâce à ces conditions d'obtention, ces composites présentent des propriétés physiques et mécaniques supérieures à celle des composites utilisés en méthode directe. Dans certains cas, ils sont renforcés par des fibres (FibreKor, Vectris).

2.2.5. Conclusion

Si ces trente dernières années ont vu de nombreuses avancées scientifiques en dentisterie, c'est certainement au niveau des restaurations esthétiques que les efforts ont été les plus importants.. Si aucune étude scientifique n'a pu prouver la toxicité des amalgames, l'évolution comportementale des patients du point de vue de l'esthétique pousse l'ensemble de la profession à s'orienter de plus en plus vers des restaurations composites tant au niveau des secteurs antérieurs qu'au niveau des secteurs postérieurs. De plus les recherches menées ont abouti à de très nombreuses modifications de composants, de structures et de pourcentages volumétriques permettant d'avoir à l'heure actuelle un matériau stable dans le temps. Cependant de nombreuses améliorations sont encore à prévoir dans un futur proche. Si les avancées des dernières décennies furent significatives, à l'heure actuelle il semblerait que l'on ne puisse améliorer les propriétés des composites qu'en changeant la base matricielle. En effet des travaux prometteurs^[41] ont été présentés sur l'utilisation de monomères expansifs, tels que les spiro-orthocarbonates, comme additifs aux résines méthacrylates ou époxy. De même l'incorporation de céramique à base de phosphate semblerait avoir un rôle de reminéralisation des tissus dentaires.

Si les propriétés des composites apparaissent convenables dans un objectif de restauration, il est évident qu'à plus ou moins long terme

elles seront encore optimisées et que les recherches s'orienteront de plus en plus vers un rôle régénérateur des composites.

2.3. NATURE DES COMPOSITES

2.3.1. Définitions

Terminologie : Un composite est une substance physique composée d'au moins deux constituants dont l'association lui confère des propriétés supérieures à celles des composants pris individuellement.

Composite dentaire : Les composites dentaires répondent aux propriétés générales des composites :

« Une résine composite dentaire est un matériau d'obturation composé de deux phases distinctes liées entre elles et dans lequel une phase dispersée (ou charge) complète les propriétés d'une phase continue (ou matrice).

- la phase continue est constituée par une résine organique (polymère)
- la phase dispersée, ou charge, est constituée de particules minérales de forme et de granulométrie variable en « suspension » dans la phase continue
- un liant assure la cohésion de ces deux phases. ». (Craig et Peyton , 1966)

2.3.2. Phase continue ou matrice organique

Cette matrice est une résine hétérogène de synthèse possédant de faibles qualités physiques. Elle représente en moyenne de 30 à 50 % du volume global de la résine composite alors qu'elle ne représente que 14 à 25 % du poids de celle-ci. Elle se compose :

- d'une base oligomérique dont la nature peut varier
- de contrôleurs de viscosité
- de contrôleurs de polymérisation
- d'adjuvant et de pigments de coloration

2.3.2.1. La base oligomérique

Les premiers ciments silicates résultaient de la réaction d'un acide phosphorique sur des particules de verre afin de former un gel de silicate. Les problèmes de solubilité ont conduit à l'introduction d'un système acrylique à base polyméthyl-métacrylate (PMMA). La contraction des monomères de Méthyl-Métacrylate en chaîne polymérique n'intervient qu'au cours de la polymérisation (chémo- ou photopolymérisation). Mais les chaînes de PMMA ainsi formées ne présentaient pas une résistance suffisante pour supporter les contraintes occlusales et de plus la polymérisation entraînait une contraction de prise aboutissant à une mauvaise adhérence entre le matériau et la surface de la cavité dentaire. Malgré quelques tentatives infructueuses pour améliorer la qualité de ces polymères, les matrices à base de MMA furent supplantées par d'autres matrices plus adaptées à l'usage dentaire :

la résine de BOWEN

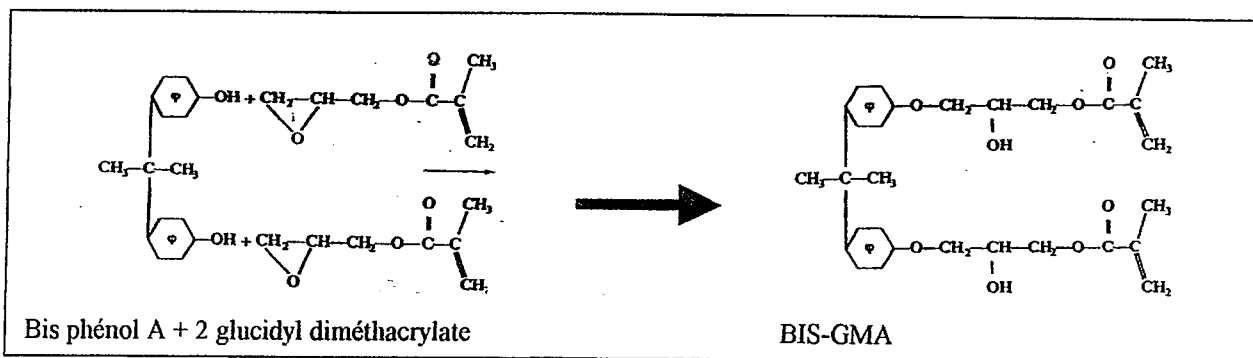
la résine de LEE

les résines aliphatiques de MASUHARA-FISCHER

Résine de BOWEN

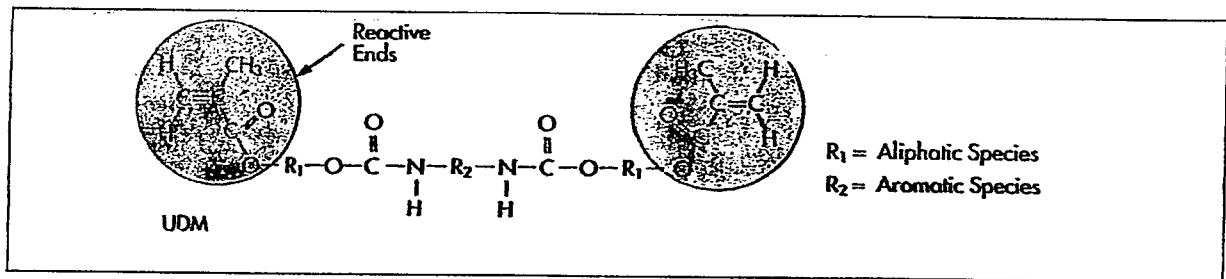
L'élément fondamental de la résine de Bowen est le Bis-GMA. C'est un monomère obtenu par la réaction d'une molécule de Bis-Phénol A et de deux molécules de Glycidyl-méthacrylate.

Le Bis-Phénol est une molécule possédant deux noyaux aromatiques qui lui assure sa rigidité et deux fonctions alcool (OH) qui vont réagir avec les fonctions époxy du Glycidyl-méthacrylate dont les groupements méthacryliques rendent possible la polymérisation.

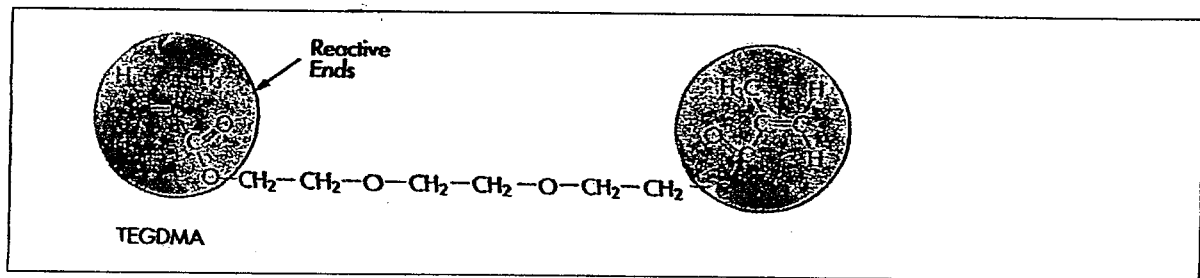


Cette résine de base qu'est la résine de Bowen a depuis subi des modifications afin d'en augmenter les propriétés. Ce sont les résines polyuréthane

-La résine à base d'uréthane di-méthacrylate (UDM). L'UDM est une chaîne aliphatique qui possède une fonction isocyanate qui remplace le Bis-phénol A par rapport à la formule de BOWEN.



-La résine à base de triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA). Une simple chaîne aliphatique va remplacer le Bis-Phénol A ou la chaîne aliphatique à fonction cyanate.



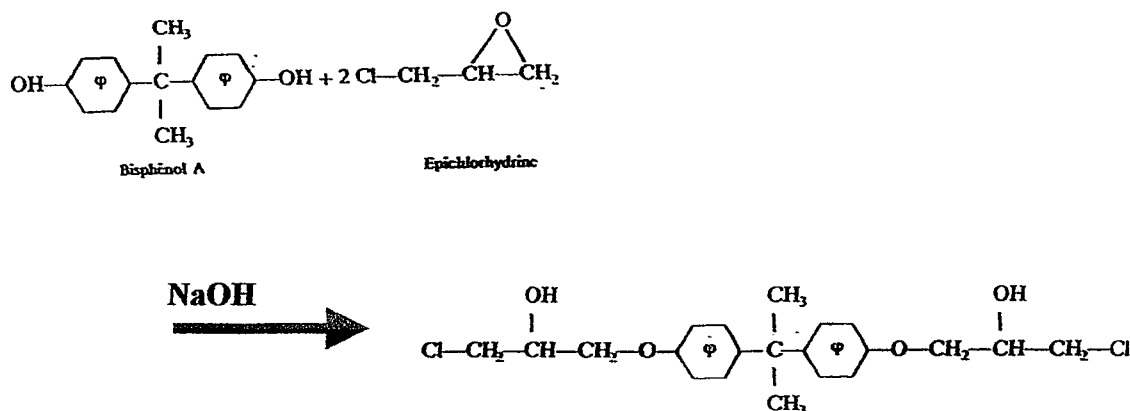
La résine de Bowen et l'UDM possédant une forte rigidité, leurs applications dans la cavité dentaire étaient rendues difficiles, c'est pourquoi elles sont commercialisées à l'heure actuelle en association avec le TEGDMA qui, du fait de sa faible viscosité, améliore la fluidité du composite et favorise son insertion. De plus cette dilution du Bis-GMA, permet l'incorporation d'un plus grand nombre de charges à la matrice résineuse. Cependant la forte réactivité du TEGDMA entraîne une contraction de prise plus importante, c'est pourquoi afin de diminuer la viscosité du Bis-GMA sans trop augmenter sa contraction, il est le plus souvent dilué par de l'EGDMA moins réactif^[41].

Résine copolymère de LEE

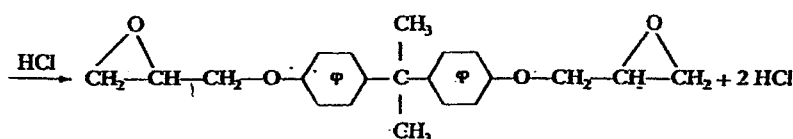
En parallèle avec Bowen, Lee exploite le BIS-Phénol A qu'il fait réagir avec une fonction époxy : l'épichlorhydrine glycérol. L'association d'une molécule de BIS-Phénol A et de deux molécules d'épichlorhydrine va aboutir à la perte de la fonction époxy. Cette perte de la fonction époxy entraîne la perte des propriétés de polymérisation

de cette résine. Par condensation LEE expulse deux molécules d'HCl et recrée deux fonctions époxy.

Réaction d'addition pure



Réaction de condensation : libération de HCl et formation de deux fonctions époxy



La résine est copolymérisée avec un diacrylate aliphatique qui se greffe sur sa fonction époxy. Le faible poids moléculaire des chaînes aliphatiques assure une bonne qualité de mouillage des parois de la cavité d'obturation.

La résine de Lee, inerte chimiquement et de faible toxicité, présente une hétérogénéité structurale qui lui permet d'augmenter ses liaisons intermoléculaires et ainsi d'assurer sa stabilité chimique.

Résine de FISCHER-MASUHARA (Polymétachrylate aliphatique)

Contrairement à Bowen et à Lee, Masuhara et Fischer^[22] ne basent plus leurs travaux sur l'utilisation d'un noyau aromatique mais sur plusieurs comonomères monofonctionnels de l'acide méthacrylique :

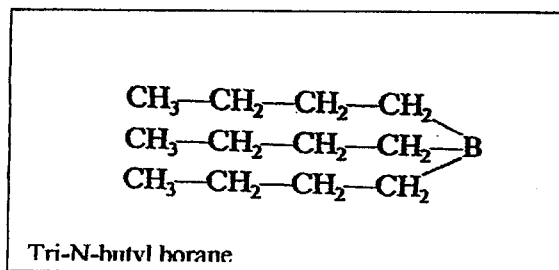
- l'acide méthyl-méthacrylate (MMA)
- l'acide méthacrylique (MAA)

Ou sur des comonomères difonctionnels :

le triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA)
l'éthylène glycol diméthacrylate.(EDMA)

La particularité de cette résine réside dans sa polymérisation qu'il faut initier par un apport d'énergie. Dans un premier temps Masuhara et Fischer utilisent le Péroxyde de benzoyle comme initiateur de réaction. Celui-ci, présentant une hypersensibilité à l'air et à l'humidité, la réaction de prise ne se fait pas en présence d'O₂ ou de H₂O, ce qui en rend l'usage dentaire difficile.

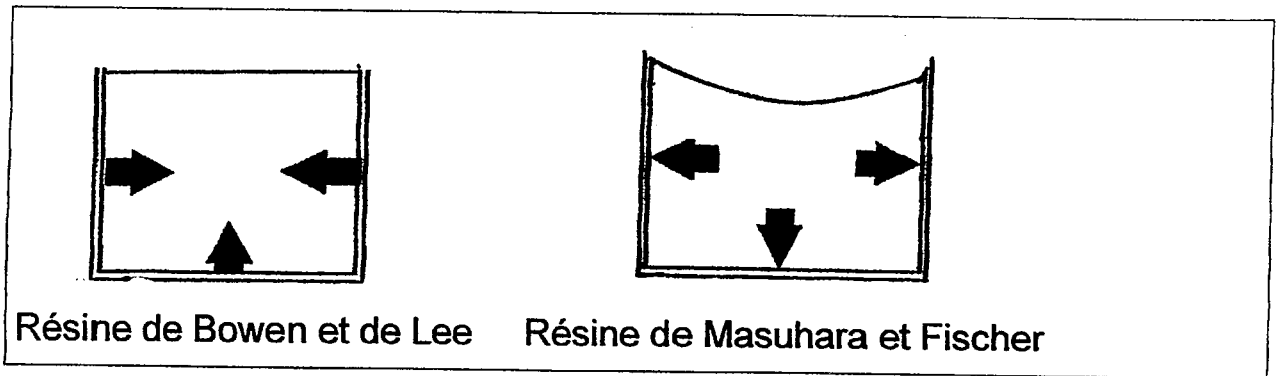
Masuhara et Fischer le remplace très vite par le tributyl borane (TBB), stable en présence d'oxygène et d'humidité.



L'utilisation du TBB a rendu l'usage des résines à base de comonomères de l'acide méthacrylique possible en milieu buccal et a apporté une amélioration principale dans la qualité de l'interface dent-matériau. En effet, les chaînes méthacryliques vont se greffer directement sur le carbone tertiaire de l'alanine des polypeptides dentaires.

Remarque : le Lauryl mercaptan et le Nitrate d'amonium cérique sont aussi utilisés comme initiateurs de la polymérisation des résines de Masuhara et Fischer.

Si dans les résines de Bowen et Lee, la polymérisation s'initie au centre du matériau et se propage de manière centripète, dans la résine de Masuhara et Fischer, la réaction de prise s'initie au niveau de l'interface dent-matériau et se propage de manière centrifuge. Ceci a pour conséquence une diminution du hiatus entre la dent et le composite qui va augmenter l'étanchéité et diminuer la percolation bactérienne.



Les nouvelles résines^[41]

Bien que ces trois types de résines restent communément utilisés, les scientifiques cherchent continuellement à en modifier la composition. Ces résines, indispensables aux composites, sont responsables de la majorité des faiblesses des composites.

On notera, en particulier :

- **les monomères non-rétractables**. Les travaux d'une équipe coréenne, C.M.Chung, J.G.Kim, M.S.Kim, K.M.Kim et K.N.Kim^[16] ont permis d'obtenir une résine matricielle présentant une contraction de prise plus faible (nous verrons dans le chapitre sur les propriétés physiques toute l'importance d'une faible contraction de prise). Ils ont abouti à la formulation d'un nouveau polymère le TTEMA (Tris[4-(2'-hydroxy-3'-méthacryloyloxypropoxy)phenyl] méthane), qui selon l'Academy of Dental Materials est promis à un bel avenir.
- **Les monomères eutectiques**, non commercialisés ils présentent une plus faible viscosité que le Bis-GMA.
- **les résines hydrophobes** dont l'objectif est de lutter contre l'absorption hydrique et ainsi de préserver l'intégrité des liaisons matrice-charges dont l'hydrolyse provoque une décohésion du système.
- **les monomères bipolaires**, dont le caractère hydrophile permettrait une meilleure pénétration des tubulis dentinaires et le caractère hydrophobe assurerait une meilleure qualité de polymérisation des molécules monomériques.
- **les monomères à haut degré de conversion**. Les monomères actuels ne présentent qu'un degré de conversion de 54,6 % pour les hybrides et 60,6 % pour les composites microchargés. Ce faible taux induit des plus faibles propriétés physico-mécaniques que celles espérées au vue de la composition de ces matériaux.^[37] L'augmentation du degré de conversion des monomères va induire une augmentation de la rigidité donc le matériau devient plus cassant.

L'utilisation du MBL (α -méthylène- γ -butyrolactone) en lieu et place du TEGDMA apporte une amélioration du degré de polymérisation sans atténuer les qualités du composite^[41].

A l'heure actuelle l'incorporation d'adjuvants^[41] semble apporter des solutions aux problèmes que posent les composites. On retiendra l'adjonction de chlorhexidine dont l'efficacité à long terme est discuté, l'adjonction d'un antibactérien le MDBP ou l'adjonction de fluorure sous forme de NaF pour un relargage de fluore^[20].

-Les monomères radio-opaques. Anzai et coll. ont cherché à mettre au point un monomère possédant des propriétés radio-opaques. Ils ont aboutit à la formation d'un monomère polyfonctionnel à base de cyclophosphazene (octachlorocyclotetraphosphazene) auquel ils greffent du bromophénol radio-opaque. Même si les propriétés de la matrice obtenue sont faibles, ces recherches semblent prometteuses^[2].

2.3.2.2. Les contrôleurs de la viscosité

La base oligomérique des composites est constituée de monomères à haut poids moléculaire ce qui leur confère une faible viscosité (coefficient de viscosité élevé) ce qui les rend difficiles d'utilisation en dentisterie. Comme nous le verrons plus tard, le poids moléculaire des monomères joue un rôle prépondérant dans les propriétés à l'écoulement d'un matériau (les frictions des molécules entre-elles constituent le principal facteur influençant la fluidité d'un matériau). C'est pourquoi afin de rendre les composants de base des résines de Bowen, de Lee et de Masuhara-Fischer exploitables, il leur a été ajouté des monomères de poids moléculaire plus faible ce qui va fluidifier la phase continue. De plus l'adjonction de monomères à plus faible poids moléculaire permet d'augmenter le volume de charges qui peut être incorporé dans la matrice.

Les abaisseurs de la viscosité du BIS-GMA

- le BIS-MA ou bisphénol méthacrylate qui est un diméthacrylate à noyau bisphénol A.
- l' EG-DMA (l'éthylène glycol diméthacrylate) ou le TEG-DMA (triéthylène glycol diméthacrylate) qui sont tous deux à base d'éthylène.
- le HEMA (hydroxy-ethyl-méthacrylate)^[12]

Les abaisseurs de viscosité des résines époxy

Les diacrylates (méthane, éthane, propane...-diacrylate) qui vont polymériser avec la fonction époxy et de plus ils polymérisent entre eux. On est donc en présence d'un système à double matrice :

- copolymérisation époxy-Diacrylate
- polymérisation des chaînes diacrylates.

2.3.2.3. Les contrôleurs de la polymérisation

Les contrôleurs de la polymérisation sont des molécules qui vont s'associer à la résine matricielle afin de pouvoir initier, activer et inhiber la polymérisation. En effet la base oligomérique doit pouvoir être stockée et conditionnée sous une forme qui en rend l'usage dentaire possible. Il faut pouvoir déclencher cette polymérisation au moment désiré et éviter une polymérisation spontanée du composite.

De manière générale, ils se répartissent en deux catégories :

- les systèmes activateur-initiateur
- les systèmes d'inhibition

De plus ils varient en fonction du type de composite utilisé (chémo, photopolymérisables aux UV, à la lumière du visible ou « duals »).

Nous développerons ces contrôleurs de la polymérisation dans le chapitre 6 entièrement consacré à la polymérisation.

2.3.2.4. Les pigments et adjuvants^[49]

Afin d'obtenir un rendu esthétique convenable , il a été nécessaire de modifier les propriétés optiques des composites. Pour cela des pigments ont été ajoutés à la résine.

Des absorbeurs d'UV : leur rôle est d'absorber les rayons ultraviolets afin d'inhiber toutes les colorations des matières plastiques. On notera pour exemple : la benzophénone-2-hydroxy-méthoxy, le 2-(2'-hydroxy-5' méthylphényl)-benzotriazol et le phénylsalicilate.

Les pigments : ils possèdent des propriétés stables qui vont imposer la couleur aux composites. Ce sont essentiellement des oxydes de métaux. De plus différents agents fluorescents (le plus souvent des composés métalliques de terres rares) sont ajoutés au mélange.

2.3.3. Phase dispersée ou phase minérale

2.3.3.1. Définition

La phase dispersée représente environ 50 % du volume de la résine composite. Mais du fait du poids moléculaire de ses particules, la charge minérale représente 50 à 70 % du poids de la résine.

La charge minérale possède trois caractéristiques variables :

la nature chimique des particules de charge.

-**Les particules sont à base de silice (SiO_2) pure ou de silicophosphate ou encore de quartz.** Les particules de silice sont obtenues par fusion alors que les particules de quartz sont obtenues par fusion à haute température. Les silicates apparaissent dans les résines composites sous plusieurs formes cristallines telles que cristobalite, tridymite ou quartz.

-On trouve aussi des **particules à base de verre ou de céramique** qui sont des oxydes obtenus par fusion et broyage. Elles jouent un rôle essentiel dans l'obtention du rendu esthétique et dans le polissage final.

-**Les charges à base de métaux lourds : Verres borosilicatés et aluminosilicatés**, tels que le verre baryum obtenu par la réaction du verre avec un oxyde de baryum (BaO).

forme géométrique :

Les particules peuvent avoir différentes formes : sphérique, en copeaux, anguleuse... Ces différentes formes géométriques dépendent de la nature des charges ainsi que leur mode d'obtention.

granulométrie :

Elle joue un rôle primordial dans les propriétés mécaniques et esthétiques des résines composites et est à la base des différentes classifications de celle-ci.

La granulométrie et la forme géométrique seront développées dans le chapitre concernant la classification des composites. En effet les classifications les plus couramment admises sont basées sur la forme et la taille des particules.

2.3.3.2. Rôle de la phase dispersée

Elle diminue le pourcentage volumétrique de la phase continue. Or cette phase continue ou matrice est responsable des modifications volumétriques lors de la polymérisation. En augmentant le volume de charges incompressibles, il y a une diminution de la contraction de prise lors de la polymérisation.

Elle augmente les propriétés mécaniques de la résine composite : résistance à la compression, résistance à la traction, résistance à l'abrasion.

Elle augmente les propriétés esthétiques de la résine : La matrice apparaît transparente à léger reflet jaune, avec l'ajout de particules il est possible de modifier la teinte du composite. Les charges peuvent être transparentes, opaques, ou colorées ce qui permet en fonction de la nature de celle-ci d'obtenir un coefficient de réfraction le plus proche possible de la partie dentaire qui doit être reconstituée.

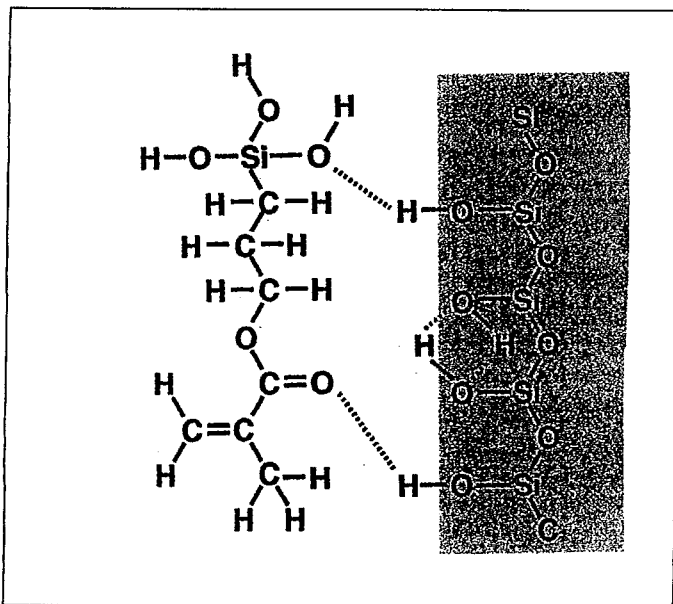
Elle est responsable de la radio-opacité. En particulier, les charges à base de métaux lourds confèrent à la résine des propriétés radio-opaques. Le plus utilisé est le verre de baryum obtenu par réaction du verre avec de l'oxyde de baryum mais on notera aussi le zinc (Zn), le bore (B), le zirconium (Zr), l'yttrium (Y), le zirconium, l'ytterbium et le lanthanum. Cette radio-opacité est rendue nécessaire dans les diagnostics radiographiques des lésions carieuses, des caries secondaires et des reprises de carie sous les obturations. De plus Willems en 1991^[58] a montré que les résines composites doivent posséder une radio-opacité légèrement supérieure à l'émail dentaire et ce plus particulièrement dans les secteurs postérieurs afin de permettre une détection radiographique précoce des lésions carieuses^[19].

2.3.4. Union des deux phases

Quelles que soient leurs natures, leurs formes et leurs granulométries, les charges nécessitent une phase de traitement afin de pouvoir se lier à la matrice^[36]. Un simple mélange des deux phases, continue et dispersée, n'entraîne aucune liaison chimique entre les polymères et les particules minérales. Pour obtenir un couplage des différents composants et ainsi une amélioration respective de ceux-ci, il faut les lier de manière chimique. Ce traitement est l'ensimage.

L'objectif de cette opération est de rendre les particules organophiles pour permettre une cohésion avec la matrice. A l'aide de produits silanés, on réalise une silanisation. En effet on définit un silane comme une molécule possédant un atome de silicium (Si) lié à trois fonctions alcool (OH).

Cette silanisation peut être effectuée grâce au trihydroxysilane qui possède une fonction silane et une fonction NH_2 . La fonction silane crée un pôle minéralophile et permet une liaison chimique avec les particules de silices de la charge dispersée alors que la fonction azotée crée un pôle organophile qui se lie aux polymères de la phase continue.



L'agent de couplage sera :

-pour les matrices à base de Bis-GMA et ses dérivés, l'alpha-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) ou le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane^[12].

-pour les résines polyuréthanes, le triméthoxypropyl aminosilane.

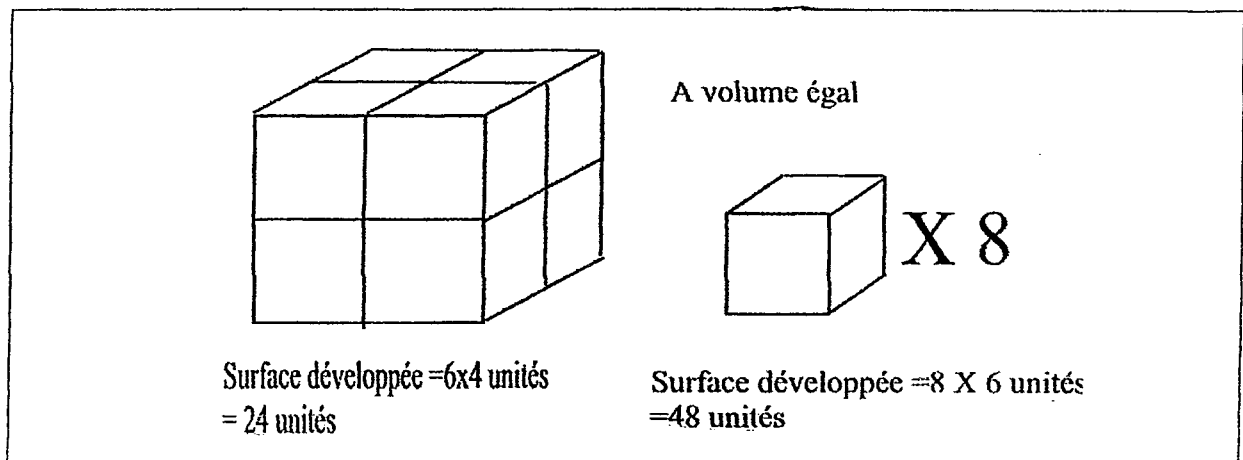
Cette silanisation joue un rôle prépondérant dans le couplage des deux phases constituant les matériaux composites. La nature des agents de couplage va déterminer la qualité des liaisons matrice-charge. Ce traitement de surface des particules entraîne une amélioration des propriétés des composites. Lim et coll.^[32] ont prouvé

que la résistance à l'usure d'un composite diminuait proportionnellement à la diminution du pourcentage de charge silanisées. En 1995 Moshen et Craig^[36] ont mis en évidence une différence de cohésion du système matrice-charges significative entre les composites silanisés par méthacryloxypropyltriméthoxysilane et les composites silanisés par acryloxypropyltriméthoxysilane.

2.4. CLASSIFICATION DES COMPOSITES

2.4.1. Objectif

La taille des particules d'un composite est importante car elle influence les propriétés du matériau comme la résistance ou l'état de surface. De manière cartésienne il est facile de prouver que plus les particules sont petites plus leur surface cumulée est grande.



Nous avons vu que la silanisation permettait l'union des deux phases. Cette silanisation crée des pôles organophiles à la surface des charges. En partant de l'hypothèse que la résine matricielle se répartisse de façon homogène à la surface des particules quelles que soient leurs tailles, plus la surface développée par ces charges sera élevée plus le volume matriciel sera, lui aussi, élevé.

Or, nous venons de voir que plus la taille des particules est faible plus la surface développée par celles-ci est élevée. Donc plus la taille des particules est faible plus le volume matriciel est important, le rapport volume de matrice par gramme de particule sera alors élevé.

Or de ce rapport dépendent les propriétés rhéologiques du matériau. En modifiant la taille des charges, on modifie le volume de matrice ce qui influencera les propriétés des composites.

2.4.2. Classifications admises

La profusion de composites mis sur le marché ces trente dernières années a nécessité un mode de classement de ceux-ci. De nombreuses classifications ont été mises en place. Nous ne décrierons ici que les plus courantes :

- classification en fonction du mode polymérisation
- classification en fonction de la taille des charges
 - classification de LUTZ et PHILLIPS
 - classification de WILLEMS
 - autres classifications

2.4.2.1. Classification en fonction du mode polymérisation

Cette classification range les composites en trois catégories

- les composites chémo-polymérisables
- les composites photo-polymérisables
- les composites « duals » (photo et auto-polymérisables)

Cette classification, bien que très simpliste, présente un intérêt majeur pour le praticien qui choisira le composite en fonction de son mode d'exercice. Cette classification présente un intérêt plus pratique que théorique car elle ne fournit pas d'indication sur la composition des matériaux. C'est pourquoi une autre classification s'impose.

2.4.2.2. Classification en fonction de la taille des charges

Classification de LUTZ et PHILLIPS

En 1985, Lutz et Phillips^[33] résument l'ensemble des classifications des dernières années afin de les rendre plus simples et logiques, en se basant sur la taille des particules et sur leur distribution au sein de la matrice.

Ils définissent trois types de composites :

- les macrochargés
- les microfins :
 - homogènes
 - hétérogènes
- les hybrides

TYPE I : les composites macrochargés

Ce type de composite est aussi communément appelé composite « traditionnel » ou « conventionnel ». Les charges sont vitreuses et anguleuses. Au début de leur commercialisation, elles représentaient 60 à 80 % en pourcentage massique. La taille de ces particules variait de 1 et 40 μm . Par conséquent ces composites posaient des problèmes de résistance à l'abrasion et d'état de surface ainsi qu'un rendu esthétique insatisfaisant. A l'heure actuelle les nouveaux composites macrochargés présentent des particules de taille moyenne de 5 μm mais aussi une petite quantité (1 à 7 %) de charges de 0,02 à 0,04 μm utilisées afin d'obtenir une certaine viscosité et de réduire au minimum le risque de séparation des macrocharges par sédimentation pendant le stockage^[49].

Comme la dimension des particules de charges influence l'état de surface d'un composite, dans les composites macrochargés actuels la dimension des particules de macrocharges ayant fortement diminuée (de 40 μm à environ 5 μm en moyenne) et la proportion globale étant aux alentours de 60 % , on obtient alors de bonnes propriétés physiques et un état de surface acceptable.

TYPE II : Les composites microchargés

Les particules de ce type de composite sont des particules de silice anorganiques (SiO_2) de diamètre moyen de 0,04 μm . Ces particules d'un diamètre allant de 0,02 à 0,07 représentent une grande surface développée mais laissent la place à un volume important de résine organique.

Il s'agit alors de matériaux plus fluides, pénétrant plus facilement les irrégularités de surface et autorisant un excellent polissage. Malheureusement ces formules ont été desservies par l'augmentation importante du volume de matrice. Or il a été démontré que la fragilité

(résistance à la traction ou à la compression) du composite et ses modifications volumétriques (rétraction de prise) dépendaient du pourcentage volumétrique de résine matricielle. On a constaté :

- une contraction de polymérisation quadruplée,
- une solubilité dans l'eau également quadruplée,
- une absorption hydrique multipliée par 4 à 5,
- un coefficient de dilatation thermique atteignant 70×10^{-6} par °C.
- un module d'élasticité minoré.

L'ensemble de ces facteurs limitait la qualité et la longévité des composites, c'est pourquoi différents groupes de particules ont été développés afin d'optimiser le remplissage de la résine et ainsi modifier les propriétés des composites.

Deux pistes sont exploitées : l'une cherche à augmenter le pourcentage volumétrique des particules de charges en modifiant leur mode d'obtention (composites microfins homogènes) alors que l'autre cherche à incorporer ces particules dans un agrégat de matrice qui sera broyé et de nouveau intégré dans une matrice (composites microfins hétérogènes).

-les composites microchargés homogènes

Les charges des composites microchargés homogènes sont composées exclusivement de particules de silice pyrolytique obtenues chimiquement à très haute température. Elles se présentent sous forme de sphères homogènes de diamètre moyen $0,04 \mu\text{m}$ ^[10]. Malgré une granulométrie faible, leur incorporation dans la matrice restait limitée. Alors afin d'intégrer un maximum de charges dans la résine et ainsi d'augmenter les propriétés du composite, les scientifiques ont cherché à modifier les particules de charges. Les améliorations de ces matériaux portent sur le traitement des charges et ont abouti aux composites microchargés hétérogènes.

-les composites microchargés hétérogènes.

Les laboratoires commercialisant les composites ont cherché à augmenter le pourcentage volumétrique des charges. Pour cela, ils font appel à d'autres techniques et ne cherchent plus à modifier la forme des particules de silice mais à multiplier les étapes d'incorporation des charges dans la résine. Les particules de charge sont, dans un premier temps introduites dans une résine de très faible

viscosité (ceci permet d'optimiser le pourcentage de charges dans la résine), puis on polymérise l'ensemble. On obtient une matrice polymérisée et chargée. Celle-ci est alors broyée et traitée thermiquement. Ces agrégats prépolymérisés se présentent, alors sous deux formes ; des grains irréguliers de 1 à 200 μm ou bien des grains sphériques de 20 à 30 μm ^[39] et permettent d'augmenter de façon significative le pourcentage volumétrique des charges. On passe de 30% de charges pour les composites microfins homogènes à 55 % pour les hétérogènes.

Cette prépolymérisation résineuse et cet enrobage des charges confèrent au matériau une bonne résistance à l'arrachement et une excellente aptitude au polissage puisque les charges sont enrobées par le polymère.

Les composites microchargés commercialisés sont essentiellement des composites hétérogènes Dans leur matrice qui peut être soit un BIS-GMA, soit un di-uréthane, soit une combinaison des deux éléments, coexistent des agglomérats organo-minéraux et des microcharges incorporées directement au polymère. Les particules de charges en prépolymérisat se présentent sous forme de grains irréguliers (1 à 200 μm) ou de sphères (20 à 30 μm). Ces composites microchargés hétérogènes peuvent être classés en trois sous-groupes ^[12] :

-Composites à particules prépolymérisées de forme polyédrique :

Afin d'obtenir une amélioration du remplissage du volume matriciel, les particules de charge sont prépolymérisées et broyées afin d'obtenir des « blocs » de particules de taille moyenne de 80 μm . Ces polyèdres sont incorporés dans la résine qui contient déjà des particules de charge. Cette technique d'incorporation de charges prépolymérisées tend à diminuer la contraction de prise en diminuant le volume relatif de la résine.

-Composites à particules prépolymérisées sphériques :

Obtenues par un traitement à haute température, les charges de forme sphérique permettent une meilleure diffraction de la lumière et ainsi augmentent considérablement les propriétés esthétiques de ce type de composite. Ils sont surtout recherchés pour les restaurations des secteurs antérieurs.

-Composites à particules d'aérosils agglomérés :

Ce sont des particules de silice qui sont compactées en une masse poreuse qui est en suite hachée. On obtient alors des particules de forme grossière de SiO₂ de diamètre moyen de 25 µm. Elle sont incorporées avec des microparticules dans une matrice non polymérisée.

En utilisant une combinaison de plusieurs types de particules prépolymérisées, on arrive à obtenir des composites qui possèdent un pourcentage massique de 75% en charges. On y ajoute souvent de l'ytterbium ou du zirconium pour augmenter leur radio opacité^[11].

TYPE III : Les composites hybrides ou bichargés

Ce type de composite tend à réaliser un compromis entre la résistance mécanique des composites traditionnels, et l'aptitude au polissage des microchargés. Il existe deux types de composites hybrides :

les composites hybrides simples,
les composites hybrides complexes.

-Les composites hybrides simples.

Ils contiennent des macrocharges des composites traditionnels combinées à des microcharges qui comblent les espaces occupés dans les composites traditionnels par de la résine, ces matériaux atteignent ainsi une haute densité de charge.

Cette combinaison permet d'allier les qualités propres aux deux autres catégories de composite : des propriétés physico-chimiques et mécaniques améliorées destinent ces matériaux aux restaurations postérieures.

Ces composites sont classés en trois sous-groupes :

-charge en volume inférieure à 65 %, macroparticules de dimension moyenne,
-charge en volume inférieure à 65 %, particules plus réduites, inférieures à 2 µm. Ils représentent un bon compromis entre les qualités des microchargés et des

hybrides hautement chargés pour les restaurations de classe IV.

-charge en volume égale ou supérieure à 65 %, charges variées en forme et dimension ^[44].

-Les composites hybrides complexes

Ils sont constitués d'un mélange de macrocharges et de microcharges et représentent les composites les plus communément utilisés. Ces matériaux se différencient par leurs proportions et leurs distributions des particules. La différence de taille des particules et de leur pourcentage permettent de coupler les propriétés liées à chacune.

Les composites hybrides contiennent de grandes quantités de particules microchargées ou de particules sphéroïdes agglomérées de microcharges (15 – 20 %) ^[12].

2.4.2.3. Autres classifications

Il existe de nombreuses autres classifications en fonction de la taille des particules. Celles-ci, en général, se basent sur la classification de Lutz et Phillips et subdivisent les grands groupes de composites.

On notera, en particulier, la classification de WILLEMS ^[57].

Densified composites ; midway-filled :	- Ultrafine midway-filled -Fine midway-filled
Densified composites ; compact-filled :	-Ultrafine compact-filled -Fine compact-filled
Homogeneous microfine composites	
Heterogeneous microfine composites :	-with splintered prepolymerised fillers -with agglomerated prepolymerised fillers -with spherical prepolymerised fillers
Miscellaneous composites :	-with splintered prepolymerised fillers -with agglomerated prepolymerised fillers -with splintered agglomerates -with spherical prepolymerised fillers
Traditional composites	
Fibre-reinforced composites	

De plus au fur et à mesure des avancées scientifiques de nouvelles catégories s'ajoutent aux catégories déjà existantes.

La classification tirée de « Materials in dentistry » de J.L.Ferracane [21], résume de manière claire les différents types de composites actuellement sur le marché :

COMPOSIT CLASS	FILLER TYPE	FILLER SIZE (µm)	FILLER VOLUME
Conventional	Quartz or Glass	Average= 20 Range = 1-100	50%-60%
Micrfofill	Fumed silica (SiO ₂) PPRF	Average = 0,04 Range = 10-50	30%-55%
Small hybrid	Quartz or glass Fumed silica	Average = 0,5 – 1,0 Range = 0,1 – 3 Average = 0,04	50%-65%
Midsized hybrid	Quartz or glass Fumed silica	Average = 1,0 – 3,0 Range = 0,1 –10,0 Average = 0,04	65%-70%

Une dernière classification croisée, nous apparaît tout aussi remarquable [52]. En effet celle-ci nomme les composites en fonction de deux critères :

- présence de particules prépolymérisées ou non
- la taille des particules

On obtient :

premier critère :

Absence de particules prépolymérisées	Composites Homogènes
Présence de particules prépolymérisées	Composites Hétérogènes

Remarque : les composites qui présentent à la fois des charges minérales enchâssées et non enchâssées dans de la matrice seront appelés des composites hybrides.

Ce premier critère va déterminer la première partie du nom du composite, à laquelle on ajoute le deuxième critère lié à la taille des charges.

deuxième critère :

Dénomination du composite	Taille des particules
Megafill	>100 μm
Macrofill	10 à 100 μm
Midfill	1 à 10 μm
Minifill	0,1 à 1 μm
Microfill	0,01 à 0,1 μm
Nanofill ou ultrasmall	0,01 à 0,005 μm

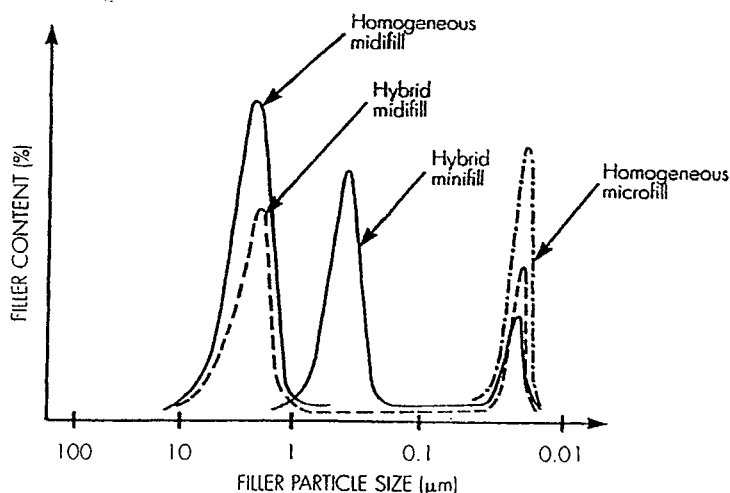
Remarque : pour les composites hybrides, les particules étant présentes en plus grande quantité elles détermineront le choix du deuxième critère.

Exemple : Un composite composé de charges simples d'un diamètre moyen de 0,04 μm sera appelé « Homogeneous Microfill ».

Cette dernière classification semble la plus simple d'usage et fournit des renseignements précis sur les matériaux utilisés.

2.4.3. Conclusion

L'ensemble de ces classifications repose sur les travaux de Lutz et Phillips mais au fur et à mesure des avancées scientifiques de nouveaux composites sont apparus et il a fallu les intégrer dans une classification. La dernière classification que nous avons développée laisse la porte ouverte aux différentes découvertes futures concernant les composites. De plus elle peut être combinée avec le pourcentage volumique de charges afin d'augmenter la connaissance du matériau utilisé. Cette combinaison a donné naissance à un graphique^[52] fournissant de nombreuses informations :



2.5. PROPRIETES DES COMPOSITES.

Dans ce chapitre, nous ne rentrerons pas dans le détail des propriétés spécifiques à chacun des composites mais en revanche nous traiterons les propriétés générales de l'ensemble des composites que nous agrémenterons d'exemples et de comparaisons.

Les propriétés des composites dépendent de trois facteurs :

- la nature de la matrice
- la nature des charges, leur granulométrie, leur quantité
- la qualité de la liaison unissant les deux phases.

Cependant l'influence des charges sur les propriétés étant bien supérieure à l'influence des deux autres facteurs, la phase dispersée est communément retenue comme paramètre essentiel.

Ces propriétés sont de quatre types :

- les propriétés mécaniques
- les propriétés physiques
- les propriétés biologiques
- les propriétés esthétiques

Pour chaque propriété nous établirons en premier lieu la définition de celle-ci puis nous la comparerons avec celle des tissus dentaires ainsi que celle des amalgames afin de permettre une approche qualitative des valeurs.

2.5.1. Propriétés mécaniques

2.5.1.1. Résistance à la compression

Définition : La résistance à la compression peut être définie comme la propriété d'un matériau à s'opposer à une force qui s'applique à sa surface. Elle s'exprime en pascal (Pa)

Elle correspond à la propriété principalement mise en cause lors des sollicitations occlusales au cours de la mastication. Les forces

s'appliquant sur la face occlusale des molaires sont comprises entre 25 daN / cm² et 75 daN / cm² (daN = deca-newton)

La résistance à la compression^[35] en Mégapascal (Mpa)

- composites traditionnels	210-290
- composites microchargés	255-330
- composites hybrides :	310-384
- amalgame	318
- dentine	297
- émail	380

On note ainsi que si l'amalgame et les composites hybrides semblent pouvoir soutenir la comparaison avec la dentine, les composites microchargés et, encore plus, les composites traditionnels semblent présenter une résistance à la compression trop faible. On exclura alors ce type de composite pour les restaurations de classe I et II des secteurs postérieurs.

Remarque De plus 90% de cette résistance est atteinte au bout d'une heure alors qu'elle n'est que de 30% pour les amalgames^[44]. Ceci va limiter les risques de fracture de la restauration dans les premières heures après la mise en place.

2.5.1.2. Résistance à la traction

Définition: C'est la capacité d'un matériau à s'opposer à sa déformation lorsqu'il est soumis à des forces d'élongation.

Les essais de traction sont réalisés sur des barreaux de matériaux standardisés appelés éprouvettes. La caractéristique mécanique du matériau est déterminée par l'allongement progressif du matériau en fonction des forces appliquées.

Lorsque l'on soumet un matériau à une traction on s'aperçoit qu'il existe deux contraintes limites :

-la limite d'élasticité : cette limite correspond à la résistance atteinte par le matériau à la fin du domaine de déformation élastique.

-résistance à la traction : c'est à dire le niveau maximal de contrainte supporté par le matériau au moment de la rupture. On verra, dans le chapitre traitant de la rhéologie, que cette rupture correspond à la sortie du domaine de linéarité du matériau.

Remarque : pour les matériaux dits « fragiles », il n'y a pas de déformation préalable. Ceci se traduit par une limite d'élasticité confondue avec la résistance à la traction du matériau.

Face à la traction , il existe deux types de comportements du matériau

- comportement entropique
- comportement enthalpique.

Matériau à comportement entropique

Ce sont les matériaux dont les forces de cohésion (liaison interatomiques) sont de type hydrogène et donc faibles. Par exemple on citera les polymères constituant la résine matricielle des composites. D'un point de vue rhéologique, ces matériaux présentent une élasticité retardée^[17] ou différée, ce qui nous intéressera plus tard.

Matériau à comportement enthalpique

Ce sont les matériaux qui possèdent de grandes forces de cohésion de type liaisons ioniques ou covalentes. Par exemple : les métaux, les verres minéraux ou encore les polymères semi-cristallins. On parle aussi d'élasticité instantanée^[17] pour décrire ce comportement enthalpique.

Cette résistance à la traction, qu'elle soit liée à l'élasticité retardée ou à l'élasticité instantanée, peut être mesurée. On déterminera la force, rapportée à l'unité de surface, nécessaire pour imposer au matériau de sortir de son domaine de linéarité, donc pour atteindre la rupture de celui-ci.

La résistance à la traction ^[44] s'exprimera en MPa :

- composites traditionnels	35-55
- composites microchargés	30-40
- composites hybrides :	52-67
- amalgame	40-60
- dentine	52

On constate que, si les composites hybrides et certains composites traditionnels présentent une résistance à la traction proche à celle de

la dentine, les composites microchargés eux semblent bien en deçà. Si l'on ne perçoit pas très bien les forces de traction qui peuvent s'appliquer sur les restaurations, il ne faut pas perdre de vue que le matériau utilisé doit posséder une résistance à la traction ou à la déformation la plus proche possible de celle des tissus dentaires et ceci de manière à maintenir le hiatus résiduel au niveau de l'interface dent-matériau le plus faible possible. Une trop grande différence entraîne une différence de comportement entre le matériau et les tissus dentaires ce qui peut impliquer une augmentation du hiatus et donc de la percolation bactérienne.

La résistance à la traction reste le point faible des composites.

2.5.1.3. Module d'élasticité

Grâce à la courbe de traction on pourra ainsi déterminer un autre paramètre important du matériau : le module d'élasticité ou module de Young. En effet celui-ci correspond à la pente de la courbe contrainte / déformation, dans sa partie élastique.

En 1984, Braem^[10] a établi une équation permettant de déterminer la valeur du module d'élasticité en fonction du pourcentage volumique de charges :

$$E = 3,10333 e^{0,029771720 X}$$

Où E est le module élastique et X est le pourcentage volumique de charges.

Le module d'élasticité^[35] s'exprime en Giga Pascal (G Pa)

- composites traditionnels :	8-16
- composites microchargés	3,2- 5,4
- composite hybride :	13,8-20,4
- amalgame	21
- dentine	18,5
- émail	82,5

Bien que certains composites possèdent un module d'élasticité proche de celui de la dentine, on est encore bien loin de celui de l'émail (82,5 G Pa), que ces mêmes composites sont censés remplacer.^[12] De plus une étude^[1] a montrée que la valeur de ce module diminuait dans le premier mois après la pose pour se stabiliser par la suite.

L'ensemble des valeurs, concernant la résistance à la traction, résistance à la compression et module d'élasticité, sont tirées de «Réalités cliniques, vol.1 n°1 /1990 , d'après Degrange M»

2.5.1.4. Dureté

Définition : La dureté correspond à la résistance à la déformation plastique localisée. On peut aussi définir la dureté comme étant la somme de la déformation permanente et de la déformation élastique. Les méthodes de mesure de la dureté sont basées sur la pénétration forcée d'un indentateur à la surface d'un matériau. La valeur de la dureté va être mesurée par la mesure de la profondeur et la dimension de l'empreinte laissée par l'indentateur soumis à des vitesses et des charges contrôlées. Il existe de nombreux tests de dureté, nous ne retiendrons que les principaux.

Echelle qualitative de dureté

dureté MOHS : C'est une dureté par rayure. Chaque matériau trouve sa place dans une échelle de 1 à 10 en fonction des matériaux qu'il raye (qui seront classés avant lui) et des matériaux qui le rayent (placés après lui). Les extrémités sont le talc (1) et le diamant (10). L'échelle de MOHS est une échelle qualitative mais non quantitative, elle classe les différents matériaux mais ne leur donne pas de valeur propre.

Echelle quantitative de dureté.

Quel que soit le type de test effectué, la dureté sera définie comme le rapport d'une force appliquée sur la surface laissée par l'indentateur.

-**Echelle de BRINELL** : on applique une bille d'acier à la surface du matériau sous une certaine force qui une fois qu'elle aura atteint son maximum sera maintenue pendant 15 secondes.

-**Echelle de VICKERS** : on applique la pointe d'une pyramide à base carrée et d'angle au sommet 136°

-**Echelle de ROCKWELL** : une bille d'acier appliquée avec deux forces différentes, c'est la différence entre les deux profondeurs des empreintes qui servira d'échelle.

-Il existe aussi des tests de microdureté : MICROVICKERS , KNOOP

Il est communément admis de considérer la dureté Knoop comme échelle usuelle de mesure de dureté. On utilise couramment le

symbole KnH (Knoop Hardness) comme unité qui correspond à un rapport de poids (kg) par unité de surface (mm²)

En kg / mm² :

-composites traditionnels :	35 - 65
-composites microchargés	18 - 30
-composite hybride :	55 - 80
-amalgame	90 - 150
-dentine	18,5

Si les composites hybrides apparaissent comme étant les composites les plus durs, ils possèdent une dureté bien inférieure aux amalgames et plus particulièrement les amalgames à haute teneur en cuivre (150 kg /mm²).

Toutefois la dureté varie en fonction de plusieurs facteurs qui peuvent l'améliorer : pourcentage élevé de charges, matrice Bis-GMA de Bowen plutôt que type uréthane^[50]. De plus la dureté d'un composite dépend essentiellement de la fraction volumique de charge et non de la dureté des charges elles-mêmes^[18].

En revanche, selon Peutzfeld, ^[41]le degré de polymérisation ne semble pas jouer un rôle majeur dans la dureté du matériau en comparaison de l'influence de la nature du monomère.

2.5.1.5. Résistance à l'abrasion

Définition : C'est la capacité du matériau à maintenir son état de surface lorsqu'il est soumis à des forces abrasives.

In vivo ces forces possèdent cinq origines :

- l'alimentation (zone de contact libre)
- contact dento-dentaire statique (zone de contact occlusal)
- contact par glissement des dents en fonction (zone de contact fonctionnel)
- contact dento-dentaire inter proximal (zone de contact proximal)
- l'ensemble des traitements prophylaxies (brosse à dent, dentifrice)

L'importance relative de ces cinq causes d'usure est mal connue. Il existe plusieurs théories^[52] qui semblent être complémentaires et qui décrivent les processus d'usure des composites en bouche.

la théorie des micro-fractures : Lors des contacts occlusaux les charges minérales en surface sont soumises à des forces importantes. Sous l'influence des forces occlusales, ces particules vont compresser la résine matricielle dans laquelle elles sont enchâssées. On observe alors la formation de micro-fractures au niveau des zones de faiblesses de la matrice. Au fur et à mesure des sollicitations ces micro-fractures se relient et forment un réseau autour des charges qui conduit à l'exfoliation de celles-ci au cours du temps.

la théorie hydrolythique : Cette théorie soumet l'idée que le silane, qui est l'agent de couplage entre les charges minérales et la matrice, n'est pas stable au cours du temps. L'hydrolyse du silane va conduire à une dissociation des particules et de la résine ce qui conduit à une perte des charges de surface.

la théorie de la dégradation chimique : on suppose que certaines particules issues de la nourriture et de la salive sont absorbées par la matrice. Celles-ci créent des irrégularité au sein de la résine qui, sous les forces occlusales va se disloquer.

la théorie de la protection, de manière simplifiée, l'usure de la surface des restaurations est liée à une érosion de la matrice entre les particules. Mais cette usure va dépendre des zones de contact et des zones de faiblesse de la restauration. Dans cette théorie, le bol alimentaire joue un rôle prépondérant. Celui-ci augmente les surfaces de contact au cours de la mastication et peut arracher des particules à la résine. Dans cette théorie la taille des particules est un facteur fondamental dans la résistance à l'abrasion. En effet plus la taille des particules sera faible moins l'état de surface sera rugueux, ce qui diminuera les contraintes d'arrachement liées aux contacts occlusaux et au bol alimentaire.

Les expériences ont montré que la résistance à l'abrasion des composites microchargés est 150 fois supérieur à celle des composites conventionnels et 30 fois supérieure à celle des composites hybrides.

A l'heure actuelle on sait que la résistance à l'abrasion dépend du volume de charges présent au sein de la matrice indépendamment des traitements de surface, mais qu'une excellente cohésion du système charges-matrice est indispensable afin de limiter l'usure des composites^[32]. Plus le volume de charge augmente plus la résistance

à l'abrasion augmente indépendamment du traitement des charges mais à volume égal de charge le traitement de celles-ci entraîne une meilleure résistance. Des études menées sur plusieurs années tendent à prouver que les composites à base d'uréthane se comportent mieux face à l'usure que les résines à base de bisGMA^[50] des variations significatives de comportement du composite face à l'usure^{[35],[50]}.

Cette résistance à l'abrasion dépend du pourcentage volumique de charge et donc du volume matriciel compris en les charges. Selon Watts^[56] un espace inter-charge de 0,1 μm serait idéal pour assurer une meilleur résistance à l'abrasion.

2.5.2. Les propriétés physiques

Elles définissent l'ensemble des propriétés qui assurent la stabilité dimensionnelle du matériau et donc assurent la pérennité des restaurations.

2.5.2.1. Expansion thermique

Définition : Le coefficient d'expansion thermique correspond aux modifications de volume d'un matériau en fonction de la température.

De manière idéale, le coefficient d'expansion thermique d'un matériau d'obturation devrait être strictement égale à celui de l'émail qu'il est censé remplacer. En effet toute différence se traduira, lors des variations de température, par une différence d'expansion entre le matériau et l'émail. Ces modifications de volume inégales vont nuire à la qualité de l'interface dent-matériau. On voit augmenter la taille du hiatus d'interface ce qui diminue la pérennité de la restauration et peut entraîner une percolation bactérienne et à plus long terme des récurrences carieuses.

Dans la réalité aucun matériau possédant un coefficient d'expansion thermique identique à celui de l'émail n'a été mis sur le marché.

D'après Braem et coll. ^[10], 1984 : Coefficient linéaire d'expansion thermique :

Email	11,4	$\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Dentine	8,3	$\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Composite conventionnel	25 à 40	$\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Composite microchargé	45 à 70	$\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Composite hybride	19 à 32	$\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Amalgame	22	$\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

Ce tableau met en évidence le comportement des composites lors des variations thermiques au sein du matériau. On constate que les composites les plus sensibles à ces variations sont les composites microchargés. Ceci s'explique par le fait qu'ils possèdent un pourcentage volumétrique de matrice polymérique supérieur aux autres types de composites.

2.5.2.2. Retrait de polymérisation

Définition : le retrait de polymérisation représente les variations de volume d'un matériau lors de sa polymérisation. En effet lors de la polymérisation, les molécules monomères jusque là équidistantes de 3 nm (distances de Van der Waals) se redistribuent dans l'espace, après polymérisation, ces distances sont réduites à la distance covalente, deux fois plus petite^[41]. Cette diminution des distances inter-atomiques traduit une contraction d'autant plus importante que le volume de résine est grand.

Le retrait de polymérisation s'exprime en pourcentage soit linéaire soit volumique :

	% linéaire	% volumique
- composites traditionnels	0,2 à 0,5%	1,2 à 2,1 %
- composites microchargés	0,3 à 1,9	2 à 4,5
- composites hybrides	0,4 à 1,2	1,2 à 3,5

Selon les travaux de Watts^[56], le retrait volumique de polymérisation serait plutôt compris entre 2,5 et 5% dans les premières 24 heures. Ces résultats sont confirmés par les travaux de Blackwell.^[7]

Cette rétraction de prise est dépendante de la nature du monomère constituant la matrice. Chung et coll. ^[14] ont montré les différences de retrait de polymérisation en fonction du monomères, 4,70% pour le Bis-GMA, 14,1% pour le TEGDMA, 8,70% pour l'UDMA et 2,09% pour le TTEMA.

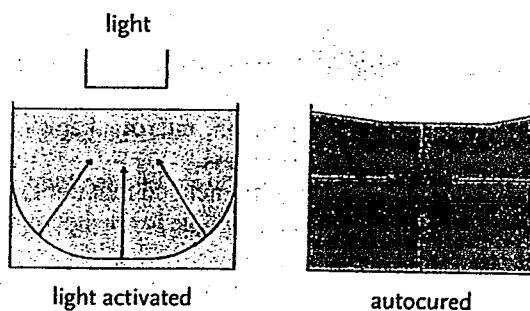
Pour les mêmes raisons, que pour le coefficient d'expansion thermique, les composites microchargés présentent une rétraction de prise importante.

Cette rétraction de prise va entraîner l'apparition de fractures cohésives au sein du matériau, la formation de fissures marginales et l'altération de la liaison matrice-charge. Tout ceci à pour conséquence une fragilisation du matériau.

Il est à noter que si la contraction de prise des composites chémo et photopolymérisables font appel au mêmes processus, elles ne se propagent pas de la même façon au sein du matériau.

Pour les composites photopolymérisables approximativement 60% de la contraction totale du composite est atteinte dans la première minute après la photo-initiation Et selon Watts^[56], 65 à 75 % du retrait de polymérisation est atteint au bout de 10 minutes. En augmentant de 30 à 60 secondes la photopolymérisation on va augmenter la contraction totale. En effet, la polymérisation va débuter au niveau des zones les plus proches de la source d'ultraviolets et va se propager en direction de cette lumière ce qui tend à tirer la résine au niveau des parois de la cavité.

Avec les composites chémo polymérisables, l'initiation de la polymérisation débute de manière homogène dans l'ensemble du matériau, ce qui va répartir la contraction de prise.



Cette rétraction de prise est lié à la formation de liaisons covalentes entre les différents monomères. Ces liaisons covalentes sont plus courtes que les liaisons de Van des Waals ou hydrogène responsables de la cohésion du composite avant polymérisation^[41].

Afin d'augmenter la qualité des restaurations composites Aw et Nicholls ont cherché à savoir si la nature des rayonnements, visibles ou laser, responsables du déclenchement de la polymérisation pouvaient avoir une influence sur le retrait de polymérisation. Leurs études^{[4],[5]} ont montré que la nature du rayonnement (lumière du visible ou laser) n'avait aucune influence sur ce retrait.

2.5.2.3. Absorption hydrique

Définition : C'est la capacité des composites à absorber des particules d'eau. Les particules d'eau vont se loger entre les molécules du polymère de la matrice.

Elle s'exprime en milligramme (mg) absorbés par centimètres carrée de matériau. (mg/ cm²) :

- composites traditionnels : 0,8 à 1,1 mg/cm²
- composites microchargés : 1,5 à 2,0
- composites hybrides : 0,6 à 0,9

Une fois le processus de saturation terminé, la réabsorption hydrique des composites est de l'ordre de 0,01 à 0,06 mg/cm².

Pour évaluer l'incidence d'une telle réabsorption hydrique, on mesure l'expansion volumétrique des composites en milieu saturé^[7]. Cette expansion par imbibition n'atteindra son équilibre qu'au bout de deux semaines. Des tests ont été effectués à 28 jours afin d'être sûr que la saturation hydrique était atteinte :

Expansion volumétrique exprimée en pourcentage :

- composites traditionnels : 0,8 %
- composites microchargés : 1,4 à 2 %
- composites hybrides : 0,2 à 0,5 %

On constate que les composites microchargés absorbent deux à quatre fois plus d'eau que les composites conventionnels. Ceci entre en corrélation avec le fait que les composites microchargés possèdent un pourcentage volumique de résine matricielle supérieur à ceux des autres types de composite. Pour la même raison, on constate que les

composites hybrides, au volume de matrice le plus faible, présentent le meilleur comportement face à la réabsorption hydrique.

Au sein de chaque type de composite, il existe aussi une variation de la réabsorption hydrique liée à certains facteurs :

- la nature de la matrice ; il apparaît que les matrices à base d'uréthane diméthacrylate semblent moins sujettes à la réabsorption.
- le pourcentage de matrice, comme expliqué précédemment.
- le degré de polymérisation, en effet si le temps de polymérisation est réduit de 25 %, on observe une augmentation de l'absorption du simple au double ^[12].

Toutefois si l'absorption hydrique peut nuire à la qualité du composite, elle est considérée par certains auteurs ^[29] comme un moyen de compenser partiellement la contraction de prise du matériau. Selon Blackwell et Kase^[7] cette réabsorption hydrique entraîne une expansion volumique de 0,48 à 1,1% qui est très inférieure aux contractions de prise observées pour les composites. De plus elle provoque une hydrolyse des chaînes polymériques et nuit à la cohésion du système matrice-charges.^[41] Cette dénaturation du composite est irréversible^[18].

2.5.3. Propriétés biologiques

2.5.3.1. Biocompatibilité

Définition : C'est la propriété que possèdent tous matériaux ne provoquant ni rejets ni dégâts biologiques lorsqu'ils sont mis au contact de tissus humains.

Pendant de nombreuses années les résines composites ne représentaient pas un matériaux de choix en odontologie conservatrice. De nombreuses nécroses pulpaire étaient constatées après la mise en place de composites comme matériau d'obturation. On a longtemps cru que ces nécroses étaient uniquement liées à un défaut de collage du composite, ce qui entraînait une percolation bactérienne. A l'heure actuelle on sait que ces nécroses sont toujours étroitement liées à des défauts de collage mais qu'elles peuvent être aussi provoquées par le matériau lui-même^[30].

La toxicité du matériau est de deux types :
la toxicité directe,
la toxicité indirecte.

- **La toxicité directe** : Elle est liée à la nature même du composite. Si les charges minérales ne présentent aucune toxicité c'est l'élément résineux des composites qui peut altérer la vitalité de l'organe dentaire^[8].

Les composites qui possèdent un pourcentage volumique de charge élevé (macrochargés et hybrides) sont donc moins toxiques. De même que la nature de la résine joue un rôle prépondérant dans la toxicité directe. Si les résines à base époxy (résine de LEE) et les résines à base de polyuréthanes présentent une bonne tolérance biologique, du fait d'un pH proche de 7, les résines à base de Bis-GMA quant à elles sont beaucoup plus toxiques. Leurs fonctions cétones et alcools leur confèrent un pH acide compris entre 3,2 et 3,8 qui les rendent plus agressives pour l'organe pulpaire. Ce phénomène est amplifié *in vivo*. Atkinson et coll. ^[3] ont montré qu'en présence de salive les composites relarguaient des monomères type Bis-phénol A et type TEGDMA tout aussi toxiques. De même que le HEMA relargué est lui aussi allergisant du fait de son fort potentiel hydrophile^[12].

Des études cliniques ^[43] ont montré que lorsque le composite est polymérisé autant que possible sa cytotoxicité est plus faible. Lorsque la polymérisation est incomplète certains composants du composite qui possèdent des fonctions actives (alcool, cétone, hydrophile) peuvent induire une irritation pulpaire. Cette cytotoxicité sera d'autant plus importante que l'épaisseur de la couche de dentine résiduelle sera faible^[43].

De plus Schmalz^[48] a montré que le degré de polymérisation est plus faible au niveau de la couche superficielle du matériau au contact de l'oxygène de l'air ambiant. Cette toxicité sera donc plus importante à la surface du composite et limite donc l'usage des composites à proximité des tissus parodontaux. Schmalz préconise l'usage d'un film celluloïde pendant la polymérisation et l'élimination de la couche superficielle du matériau par un polissage^[48].

L'étude de cette toxicité directe, tant *in vivo* qu'*in vitro*, reste très difficile à quantifier et doit être intégrée dans un contexte clinique pour être convenablement analysée. Depuis les travaux de Hotz et coll. ^[28], il est totalement admis d'utiliser un fond de cavité lorsque la dentine

résiduelle à proximité de la pulpe est inférieure à 2 mm, en évitant tous les fonds de cavité à base d'eugénol qui inhibent la polymérisation.

Schelde et coll. estiment que cette cytotoxicité, liée à la libération de monomères non liés, diminue au cours du temps pour devenir insignifiante au bout de six semaines^[47].

- **La toxicité indirecte** : Elle n'est pas liée à la nature même du matériau mais à la nature de l'interface qu'il réalise avec les parois de la cavité et la qualité de la surface de l'obturation. On considère que même si le matériau est inerte, s'il ne permet pas de réaliser une obturation étanche il sera considéré comme toxique. Pour de nombreux auteurs cette toxicité indirecte est prépondérante par rapport à la toxicité directe. Bollen et coll.^[8] ont montrés qu'il existait un seuil de rugosité de surface (0,2 μm) au delà duquel il y avait une augmentation de la rétention de plaque et par conséquent une augmentation du risque carieux et une augmentation de l'inflammation gingivale.

En réalité la toxicité indirecte dépend du collage, des propriétés mécaniques et des propriétés physiques du composite.

2.5.3.2. Tolérance parodontale

Le problème de tolérance parodontale se pose lorsque la restauration se trouve à proximité de collet clinique de la dent. Plusieurs facteurs prépondérants agissent sur la tolérance parodontale :

- l'état de surface du matériau
- le degré de polymérisation
- la qualité de l'interface dent-matériau
- la nature du matériau.

-**De l'état de surface** va dépendre la capacité du matériau à retenir de la plaque dentaire. Bollen et coll. ont montré qu'il existe un seuil de rugosité de la surface du composite (0,2 μm) au delà duquel la rétention de plaque est significative^[7]. Afin de limiter le dépôt de plaque au niveau de la restauration il est nécessaire d'obtenir le meilleur poli possible, ce qui est bien plus facile pour les composites hybrides et microchargés que les composites conventionnels. De plus il est difficile d'obtenir une même qualité de polissage sur toutes les

zones du composite : les zones cervicales, difficiles d'accès présentent souvent la moins bonne qualité de polissage ce qui augmente la rétention de plaque et entraîne une irritation tissulaire.

-Le degré de polymérisation peut lui aussi entraîner une irritation des tissus parodontaux à proximité de la restauration au composite^[48]. Pour la même raison que pour la toxicité directe, les composites qui ne sont pas polymérisés intégralement relarguent des composants irritants, tel que les molécules monomériques^[3], les agents inhibiteurs, activateurs ou accélérateurs de la polymérisation.

-La qualité de l'interface dent-matériau dépend à la fois du degré de polymérisation mais aussi de l'ensemble des propriétés physiques du matériau. En effet l'interface dent-matériau au niveau cervical de la préparation de cavité présente un degré inférieur de polymérisation. Ceci est lié à la difficulté d'obtenir les paramètres indispensables à la qualité de l'obturation (absence de fluides gingivaux, adaptation marginale, proximité de la lampe à polymériser).

De plus comme nous l'avons vu précédemment, la contraction de prise des composites entraîne la formation d'un hiatus au niveau de l'interface dent-matériau. Celui-ci va faciliter l'apposition de plaque dentaire et donc augmenter l'irritation tissulaire.

-La nature du matériau joue un rôle important dans les facteurs précédemment cités, mais en plus des études^[8] ont montré qu'avec un état de surface identique deux composites différents ne possédaient pas une même propension à la rétention de plaque.

De manière générale l'utilisation de composite à proximité des tissus parodontaux est à proscrire^[48], les verres ionomères ou les compomères seront considérés comme matériaux de choix. Ceux-ci, en relargant du fluor, luttent contre l'apposition des bactéries à la surface des restaurations et donc limitent les risques d'irritation gingivale. Si l'utilisation de composites pour des restaurations de classe V est choisie, on préférera l'utilisation de composites microfins à celle de composites hybrides^[14].

2.5.4. Propriétés esthétiques

Si les propriétés esthétiques des matériaux sont difficiles à quantifier, elles sont essentielles puisqu'elles sont à l'origine du développement des composites. En effet c'est la recherche d'un matériau similaire à

l'émail qui a poussé les scientifiques à chercher une alternative aux amalgames.

L'esthétique des restaurations dépend de trois facteurs :

- les formes des restaurations
- le polissage du matériau
- les propriétés optiques du matériau.

2.5.4.1. Les formes de restauration

Il apparaît évident que dans un concept de mimétisme complet, les restaurations au composite cherchent à remplacer de manière identique les tissus dentaires perdus.

Ces restaurations imposent le choix d'un matériau aux propriétés optiques proches ou identiques à celles de l'émail et de la dentine. Ce choix reste à l'appréciation du chirurgien dentiste et de sa perception des tons de couleur. Mais une fois ce choix fait, la restauration doit, par ses formes, se rapprocher de la forme initiale de la dent. Pour cela plusieurs facteurs sont à prendre en compte :

- une bonne connaissance de l'anatomie dentaire
- la pertinence du praticien, qui doit adapter ses connaissances au cas qui se présente devant lui (anomalies anatomiques, facettes d'abrasion, comparaison avec les dents analogues...)
- la compréhension du patient par le praticien. La restauration esthétique doit correspondre à l'attente du patient (diastème antérieur, forme des bords libres ...)
- une bonne connaissance du matériau et des protocoles d'utilisation,
- une excellente maîtrise des gestes de réalisation de ces restaurations.

Si tous ces facteurs sont propres à chaque praticien, ils sont indispensables pour la réalisation de restaurations esthétiques. Quel que soit le matériau choisi une mauvaise réalisation du praticien conduira inévitablement à un échec thérapeutique.

2.5.4.2. Le polissage du matériau

L'aptitude au polissage d'un composite va déterminer l'état de surface des restaurations. Cet état de surface joue un rôle prépondérant dans

la résistance à l'abrasion (cf. 2.5.1.5 : Résistance à l'abrasion) et aussi dans l'aspect esthétique des composites.

« La surface du matériau doit apparaître lisse comme la surface de l'émail ; s'il existe des petites irrégularités de surface elles doivent être plus petites que la longueur d'onde de la lumière visible pour ne pas être perçues par l'œil. Cette situation est habituelle au niveau de l'émail qui n'est pas entièrement dénué d'irrégularité » ^[38].

De plus, on notera que plus la surface du matériau sera rugueuse plus elle aura tendance à retenir la plaque bactérienne^[8] et ainsi se teinter

Le polissage , au même titre que la résistance à l'abrasion, dépend de la taille des charges. C'est pourquoi seuls les composites hybrides et les composites microchargés sont compatibles avec les restaurations antérieures où l'aspect esthétique est primordial.

2.5.4.3. Les propriétés optiques

Pour augmenter la qualité esthétique des composites, on ajoute à la matrice des composés chimiques en petites quantités tels que des produits absorbant les rayons ultraviolets, divers pigments et opacifiants.

Les propriétés optiques d'un matériau sont définies par :

La réflexion et la réfraction : Lorsqu'un rayon lumineux frappe la surface du composite il est en partie réfléchi et en partie réfracté. L'énergie lumineuse se divise en deux, une partie va « rebondir » sur la surface du matériau alors que l'autre partie pénètre celui-ci.

-**La réflexion** : Afin d'obtenir un rendu esthétique le plus parfait possible il faut que l'angle de réflexion des rayons lumineux soit le plus proche possible de celui d'une dent saine. C'est pourquoi, il faudra recréer une morphologie ayant des convexités semblables à celles de l'anatomie d'origine de la dent.

-**La réfraction** : De plus on sait que l'émail possède un indice de réfraction de 1,56 alors que celui de la dentine est de 1,65. Or la couche d'émail étant faible, elle apparaît relativement transparente, l'indice de référence sera donc celui de la dentine (1,65). La plupart des charges utilisées dans les composites ont des indices de réfraction entre 1,45 et 1,55, ce qui implique qu'une transition parfaite

entre la dent et le matériau est quasiment impossible. Quand les indices de réfractions sont trop éloignés il va se produire une dispersion de la lumière à la liaison charge-matrice ce qui va donner au matériau un aspect opaque et réduit sa transparence à la lumière.

La teinte : Elle est perçue par l'œil qui va distinguer la longueur d'onde, la brillance et la saturation. Elle est imposée par les pigments qui jouent un rôle prédominant. Les constituants des composites présentent à l'état pur, sans adjuvants, des propriétés optiques éloignées de celles des tissus dentaires, c'est pourquoi on leur ajoute des produits absorbant les rayons ultraviolets, des pigments et diverses opacifiants :

-**Les absorbeurs d'UV** : leur rôle est d'absorber les rayons ultraviolets afin d'inhiber toutes les colorations des matières plastiques. On notera pour exemple : la benzophénone-2-hydroxyméthoxy, le -(2'-hydroxy-5'méthylphényl)-benzotriazol et le phénylsalicilate.

-**Les pigments** : ils possèdent des propriétés stables qui vont imposer la couleur aux composites. Ce sont essentiellement des oxydes de métaux. De plus, différents agents fluorescents (le plus souvent des composés métalliques de terres rares) sont ajoutés au mélange.

Il faut, de plus, prendre en compte la stabilité de cette couleur. En effet, si la teinte du matériau semble très proche de celle des tissus dentaires, elle peut être modifiée au cours du temps. ^[13]

Powers ^[42] a testé la stabilité de la teinte des composites. Les résultats montrent que les composites présentent un bon vieillissement en comparaison des verres ionomères et des compomères.

A court terme, nous avons vu dans les propriétés physiques des composites que ceux-ci possédaient un potentiel de réabsorption hydrique conséquent pendant les deux semaines qui suivent sa mise en place dans la cavité de restauration. L'action combinée des modifications chimiques du matériau (liées à la présence d'eau au sein des molécules de polymère) et d'agents colorés tels que le thé, le café ou les sodas peut entraîner une coloration intrinsèque du composite sur une profondeur de 3,0 à 4,0 µm.

A long terme les modifications de couleur sont liées à deux facteurs :

-Les porosités de surface, la rugosité de celle-ci, l'usure et les dégradations cliniques vont faciliter l'incorporation de tâches issues au

sein du matériau. Ces tâches sont provoquées par les boissons et les débris alimentaires.

-La dégradation chimique de certains composants des composites. Pour les composites chémopolymérisables, l'oxydation des amines en excès du système initiateur de la polymérisation, va entraîner un jaunissement du matériau dans un délai de 1 à 3 ans. Pour les composites photopolymérisables, le processus de polymérisation par activation lumineuse va provoquer un allègement de la teinte. Cette augmentation de translucidité est imputée à la décomposition de la camphoroquinone.

Il convient de préciser que la notion d'esthétique est une notion relative et que si les composites peuvent changer de teinte au cours du temps ^[13] il en va de même pour les tissus dentaires. En effet les modifications structurelles des tissus dentaires et en particulier de la dentine vont provoquer une modification de teinte de ceux-ci. Avec l'âge, la dentine va s'opacifier et apparaîtra plus foncée. Le rendu esthétique sera de moins bonne qualité ce qui imposera de changer la restauration sans que celle-ci soit responsable de ces modifications.

2.5.5. Les propriétés radio-opaques.

La radio-opacité ne peut être considérée comme une propriété esthétique du matériau, mais en revanche c'est une propriété optique de celui-ci, c'est pourquoi nous l'aborderons dans ce chapitre.

De manière thérapeutique cette radio-opacité permet d'apprécier les surcontours, les récidives carieuses, les interfaces et les lacunes.

De manière législative, tous les matériaux d'obturation permanents doivent être détectables à la radiographie.

Selon les normes ISO et AFNOR, la radio-opacité est mesurée par rapport à un élément de référence qui est un disque d'aluminium de 1 mm d'épaisseur, dont le potentiel radio-opaque relatif servira d'étalon. (remarque, un disque d'aluminium de 2 mm possédera un potentiel radio-opaque de 2).

1 mm d'épaisseur	2 mm d'épaisseur
Email 2,22	3,84
Aluminium	2
Dentine 0,79	1,82

(d'après Stanford C.M. et coll. ^[51]).

Les composites doivent posséder une radio-opacité supérieure à celle des tissus dentaires et en particulier supérieure à celle de la dentine. Comme on le constate sur le tableau, la dentine possède une radio-opacité toujours inférieure à celle de l'aluminium, c'est pourquoi selon les normes citées précédemment, tout matériau composite doit avoir un pouvoir radio-opaque supérieur à celui de l'aluminium.

Cette radio-opacité est conférée aux composites par les éléments lourds (numéro atomique élevé) des charges : le baryum, le strontium, le zirconium, le zinc, l'ytterbium, l'yttrium et le lanthanum^[19]. En 1992, Matsumara introduit le titane comme agent absorbant les rayons X. A l'heure actuelle, des recherches sont effectuées afin d'augmenter la radio-opacité de la phase continue et non plus celle de la phase dispersée. Anzai et al.(1992) ^[2]. ont synthétisé un monomère polyfonctionnel radio-opaque : la cyclophosphasine, mais son incorporation dans les composites actuels nuit à leurs propriétés.

2.6. LA POLYMERISATION

2.6.1. Définition et objectif.

Bien qu'il nous soit apparu nécessaire d'aborder la polymérisation dans les chapitres précédents, nous allons développer le sujet de manière plus complète. Ceci nous permettra, à partir des propriétés de polymérisation des composites, de faire le lien avec les expériences que nous avons réalisées, où la polymérisation tient un rôle important.

Définition : la polymérisation est un processus chimique par lequel des molécules de poids moléculaire plus ou moins élevé, appelées monomères, vont s'associer pour former des molécules à très haut poids moléculaire appelées polymères. Ce processus est appelé polymérisation par addition radicalaire.

Objectif : Comme nous l'avons vu précédemment, si la phase continue nuit aux qualités du composite, elle joue un rôle fondamental dans le processus de polymérisation de celui-ci. En dentisterie restauratrice, il a fallu trouver un matériau possédant dans un premier temps des propriétés à l'écoulement suffisamment élevées pour permettre un

remplissage de la préparation cavitaire mais possédant aussi un coefficient de viscosité assez élevé pour éviter un écoulement trop rapide et ainsi en rendre l'utilisation impossible. Ce matériau devait aussi posséder, dans un deuxième temps, des propriétés mécaniques et physiques suffisantes pour assurer sa pérennité. Le processus de polymérisation a apporté une solution à ce problème. En partant d'un monomère aux propriétés visqueuses faibles, la polymérisation permet d'obtenir une matrice polymérisée aux propriétés mécaniques et physiques élevées.

L'objectif de cette polymérisation est d'obtenir, à partir d'un matériau malléable et compactable, un matériau suffisamment rigide pour maintenir les charges au sein de sa matrice et ainsi assurer la cohésion du système.

2.6.2. Les différents types de polymérisation

Il existe à l'heure actuelle quatre modes de polymérisation utilisés en dentisterie :

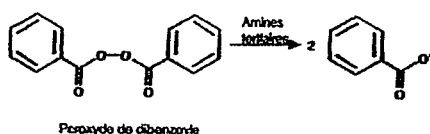
- polymérisation chimique
- photopolymérisation aux ultraviolets
- photopolymérisation à la lumière visible
- processus mixte associant la photopolymérisation à une polymérisation chimique

2.6.2.1. La polymérisation chimique ou chémo-polymérisation

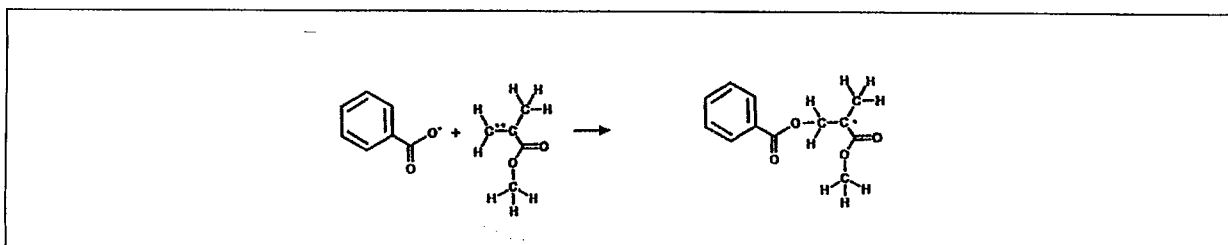
Les composites destinés à la polymérisation chimique se présentent en général, sous forme de deux pâtes. Le malaxage de ces deux pâtes va conditionner la polymérisation du composite. Une des pâtes va contenir l'initiateur de la polymérisation alors que l'autre va contenir l'activateur.

Les systèmes activateur-initiateur.

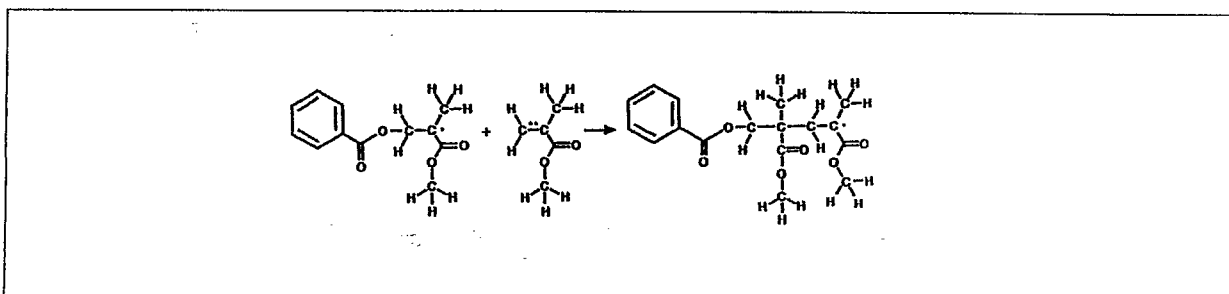
L'activateur est le plus souvent une amine tertiaire alors que l'initiateur est du peroxyde de dibenzoyle, lors du mélange, l'amine tertiaire réagit avec le peroxyde de benzoyle qui se divise en deux radicaux libres.



Chaque radical possède alors un électron libre impair et hautement réactif qui peut entrer en liaison avec un autre électron libre d'une autre molécule. Quand un des radicaux entre en contact avec une molécule de méthacrylate, il brise la liaison C=C en donnant une liaison C-O entre les deux partenaires



L'électron libre de l'atome voisin peut attaquer une autre double liaison (C=C) de la molécule de méthacrylate et la dissoudre et ainsi prolonger graduellement la chaîne moléculaire.



Ce processus, une fois initié, peut se prolonger jusqu'à ce qu'il n'existe plus de doubles liaisons et que de grandes quantités de polymères de méthacrylate se soient formées.

L'incorporation au composite se fait dans la proportion de 0,3 à 2 % de peroxyde et 0,75 % d'amine, dosage compatible avec le maintien des propriétés physico-mécaniques.

Les principaux inconvénients de ce type de composites

Les composites chémozpolymérisables nécessitent avant leur introduction dans la cavité de carie une phase de malaxage. Ceci entraîne des inconvénients majeurs^[54].

-Lors de la phase de malaxage, des bulles d'air peuvent s'inclure dans le composite et modifier la structure et donc les propriétés mécaniques. La qualité du composite va donc dépendre du malaxage.

-Le deuxième inconvénient, la réaction de polymérisation commence dès le début de la phase de malaxage, ce qui implique

qu'elle a déjà commencé lors du remplissage de la cavité. On ne peut donc avoir une qualité constante du composite, c'est pourquoi, dans les années 1970 furent développés les composites photo polymérisables.

-L'amine initiateur utilisée pour déclencher la polymérisation contribue à une décoloration du matériau au bout de 3 à 5 ans dans le milieu buccal .

-Les composites chémo polymérisables présentent une stabilité de teinte plus faible que les composites photopolymérisables.

-De plus une étude^[47] récente menée par Schelde a montré que la cytotoxicité des composites chémo polymérisables est nettement supérieure à celle des composites photopolymérisables.

2.6.2.2. La photopolymérisation

La photopolymérisation ou polymérisation par rayons électromagnétiques a complètement modifié le système catalytique. Ce sont ici les photons, en provenance des rayons , qui se chargent d'activer l'initiateur. Il n'y a plus nécessité de séparer initiateur et activateur, ce qui permet de conditionner le composite en un seul composant. Traditionnellement les photons responsables de la polymérisation peuvent être de deux origines. Ce sont des photons issus des rayons ultraviolets ou des photons issus de la lumière visible. A l'heure actuelle de nouvelles techniques de polymérisation à l'aide de laser et de arc-plasma apparaissent^{[4][5]}.

Photopolymérisation par rayons ultraviolets

Il a fallut ajouter aux composites des molécules capables de dégager des radicaux libres, qui à leur tour réagiront avec le monomère. Dans le cas des composites polymérisables grâce aux rayons UV, le photoamorceur est un éther méthylique de la benzoïne, sensible aux longueurs d'onde comprises entre 300 et 400 nm.

Les rayons ultraviolets furent les premiers à être utilisés pour induire une polymérisation, mais montrèrent rapidement leurs limites.

-l'irradiation aux UV est nocive pour l'œil et pour l'épiderme, aggravée par des défauts constatés sur certains appareils

-les contre-indications d'emploi quand le composite à polymériser est partiellement recouvert d'un mur cavitaire au travers duquel les rayons ultraviolets ne passent pas.

-les restrictions d'emploi par manque d'action de ces rayons au delà d'une épaisseur de composite supérieure à 1,5 mm.

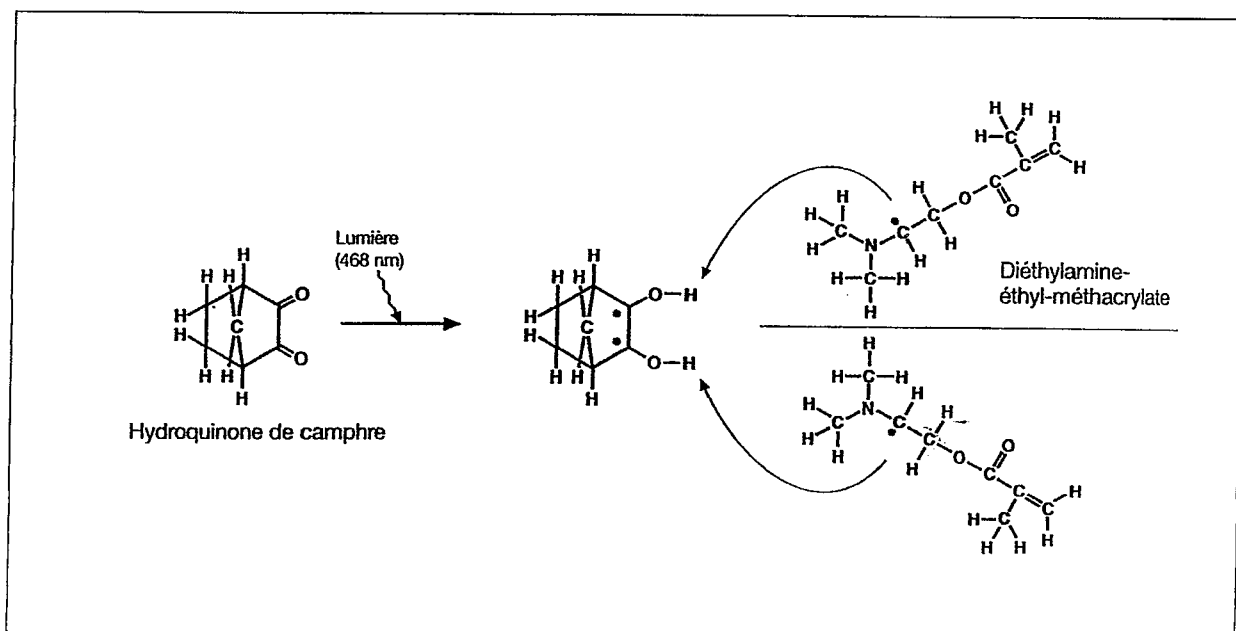
Pour toutes ces raisons, l'utilisation des rayons UV n'est plus d'actualité. Des recherches sur la lumière du visible ont conduit la profession à s'orienter vers la photopolymérisation grâce aux photons de la lumière bleue.

Photopolymérisation par des rayons de la partie visible du spectre

Les scientifiques se sont aperçu que des rayons, possédant une longueur d'onde entre 450 et 500 nm et émis par une simple lampe halogène, se sont avérés nettement plus performants.

Mécanisme

L'activation commence lorsque le produit chimique photosensible (pr ex. quinone de camphre présente à concurrence de 0,2 à 0,7 %^[12]) est soumise à une irradiation de longueur d'onde définie. Les groupes cétones de la molécule de quinone de camphre sont activés par une longueur d'onde de 468 nm et réagissent alors avec un autre élément de la matrice, par ex. avec le diméthyl-éthyle, méthacrylate. Un atome d'hydrogène est alors respectivement transféré à l'oxygène du groupe cétone photosensible et transforme celui-ci en groupe hydroxyle. L'électron libre restant de la molécule de méthacrylate va ainsi déclencher la polymérisation.



Propagation et terminaison

La propagation de la polymérisation est simplement la continuation de la formation de chaînes macromoléculaires par addition de polymères entre-eux ou avec les monomères présents.

La terminaison peut être impliquée soit par l'addition de monomères ne possédant qu'un seul site réactif soit par l'inter-liaison de deux polymères. En réalité, la taille des polymères augmentant au fur et à mesure que la réaction se propage, la structure du matériau est de plus en plus rigide. Elle ne permet plus le déplacement des monomères qui ne peuvent plus ainsi se lier aux macromolécules. Ceci explique la présence de monomères résiduels qui sont en grande partie responsables de la cytotoxicité des composites.^[48]

Avantages et inconvénients

Avantages de ces matériaux :

- Ils sont plus rapides d'utilisation (pas de phase de malaxage).
- La formation de radicaux libres est plus rapide que dans les composites chémo-polymérisables.
- Leur exposition à la lumière peut être retardée jusqu'à ce que le matériau soit parfaitement compacté dans la cavité.

Inconvénients

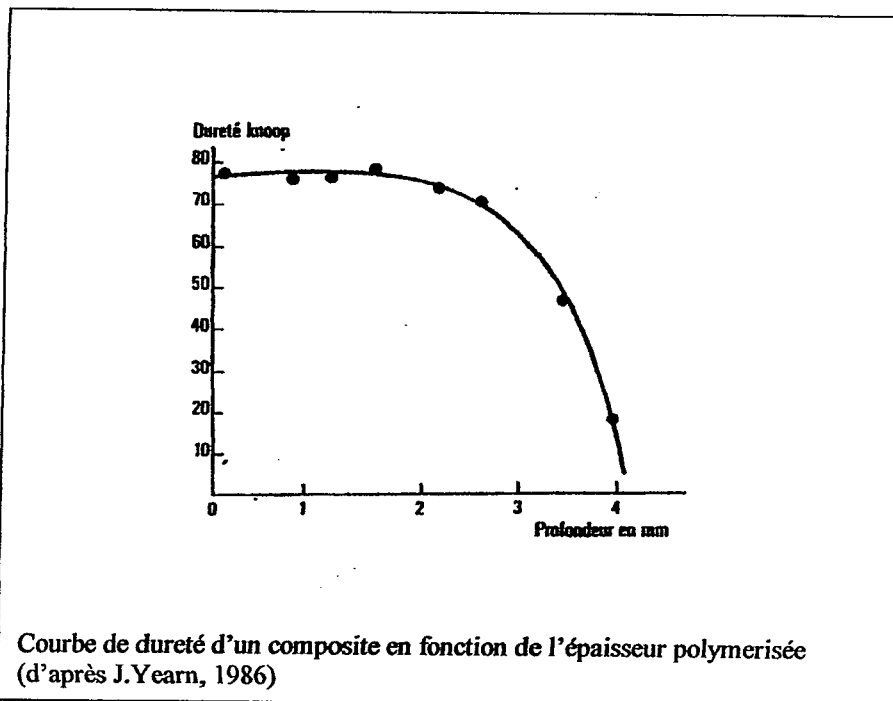
- La polymérisation peut être initiée par la lumière du cabinet.
- Un dysfonctionnement de la lampe à polymériser peut entraîner une polymérisation incomplète et donc une fragilité du matériau.
- L'intensité de la lumière diminuant à mesure qu'elle traverse le composite, la polymérisation n'est pas homogène. L'activation a d'abord lieu au point le plus proche de la lumière, le composite va alors se contracter en direction de la lumière, ce qui peut entraîner un décollement du matériau au niveau des bords de la cavité.
- Le degré de conversion des résines composites n'est pas total. Watts, par des mesures spectrométrique, a montré que la polymérisation n'atteignait que 55 à 75 % dans le meilleur des cas. L'ensemble des monomères non polymérisés (10%) et des monomères liés latéralement aux chaînes macromoléculaires entraînent une diminution de la rigidité du matériau, ce qui en diminue ses propriétés. Malheureusement en augmentant le degré de polymérisation afin d'améliorer le comportement des composites on augmente aussi sa rétraction de prise ce qui nuit à la pérennité de la restauration^[56].

Ce phénomène est amplifié par l'anisotropie de la propagation de la lumière au sein du composite.

condition d'une photopolymérisation correcte

Il faut :

-une source lumineuse émettant dans une gamme de longueur d'onde à laquelle le photoamorceur est sensible (aux alentours de 480 nm).
une couche de composite d'épaisseur toujours inférieure à 2mm^[18] et ce avec une lumière perpendiculaire à la surface du composite, éloignée de moins de 5 mm. Des études de J.Yearn^[48] ont montré qu'au delà de 2mm, la polymérisation n'était pas complète. Cela se traduit par une diminution des propriétés physiques et mécaniques.



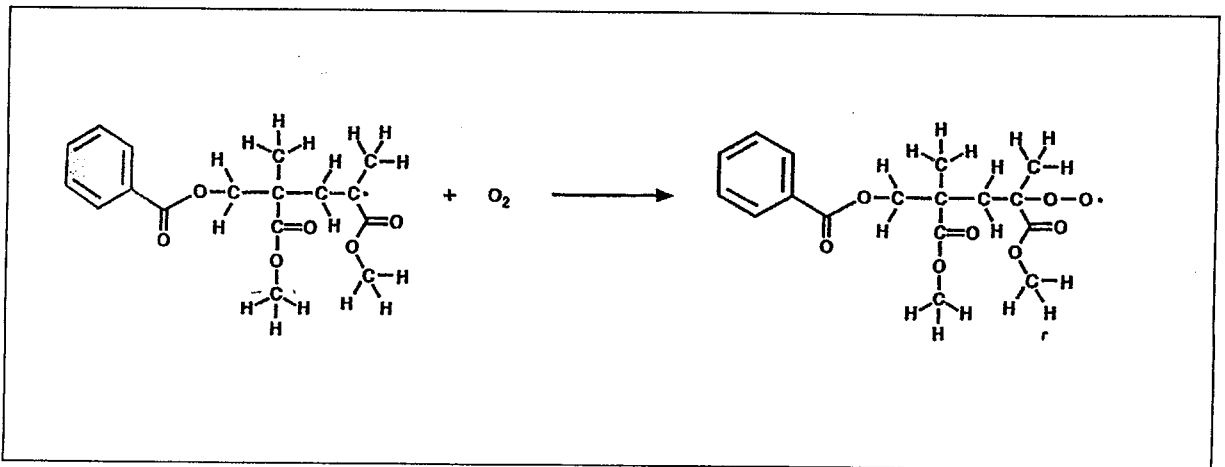
Conclusion

Il est à noter que, ces dernières années, ont été réalisées des études^[4]^[5] dont l'objectif est de provoquer un amorçage photochimique par rayonnement laser. Des essais ont été effectués avec des lasers à l'argon^[23]. Cette lumière cohérente peut faire diminuer considérablement la puissance nécessaire (7 mW au lieu de 150 W délivrés par une lampe classique). La cohérence du rayon laser assure une grande pénétration, et l'absence de dispersion permet une localisation précise, la polymérisation en profondeur même à travers des parois d'émail paraît assurée.

2.6.2.3. Les systèmes d'inhibition

Des radicaux libres se forment spontanément dans tous les composites pendant le stockage. Pour éviter la polymérisation spontanée, le monomère contient des petites quantités d'inhibiteur qui doivent réagir avec les radicaux libres et les neutraliser. La formation de la chaîne polymérique ne débutera que lorsque toutes les molécules d'inhibiteur seront consommées

Diverses hydroquinones sont souvent employées. Un autre inhibiteur est l'oxygène qui est transféré de l'air ambiant au niveau de la résine composite. Ceci peut avoir un grand intérêt dans le cas de superposition de couches composites dans un délai important. En effet la couche de composite en contact avec l'oxygène forme une couche inhibitrice qui sera réactive grâce à un électron libre au niveau de l'oxygène. Cet électron libre permet une excellente adhérence entre une ancienne couche de composite et une nouvelle couche^[39].



2.6.3. Conclusion

Si la photopolymérisation facilite le travail du praticien, il ne faut pas oublier qu'elle présente aussi des inconvénients et en particulier une rétraction de prise centrifuge qui va nuire à l'interface dent-matériau. C'est pourquoi à l'heure actuelle, si cette photopolymérisation n'est pas remise en question, les composites « duals » se développent et que les scientifiques cherchent de nouveaux polymères au potentiel de contraction de prise moins élevé tel que le TTEMA^[16].

3. LA RHEOLOGIE

3.1. HISTORIQUE

Le terme de rhéologie a été inventé par le professeur Bingham du collège Lafayette en Indiana.

La rhéologie prend toute son ampleur quand, en 1929, l' « American Society of Rheology » a été fondée. Ce premier meeting permis d'établir des articles sur certaines propriétés et certains comportements de matériaux tels que l'asphalte, les peintures, les lubrifiants ou encore les plastiques et caoutchoucs. Ce premier pas vers une connaissance des matériaux a aboutit à une prise de conscience du monde scientifique de l'importance d'une telle matière qui caractérise les matériaux utilisés. Mais si le terme de rhéologie n'est apparu qu'au début du XX^{ème} siècle, les bases de cette discipline sont bien plus anciennes. En effet, en 1678, Robert Hooke développa « True Theory of Elasticity » où il pose les fondements de la notion d'élasticité. De même qu'en 1687 Isaac Newton porta son attention sur le comportement des liquides. Même si ce n'est qu'au milieu du XIX^{ème} siècle que Navier et Stokes réussirent à développer une théorie tridimensionnelle sur le comportement des liquides, l'histoire a retenu les noms de Newton et Hooke pour qualifier deux modèles de comportement rhéologique, l'un liquide et l'autre solide.

A l'heure actuelle si la rhéologie est une matière scientifique à part entière, elle nécessite une connaissance des matières fondamentales telles que les mathématiques, la chimie, la physique ou encore la mécanique

Certaines notions sur la rhéologie, nous apparaissant nécessaires pour comprendre le comportement des résines composites, nous présenterons, donc, dans un premier temps une synthèse « simplifiée » des phénomènes rhéologiques avant de présenter nos résultats et conclusions.

3.2. DEFINITION

Définition : Ce terme provient du grec, *rheos*, courant, et *logos*, science. La rhéologie peut être définie comme la science des écoulements et des déformations de la matière.

Objectif : La rhéologie cherche à établir une relation mathématique entre la contrainte et la déformation afin de déterminer les caractéristiques structurelles du matériau étudié. Ces caractéristiques serviront dans un deuxième temps à établir des formulations de produits et à réaliser des simulations de procédés.

3.3. CONCEPTS GENERAUX DE LA RHEOLOGIE

Dans cette première partie nous allons tenter d'appréhender la rhéologie dans ses notions et ses concepts de base qui nous serviront pour l'ensemble de nos analyses. Ce chapitre fera de nombreuses références au livre « Comprendre la rhéologie, de la circulation du sang à la prise du béton » et en particulier au chapitre premier écrit par J.L. GROSSIORT et D. QUEMADA^[17]

Dans un premier temps il faut bien comprendre que certains termes employés en rhéologie prennent un autre sens que celui usuellement admis. Par exemple le terme de liquide, au sens rhéologique, définit à la fois les liquides définis comme tels dans le langage courant (liquides très fluides tel que l'eau, les solvants organiques, les solutions et dispersions diluées) mais aussi des substances beaucoup plus visqueuses et consistantes dont l'aspect peut évoquer un état pâteux, semi-solide, voire solide (les plastiques, composites, verres...). Cette différence d'appréciation est souvent due à l'extrême différence de temps d'observation des phénomènes d'écoulement sous l'effet de la pesanteur seule. Si l'écoulement des liquides, tels que l'eau, sous l'effet de l'apesanteur est instantané, il n'en est pas de même pour les matériaux dits visqueux, semi-solides ou encore solides. Malgré cette différence constatable de prime abord, on se rendra compte que ces matériaux à l'inertie visible subissent les mêmes lois d'écoulement, mais que ces phénomènes se produisent dans un laps de temps très supérieur au temps appartenant aux observations. Si dans certains cas, on constatera un début d'écoulement significatif au bout de quelques minutes voire quelques heures dans d'autres cas les modifications n'apparaissent qu'au bout de quelques années voire quelques siècles (Ex : vitraux des cathédrales). « Il est remarquable de constater, que malgré ces différentes échelles de temps, ce sont les mêmes grandeurs et les mêmes lois de comportement qui régissent l'écoulement de ces liquides ».

« En plus de leurs propriétés visqueuses, la plupart des liquides possèdent des propriétés élastiques. Ces propriétés seront d'autant

plus marquées que le liquide possède une organisation moléculaire complexe ». Afin de caractériser les matériaux il est nécessaire de quantifier leur comportement élastique et leur comportement visqueux, autrement dit leur viscoélasticité. Ce qui est l'objet de la rhéologie.

Avant de définir les différentes propriétés des matériaux, il est nécessaire de définir la notion de mouvement de cisaillement ou de déformation sur laquelle se base les travaux de rhéologie.

3.3.1. Le mouvement de cisaillement

Un exemple de mouvement de cisaillement concerne le mouvement d'un échantillon entre deux surfaces planes, l'une au repos et l'autre animée d'un déplacement parallèle à elle-même.

« Sous l'effet de ce cisaillement, le matériau s'écoule en couches planes parallèles entre elles, animées de vitesses différentes qui varient continûment de 0 pour la couche au contact avec la surface fixe et V pour la couche au contact de la surface mobile. On admet en effet que les couches de matériau au contact avec les deux surfaces planes seront solidaires de ces surfaces ; ce que l'on appelle l'hypothèse de non-glissement à la paroi »

Ce modèle permet de définir la vitesse de cisaillement (de déformation) qui correspond à la variation de la vitesse entre les deux couches en contact avec les plateaux. Cette vitesse de cisaillement est notée $\dot{\gamma}$

Cette vitesse de cisaillement est égale au rapport de la vitesse de déplacement de la couche mobile sur l'épaisseur de l'échantillon entre les deux plateaux. Ceci explique pourquoi il sera nécessaire, dans nos expériences ultérieures, de maintenir une distance entre les deux plateaux constante. Ainsi nous pourrons comparer les différentes vitesses de déformation des différents matériaux testés.

En réponse à cette vitesse de cisaillement, le matériau va s'opposer à cette déformation. On peut expliquer cette « résistance » à la déformation par la nature moléculaire du matériau. En effet l'ensemble des molécules vont s'entrechoquer lors du cisaillement, ce qui va entraîner des forces de frottements, ce qui à l'échelle macromoléculaire correspondrait aux frottements des différentes couches les unes par rapport aux autres.

Sur le modèle des surfaces planes, ces contraintes s'exercent tangentiellement par rapport à la surface. On notera τ cette contrainte

qui est le rapport de ces forces sur la surface appliquée (exprimée en pascal ; Pa).

On verra plus tard, que les lois qui régissent les comportements des matériaux entre deux surfaces planes qui se déplacent parallèlement peuvent être facilement appliquées à des vitesses de cisaillement angulaire et donc à des plateaux qui tournent autour d'un axe central.

Il est à noter que ce modèle tend à caractériser le matériau de la manière la plus proche de la réalité, tout en ne perdant pas de vue que tous les mouvements de cisaillement ne sont pas liés à des déplacements parallèles mais qu'ils peuvent avoir bien d'autres causes telles que des mouvements rotatifs, des modifications de pression ou encore sous la simple influence de la pesanteur.

3.3.2. Les différents types d'écoulement des liquides

3.3.2.1. Notion d'écoulement

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la vitesse de cisaillement dépend de la vitesse de la couche mobile et de l'épaisseur de l'échantillon. Si l'on maintient cette épaisseur constante alors la vitesse de cisaillement sera purement proportionnelle à la vitesse de la couche mobile. Or la vitesse de déformation est proportionnelle aux forces de contraintes du matériau . Tout ceci implique, que la nature du matériau détermine la nature de la relation entre la vitesse de déformation imposée et la contrainte. « Le rapport entre ces deux grandeurs va dépendre des propriétés considérées. Ce rapport de la contrainte à la vitesse de cisaillement est appelé coefficient de viscosité. Noté η , il s'exprime en pascal·seconde (Pa·s). On pourrait croire que ce coefficient suffit à caractériser les propriétés d'écoulement des échantillons, à une température donnée. C'est vrai dans le cas des *liquides newtoniens* pour lesquels il y a proportionnalité entre contrainte et vitesse de cisaillement, si bien que la viscosité est indépendante du cisaillement. Mais ce n'est plus vrai dans le cas des *liquides non newtoniens*, pour lesquels la relation de proportionnalité n'est plus vérifiée, et qui présentent un comportement en écoulement beaucoup plus riche et complexe.

3.3.2.2. Les représentations graphiques des différents types d'écoulement.

De façon admise, le comportement d'un matériau est représenté graphiquement par *un rhéogramme*. Celui-ci caractérise la relation entre la vitesse de déformation et le viscosité de celui-ci.

En abscisse sera porté la vitesse de déformation (ou de cisaillement) $\dot{\gamma}$, alors qu'en ordonnée on trouvera la contrainte τ . La rhéologie a défini trois types de rhéogrammes qui permettront de caractériser le comportement à l'écoulement d'un échantillon. A chaque échantillon correspond un rhéogramme dont les analogies avec les rhéogrammes de références permettront de le classer dans un des trois groupes rhéologiques.

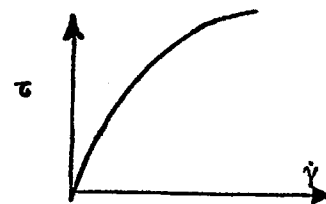
Ces trois groupes sont :

- les liquides à comportement rhéofluidifiant
- les liquides à comportement rhéoépaississant
- les liquides à seuil de contraintes

*les liquides à comportement rhéofluidifiant

Ces matériaux, encore appelés pseudo-plastiques, ont un rhéogramme à concavité orientée vers le bas. Ils possèdent une viscosité qui décroît en fonction de la vitesse de déformation : « le liquide devient moins visqueux et donc plus « fluide » lorsque le cisaillement croît. » (cf courbe)

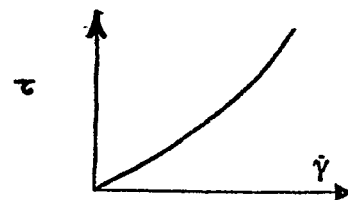
C'est le cas des composites dentaires.



Liquide rhéofluidifiant
ou pseudoplastique

*les liquides à comportement rhéoépaississant

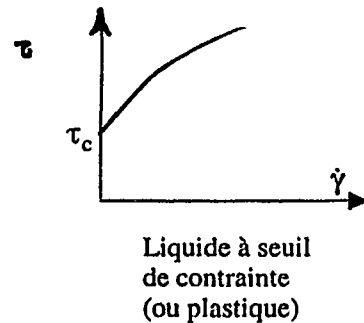
Encore appelés dilatant, leur rhéogramme possède une concavité orientée vers le haut, ce qui signifie qu'ils ont une viscosité qui augmente lorsque la vitesse de déformation croît. Ils deviennent « plus visqueux plus le cisaillement croît »



Liquide
rhéoépaississant

*les liquides à seuil de contrainte

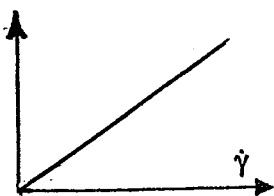
Encore appelés plastiques, ils possèdent une contrainte critique en deçà de laquelle la vitesse de déformation est nulle. « Le matériau ne s'écoule qu'au delà de cette contrainte critique » appelée aussi seuil d'écoulement.



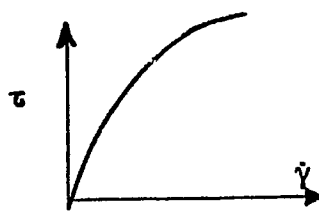
Dans un objectif didactique, il est nécessaire d'établir le rhéogramme d'un liquide newtonien pur. Ce type de liquide, comme nous le verrons plus tard possède la propriété d'avoir la contrainte qui évolue proportionnellement à la vitesse de déformation.

Ceci se traduit sur le rhéogramme par une droite passant par l'origine.

3.3.2.3. Analyse comparative des différents rhéogrammes.

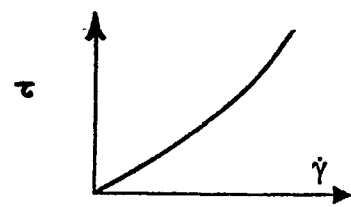


courbe 1



Liquide rhéofluifiant ou pseudoplastique

courbe 2



Liquide rhéoépaississant

courbe 3

Rappelons que la viscosité η est défini par le rapport de la contrainte sur la vitesse de cisaillement.

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

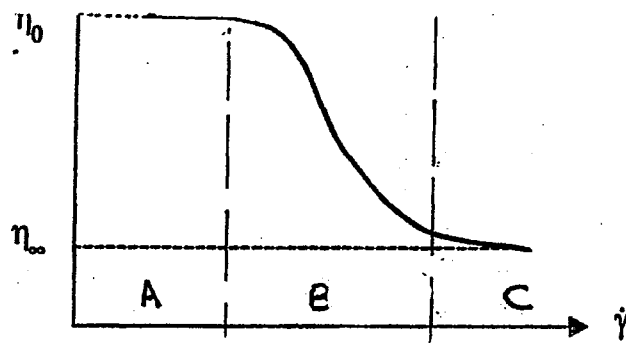
Dans le cas d'un liquide newtonien, le rapport évolue de manière constante, ce qui signifie que la viscosité est constante. Le rhéogramme a la forme d'une droite (courbe 1).

Dans le cas d'un liquide rhéofluidifiant, la contrainte évolue moins vite que la vitesse de déformation (courbe 2), ce qui implique que la viscosité va diminuer rapidement, le matériau devient plus fluide. Dans les basses vitesses de déformation, le liquide se comporte comme un liquide newtonien, mais dès que celles-ci augmentent, la courbe (courbe 2) va s'infléchir sous la courbe des liquides newtoniens (courbe 1).

Et dans le cas des liquides rhéoplastifiants la contrainte évolue plus rapidement que la vitesse de déformation. Le rapport τ / γ tend à augmenter rapidement, donc la viscosité η augmente, le fluide devient plus visqueux et s'écoule moins facilement. A basse vitesse, son comportement est proche de celui des liquides newtoniens mais le rapport va vite augmenter et donc la courbe des liquides rhéoplastifiants (courbe 3) s'éloigne de la courbe des liquides newtoniens (courbe 1).

3.3.2.4. Autre représentation graphique

« Le comportement rhéofluidifiant, qui est de loin le plus fréquent est souvent défini par un graphe qui est représenté dans le système de coordonnées $(\eta ; \dot{\gamma})$ et non plus $(\tau ; \dot{\gamma})$.



Cette nouvelle représentation, équivalente à la précédente, permet de mettre en évidence l'existence de deux plateaux newtoniens, définis pour les faibles et les hautes vitesses de cisaillement. Les valeurs correspondantes des viscosités seront notées η_0 et η_∞ .

Sans rentrer dans une analyse moléculaire hors d'a propos ici, il convient d'expliquer l'existence physique de ces deux plateaux newtoniens.

Dans le cas des polymères, par exemple comme les composites, à très basse vitesse de déformation, les molécules ne sont perturbées, il n'y donc pas de réarrangement moléculaire. Ce qui se traduit par une très faible contrainte en réponse à une très faible vitesse de déformation : l'échantillon se comporte comme un liquide newtonien.

Mathématiquement ceci se traduit par un rapport $\tau / \dot{\gamma}$ quasi constant donc une viscosité à l'identique ce qu'on retrouve graphiquement au niveau du premier plateau (A).

Quand la vitesse de déformation augmente suffisamment et ce, de manière bien supérieure à l'augmentation de la contrainte, le rapport $\tau / \dot{\gamma}$ va vite diminuer. On retrouve cela au niveau de la courbe dans la zone B. La viscosité η diminue.

Dans la dernière partie de la courbe (zone C) la viscosité a atteint son seuil, le matériau ne peut pas être moins visqueux. Quelle que soit la vitesse de déformation le rapport n'évolue plus l'échantillon se comporte comme un liquide newtonien.

Explication à l'échelle moléculaire

Cette explication prendra comme exemple les polymères car ils constituent la majeure partie de la matrice plastique des composites. Cependant le raisonnement peut être appliqué à tous les liquides.

*zone A : Les molécules de polymère, possèdent un arrangement qui leur est propre. Cette position relative des molécules les unes par rapport aux autres est imposée par les lois de la chimie moléculaire. Les molécules cherchent à adopter des positions qui nécessitent le moins d'énergie.

Dans la zone A, la vitesse de déformation imposée n'est pas suffisante pour bouleverser cet arrangement. Puisque cette vitesse, trop faible, ne modifie en rien les positions relatives des molécules, les propriétés et plus particulièrement la viscosité du matériau sont identiques ; on obtient une zone en plateau.

*Zone B : La vitesse de déformation (ou de cisaillement) est suffisante pour entraîner une modification de la position des polymères et de leur structure 3D. Les polymères, sous l'action des forces de cisaillement s'étirent et prennent une position parallèle au sens des forces de cisaillement. Les molécules s'alignent de plus en plus facilement, la viscosité du matériau diminue.

*Zone C : Les molécules de polymères sont étirées à leur maximum et sont toutes positionnées parallèlement à l'axe des forces de cisaillement. Le réarrangement est à son maximum, le comportement visqueux de l'échantillon ne pourra être amélioré. On se trouve dans une situation dans laquelle le matériau est à sa fluidité maximale, donc sa viscosité minimale : c'est le deuxième plateau newtonien.

3.3.3. Notion d'élasticité

« Tous les liquides présentent des propriétés visqueuses. Mais, à condition de posséder une structure relativement complexe, ils présentent également des propriétés élastiques. Cette élasticité se manifeste en particulier par le fait que, lorsqu'on applique ou lorsqu'on supprime brutalement un cisaillement, il apparaît un régime transitoire pendant lequel la structure de l'échantillon évolue avant de se stabiliser. »

L'élasticité se manifeste comme étant la tendance que possède un matériau soumis à une déformation à réagir et à s'opposer à cette déformation.

Cette élasticité, qui trouve son origine dans la nature moléculaire des matériaux, est de deux types :

- l'élasticité instantanée
- l'élasticité retardée ou différée

3.3.3.1. L'élasticité instantanée

Pour comprendre la nature de cette élasticité, il faut faire appel aux lois de la thermodynamique. « ..., on sait que lors de toute transformation, la variation d'énergie interne ΔU du matériau est égale à la somme du travail W des forces extérieures et de la quantité de chaleur Q reçu par le matériau pendant cette transformation . » (Initiation à la rhéologie.....)

Or on sait du fait de la deuxième loi de thermodynamique que la quantité de chaleur Q est égale à T (température absolue, supposée constante pendant la transformation) multiplié par la variation d'entropie du système ΔS .

Soit $\Delta U = W + Q$
 et $Q = T \Delta S$

Dans le cas des matériaux à l'organisation moléculaire parfaitement établie, l'application d'une contrainte n'entraîne aucune modification de cette organisation, donc aucune variation de l'entropie ΔS (Ex : les structures cristallines). Ceci à condition de ne pas sortir du domaine de linéarité du matériau, le cas échéant il se produit une rupture des liaisons moléculaires et donc une fracture du matériau. La contrainte va alors avoir, pour seule conséquence l'augmentation de l'énergie interne du matériau.

Puisque $\Delta S = 0$ et $W = \Delta U - Q$
 Et $W = \Delta U - T \Delta S$

On obtient $W = \Delta U$ ce qui est la traduction mathématique du fait que la somme du travail des forces de contraintes entraîne intégralement une variation de l'énergie interne du système.

Du point de vue moléculaire, cette variation d'énergie interne se traduit soit par une modification de la longueur des liaisons atomiques soit par une modification des angles de celles-ci.

Une fois que le matériau n'est plus soumis aux forces de contrainte, il tend à restituer l'énergie transmise par la transformation. Le système cherche à retrouver son état initial instantanément, c'est pourquoi on parle d'*élasticité instantanée*

3.3.3.2. L'élasticité retardée ou différée

Considérons un matériau dont l'énergie interne reste constante lorsque celui-ci est soumis à une contrainte. C'est le cas des polymères à chaînes macromoléculaires indépendantes. On considère que l'énergie interne de telles chaînes reste approximativement constante.

Remarque : Il faut pour établir une telle hypothèse que l'on ne prenne pas en compte les variations d'énergie interne liées aux modifications de longueur des liaisons covalentes entre les différentes unités macromoléculaires. Ces modifications apparaissent insignifiantes en

comparaison de l'énergie interne des molécules elles-même. C'est pourquoi nous n'en tiendrons donc pas compte.

Ainsi lors d'une contrainte soumise à un échantillon de matériau dont l'énergie interne ne varie, l'ensemble de l'énergie transmise par le travail des forces entraîne impérativement une variation de l'entropie du système. Selon les lois de la thermodynamique, lorsqu'un matériau n'est soumis à aucune contrainte, il adopte obligatoirement une configuration interne possédant une entropie interne maximale (molécules en pelote, condensées sur elles-même.). Quand une contrainte est appliquée sur le matériau, on observe, au niveau moléculaire, un effet d'orientation des chaînes polymériques, qui tend à orienter celles-ci et donc diminuer l'entropie du système.

Remarque: C'est cette diminution de l'entropie et ce phénomène d'orientation des chaînes moléculaires, qui explique la modification de viscosité du matériau que nous avons constaté sur le rhéogramme des matériaux rhéofluidifiants comme les composites.

Une fois que la contrainte n'est plus exercée sur l'échantillon, on constate qu'un effet thermique de désorientation cherche à restaurer le désordre primitif et cherche à rétablir le niveau d'entropie initial. Cet effet thermique s'explique, sans rentrer dans les détails, par l'action de l'agitation thermique interne aux molécules. Autrement dit, les atomes des molécules sont mobiles par rapport à leurs différentes liaisons avec les autres atomes. Ce sont ces mouvements dits mouvements browniens qui produisent de l'énergie calorifique qui s'oppose à une diminution de l'entropie du système.

Ces mouvements browniens sont définis comme il suit. « Agitation continue et désordonnée des petites particules colloïdales... en suspension dans un liquide, due à la répartition aléatoire des chocs des molécules du liquide sur lesdites particules. Ce mouvement (observé pour la première fois au microscope sur du pollen en suspension dans de l'eau par le botaniste écossais R. Brown, qui ne put en donner l'explication) constitue une visualisation du mouvement des atomes et des molécules, appelé agitation thermique. Le mouvement brownien, qui se traduit par une «marche au hasard» en une ligne brisée dont les segments ont chacun une direction aléatoire, a été expliqué par A. Einstein et, indépendamment par M. Smoluchowski, qui en firent la théorie ».

On a donc une compétition entre un effet thermique d'orientation imposé par les forces de contrainte et un effet thermique de désorientation imposé par les mouvements browniens au sein des

molécules. La nouvelle configuration des molécules résulte de cette compétition. On parle d'*élasticité retardée*, car l'énergie du mouvement brownien est très faible par rapport à l'effet des contraintes mais il dure même après l'arrêt de ces contraintes. L'état final ne sera pas atteint instantanément mais seulement lorsque le système aura atteint son équilibre.

Remarque : Ceci permet d'expliquer pourquoi ce type de matériau est plus fluide plus la température ambiante est élevée. En effet, une augmentation de la température externe va entraîner une augmentation significative du mouvement brownien des molécules, et donc va augmenter l'effet thermique de désorientation qui lutte contre l'effet des contraintes. Le système atteindra alors son état d'équilibre beaucoup plus rapidement. Il sera plus fluide, car son potentiel d'élasticité retardée est augmenté par la chaleur.

« Les matériaux réels présentent simultanément les deux types de déformation élastique ; néanmoins, dans la plupart des cas, un comportement prédomine nettement sur l'autre ; il en est ainsi pour les polymères (Ndla : tels que la matrice des composites) dans lesquels l'élasticité entropique (Ndla : ou élasticité retardée) exerce une influence majeure (...) si bien que l'on pourra le plus souvent négliger le rôle de l'élasticité instantanée. »

3.3.4. CONCLUSION

Nous avons donc démontré précédemment que lorsque l'on soumet un matériau à une contrainte (type cisaillement, par exemple), celui devient le centre d'une compétition. Cette compétition voit s'affronter deux comportements propres au matériau. Un premier comportement est la viscosité (rhéofluidifiant, rhéoépaississant ou encore à seuil de contrainte), alors que le deuxième est l'élasticité (instantanée ou retardée). Ces deux comportements, caractéristiques du matériau étudié, sont décrits comme étant la vicoélasticité du matériau.

L'étude de cette compétition entre le fluage (ou écoulement) du matériau et ses propriétés à rétablir son équilibre initial constitue une part majeure de la rhéologie.

3.4. CONCEPTS DE LA RHEOLOGIE APPLIQUES A L'ETUDE DES COMPOSITES

3.4.1. INTRODUCTION

Si dans le chapitre précédent, nous avons tenter d'expliquer les différents comportements des matériaux sans donner de réalité mathématique à ceux-ci, il nous apparaît, dans ce chapitre, nécessaire d'établir le lien entre le comportement observé du matériau et la théorie qui le régit.

Nous ne tiendrons compte, dans notre exposé, que des matériaux rhéofluidifiants, tels que les composites, bien que l'ensemble des lois exposées ultérieurement peuvent être appliquées à tout type de matériau.

Reprenons les objectifs de la rhéologie, définis en début de chapitre. La rhéologie cherche à établir une relation entre une déformation imposée à un matériau et la contrainte qui en résulte.

-Contrainte : La contrainte (C) peut être définie comme une force (F) ramenée à l'unité de surface (Σ) sur laquelle elle s'applique.

$$C = F / \Sigma$$

-Déformation : elle correspond au gradient de déplacement (déplacement relatif) au sein d'un même échantillon.

De manière à établir un lien entre des réalités physiques observables et la théorie, il convient, à ce moment d'expliquer le principe de fonctionnement du rhéomètre. Nous ferons une description de celui-ci ultérieurement.

Principe de fonctionnement du rhéomètre :

Le fonctionnement du rhéomètre est basé sur idée simple ; le rhéomètre impose une déformation sur un échantillon de matériau et mesure la contrainte qui en résulte sur celui-ci. Certains rhéomètres travaillent de manière longitudinale et d'autre de manière sinusoïdale.

Nous avons travaillé avec un rhéomètre qui impose une déformation sinusoïdale.

3.4.2. LA DEFORMATION

On admettra l'ensemble des formules telles que les lois de la rhéologie les impose.

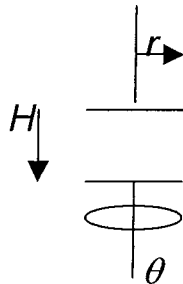
Soit γ cette déformation définie par

$$\gamma = \gamma_{\max} e^{i\omega t}$$

γ_{\max} étant la déformation maximale imposée par le rhéomètre. Elle correspond à l'amplitude maximale du mouvement de rotation du rhéomètre.

Remarque : $\gamma_r = \theta r/H$ où

- * r correspond au rayon en un point du matériau où l'on veut mesurer la déformation.
- * H correspond à la hauteur de l'entrefer entre les deux plateaux.
- * θ correspond à l'angle de rotation imposé par le rhéomètre.



Bien que l'on puisse déterminer la déformation en tout point du matériau, nous nous intéresserons seulement au point le plus extrême du matériau de manière à obtenir les résultats les plus explicites, bien qu'il eut été les mêmes en tout point.

La déformation est mesurée à l'extrémité du plateau, en un point éloigné de l'axe centrale de l'échantillon d'un rayon R .

$$\text{Donc } \gamma_R = \theta R/H$$

R étant stable tout au long de nos expériences puisque nous avons travaillé avec les mêmes plateaux (0,5 mm) et H , la hauteur de

l'entrefer ayant une valeur constante imposée et contrôlée 2 mm, on considère R/H comme étant une constante au erreurs de mesure près, de l'ordre du millième de millimètre .

De la relation

$$\gamma_R = \theta R/H$$

on déduit, puisque R/H est constant, que la déformation est directement proportionnelle à l'angle de rotation imposé par le rhéomètre.

Reprenons la définition de la déformation

$$\gamma = \gamma_{\max} e^{i\omega t}$$

Mathématiquement

$$\gamma_{\max} e^{i\omega t} = \gamma_{\max} [\cos (\omega t) + i \sin (\omega t)]$$

où : - $\cos (\omega t)$ est la signification physique de la déformation imposée

- $i \sin (\omega t)$ est une composante de l'imaginaire qui permet une simplification des équations sans en entraîner de modification.

On a, donc, une déformation imposée qui se traduira de manière graphique par une courbe en cosinus. (cf schéma récapitulatif).

3.4.3. LA CONTRAINTE

Selon le principe du rhéomètre, exposé précédemment, la déformation imposée sur le plateau inférieur va correspondre à une contrainte mesurée sur le plateau supérieur.

N.B. : Si une simplification pourrait nous aider à comprendre elle serait celle-ci. Imaginons qu'un opérateur tienne dans ses mains une tige métallique, à la verticale. Si il impose une rotation avec l'une de ses mains, il ressentira une contrainte dans la main opposée. Imaginons qu'en lieu et place de la tige métallique, il tienne une feuille de papier. Au moment de la déformation imposée, la contrainte imposée sera beaucoup plus faible. Le

rhéomètre fonctionne sur le même principe. Le plateau inférieur impose une déformation qui correspondrait à la main qui est mobile, alors que le plateau supérieur subit la contrainte comme la main immobile. Le rhéomètre va mesurer la contrainte sur le plateau supérieur qui sera directement proportionnelle à la déformation imposée mais aussi au matériau qui réalise l'interface (la contrainte sera différente si l'interface est une tige métallique ou si c'est une feuille de papier)

En partant du principe que l'on ne sorte pas du domaine de linéarité du matériau, donc que la déformation imposée ne soit pas trop grande, à une déformation sinusoïdale (cosinus en l'occurrence) la contrainte en retour sera sinusoïdale.

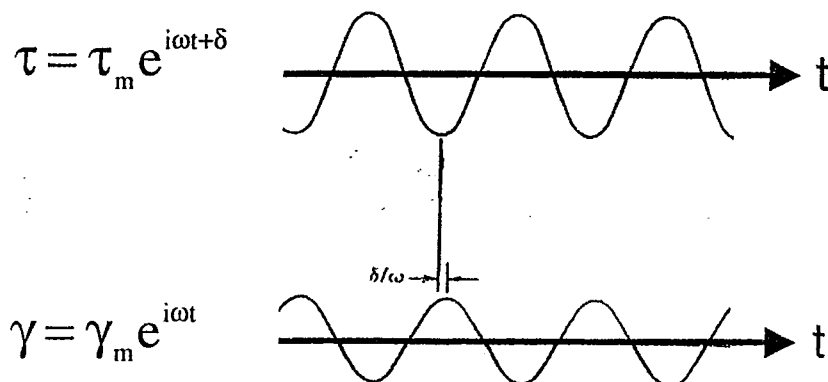
On admet que la contrainte τ répond à la formule

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

où

- τ_{\max} représente la contrainte maximale mesurée
- $e^{i(\omega t + \delta)} = \cos(\omega t + \delta) + i \sin(\omega t + \delta)$
- δ est le déphasage

3.4.4. RELATION DEFORMATION/CONTRAINTE



Ce schéma est valable quelque soit le matériau utilisé sous condition que l'on ne sorte pas du domaine de linéarité de celui-ci.

Afin d'établir les caractéristiques rhéologiques d'un matériau nous allons envisager les deux extrêmes, c'est à dire l'état liquide et l'état solide.

3.4.4.1. Modèles de HOOKE

Dans le modèle de HOOKE, la contrainte est en phase avec la déformation.

Explication: Prenons le cas d'un ressort que l'on peut à la fois comprimer ou étirer, il y a trois cas possibles :

- Quand le ressort est au repos, donc quand la déformation est nulle. Dans ce cas, la contrainte aux deux extrémités du ressort est nulle puisque le ressort n'est ni en tension ni en compression.
- Quand le ressort est en extension maximale, c'est à dire que la déformation est maximale, alors celui va exercer à ses deux extrémités la tension la plus élevée qu'il puisse. A une déformation maximale le ressort répond en ayant une contrainte maximale.
- Quand le ressort est en compression maximale, donc déformation maximale, il possède à ses deux extrémités une tension maximale donc une contrainte maximale.

Ceci est, de même valable pour les états intermédiaires.

En résumé, à déformation maximale on obtient une contrainte maximale et à déformation nulle on obtient une contrainte nulle. Ce qui implique que la courbe des contraintes est en phase avec la courbe des déformations, maximales et nulles en même temps.

$$\text{Or } \gamma = \gamma_{\max} e^{i\omega t} \text{ et } \tau = \tau_{\max} e^{i(\omega t + \delta)}$$

Dans ces deux équations , la fonction exponentielle est une simplification de cosinus et de sinus (comme vu précédemment) donc pour que les deux courbes soient en phase il faut que :

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

$$\begin{array}{ll} \text{donc que} & \omega t = \omega t + \delta \\ \text{ce qui implique} & \delta = 0 \end{array}$$

Conclusion : Dans le cas d'un matériau Hookeén pur, la contrainte est parfaitement en phase avec la déformation et donc le déphasage est nul.

3.4.4.2. Modèle Newtonien

Ce modèle décrit le cas d'un liquide pur, dans lequel la contrainte n'est pas proportionnelle à la déformation mais à la vitesse de cette déformation.

Explication : Imaginons un opérateur qui place sa main dans de l'eau. Il va déplacer sa main dans l'eau alternativement de droite à gauche et de gauche à droite. Il se présente de même trois situations possibles.

*la main de l'opérateur est statique dans l'eau à sa position d'origine. La main ne ressent aucune contrainte.

*la main est en mouvement dans l'eau, l'opérateur ressent une « résistance » qui sera maximale à la vitesse maximale. Cette vitesse maximale sera atteinte théoriquement au milieu du mouvement puisque la deuxième moitié du trajet correspond à la décélération.

*la main est en position extrême, de manière statique et l'opérateur ne ressent aucune contrainte.

Dans le cas d'un liquide newtonien, la contrainte est proportionnelle à une vitesse de déformation et non à la déformation elle-même.

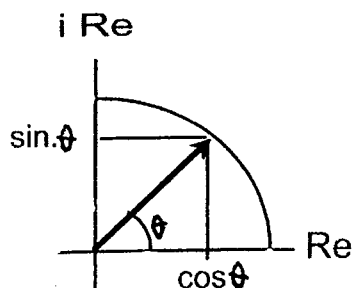
Or, mathématiquement, la vitesse de déformation se traduit par la dérivée de cette déformation :

La déformation est définie par $\gamma = \gamma_{\max} e^{i\omega t}$

$$\begin{aligned}\text{Donc sa vitesse, } \bar{v} = (\gamma)' &= (\gamma_{\max} e^{i\omega t})' \\ &= i \omega \gamma_{\max} e^{i\omega t}\end{aligned}$$

Rappel sur les nombres complexes :

Les nombres complexes sont définis par $e^{i\theta} = \cos\theta + i \sin\theta$



Deux cas extrêmes : $-\theta = 0 \Rightarrow e^{i0} = e^0 = 1$

$-\theta = \pi/2 \Rightarrow e^{i\pi/2} = i$

Pour la vitesse de déformation

$$\begin{aligned}v &= i \omega \gamma_{\max} e^{i\omega t} \\&= e^{i\pi/2} \omega \gamma_{\max} e^{i\omega t} \\&= \omega e^{i\pi/2} \gamma_{\max} e^{i\omega t} \\&= \omega \gamma_{\max} e^{i\omega t} e^{i\pi/2} \\&= \omega \gamma_{\max} e^{i(\omega t + \pi/2)}\end{aligned}$$

on constate donc que dans un liquide Newtonien pur, la courbe de la contrainte est décalée de $\pi/2$ par rapport à la courbe de la vitesse de déformation.

On a donc un déphasage de $\pi/2$ entre les deux courbes

3.4.4.3. Loi de HOOKE ET Loi de NEWTON

De ce qui précède on retiendra les deux lois fondamentales.

- **loi de hooke** : Pour un solide hookéen, la contrainte est directement proportionnelle à la déformation

$$\tau = G \gamma$$

où G est une constante, c'est le Module Elastique caractéristique du matériau.

- **loi de Newton** : Pour un liquide newtonien, la contrainte est purement proportionnelle à la vitesse de déformation

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

où η est une constante, c'est la viscosité caractéristique des fluides.

On dit de G et de η que ce sont des fonctions matérielles car elles caractérisent le matériau.

Ces deux lois caractérisent les matériaux les plus extrêmes, alors que l'ensemble des matériaux étudiés en rhéologie ne sont ni hookéens purs ni newtoniens purs, c'est pourquoi il est nécessaire d'établir des relations entre ces deux modèles pour caractériser tout type de matériaux.

3.4.5. LES MATERIAUX VISCO-ELASTIQUES

Dans le paragraphe *les concepts généraux de la rhéologie*, nous avons montré que dans tous les matériaux, il y avait une compétition entre les propriétés visqueuses de celui-ci et son comportement à rétablir un équilibre bouleversé (élasticité) lorsqu'il est soumis à une contrainte.

Nous allons tenter de quantifier ce comportement viscoélastique des matériaux. Nous nous limiterons à étudier uniquement les matériaux dont l'élasticité instantanée est négligeable (cf chapitre *notion d'élasticité*)

On définit les matériaux viscoélastiques comme l'ensemble des matériaux dont le déphasage entre contrainte et déformation (ou vitesse de déformation) est compris entre 0 et $\pi/2$.

Donc $\tau = \tau_{\max} e^{i(\omega t + \delta)}$ et $\delta \in [0 ; \pi/2.]$

3.4.5.1. Le module complexe G *

Pour caractériser ces matériaux intermédiaires, il faut définir le module complexe G^* . Cette fonction G^* est aussi une fonction matérielle .

G^* est défini par :

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_{\max} e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_{\max} e^{i\omega t}}$$

$$= \frac{\tau_{\max}}{\gamma_{\max}} \times \frac{e^{i\omega t}}{e^{i\omega t}} \times e^{i\delta}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\tau_{\max}}{\gamma_{\max}} \times e^{i\delta} \\
&= \frac{\tau_{\max}}{\gamma_{\max}} \times (\cos\delta + i \sin\delta) \\
&= \frac{\tau_{\max}}{\gamma_{\max}} \times \cos\delta + i \frac{\tau_{\max}}{\gamma_{\max}} \sin\delta
\end{aligned}$$

où $\frac{\tau_{\max}}{\gamma_{\max}} \times \cos\delta$ est la partie réelle et $i \frac{\tau_{\max}}{\gamma_{\max}} \sin\delta$ la partie imaginaire

On définit ainsi le module complexe:

$$G^* = G' + i G''$$

où G' est la composante réelle définie par

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

et G'' est la composante imaginaire définie par

$$G'' = \frac{\tau_{\max}}{\gamma_{\max}} \sin\delta$$

Pour obtenir G' , il nous faut connaître τ_{\max} , γ_{\max} et δ .

Pour déterminer τ_{\max} et γ_{\max} , le rhéomètre va relever les valeurs maximales sur plusieurs cycles des deux signaux sur les courbes sinusoïdales de la déformation et de la contrainte, où τ_{\max} et γ_{\max} sont définies.

Pour déterminer le déphasage δ , le rhéomètre va noter le passage à 0 de la courbe de la déformation, dans un premier temps puis le

passage à 0 de la courbe de la contrainte dans un deuxième temps. Entre les deux passages à 0, il va s'écouler un laps de temps Δt .

On sait donc qu'à une déformation γ , définie par $\gamma = \gamma_{\max} e^{i\omega t}$ correspond une contrainte définie par $\tau = \tau_{\max} e^{i(\omega t + \delta)}$.

$$\begin{aligned} \text{Au temps } t + \Delta t \text{ la contrainte } \tau &= \tau_{\max} e^{i[\omega(t+\Delta t)]} \\ &= \tau_{\max} e^{i(\omega t + \omega \Delta t)} \\ &= \tau_{\max} e^{i(\omega t + \delta)} \end{aligned}$$

$$\text{On en déduit } \omega \Delta t = \delta \text{ donc } \Delta t = \frac{\delta}{\omega}$$

Le rhéomètre possède ainsi toutes les valeurs nécessaires pour le calcul de G' . Le principe est équivalent pour le calcul de G'' .

Le module G' est défini comme étant le module élastique du matériau. Il représente la proportion Hookéenne de ce même matériau et quantifie son aptitude à emmagasiner et à restituer réversiblement l'énergie mécanique.

Le module G'' est défini comme étant le module visqueux du matériau. Il représente la proportion Newtonienne de celui-ci et quantifie sa tendance à dissiper irréversiblement l'énergie mécanique. On parle de dissipation visqueuse.

3.5. CONCLUSION

L'ensemble de notre étude est basé sur ces quelques concepts rhéologiques que nous venons de traiter dans ce chapitre sur l'introduction à la rhéologie. Les produits seront testés grâce à un rhéomètre et nous pourrons ainsi comparer les différentes valeurs des modules (G' et G'') et les différents comportements lors de la cinétique de réticulation.

4. EXPERIENCES ET RESULTATS

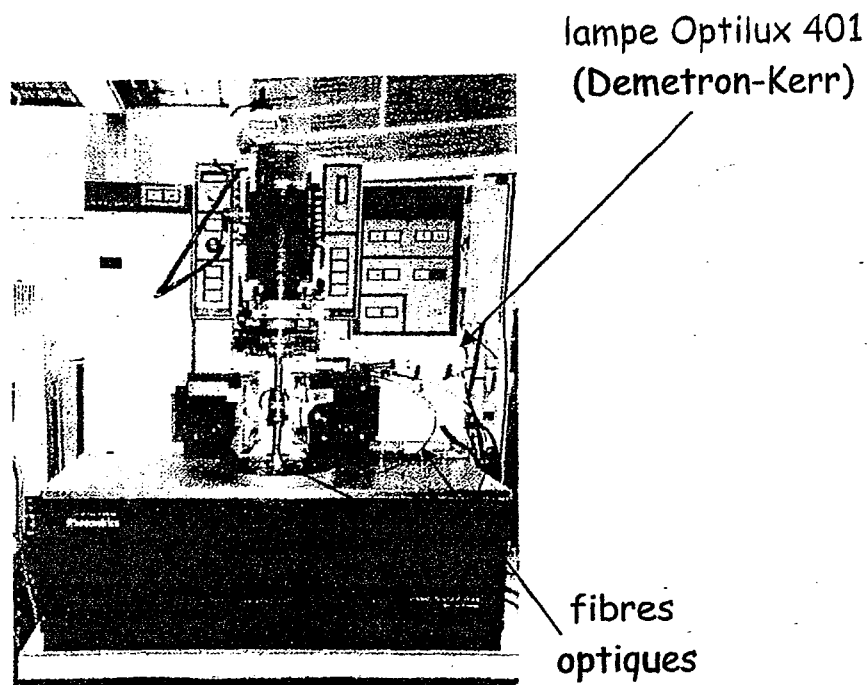
4.1. MATERIEL

4.1.1. Le Rhéomètre

L'ensemble des expérimentations ont été effectuées sur le rhéomètre RDA II de la firme RHEOMETRIC SCIENTIFIC. Cet appareil est piloté à partir d'un micro-ordinateur COMPAQ doté du logiciel RHIOS.

Le rhéomètre possède trois modules :

- Un ordinateur de contrôle (« control computer »)
- Une unité d'alimentation en air et en électricité (« system control »)
- Une station de mesure (« test station »)



La station de mesure comprend un moteur et un capteur de couple. Le moteur va imposer une déformation angulaire définie alors que le capteur mesure le couple résultant. Le matériau va réaliser l'interface entre le capteur de couple et le moteur. Il sera disposé de manière homogène entre deux plateaux de diamètre 10 mm. Les plateaux, sur lesquels viennent se fixer les fibres optiques sont en PVC translucide et laissent diffuser les rayonnements lumineux. Grâce à un comparateur, on pourra imposer une épaisseur de matériau entre les deux plateaux précise au micromètre près.

4.1.2. Lampe à polymériser

Nous avons travaillé avec une lampe OPTILUX 401 de DEMETRON-KERR. Celle-ci produit des rayons visibles halogènes. L'embout de la lampe a un diamètre 11 mm. La nécessité de polymériser le matériau en place entre les deux plateaux du rhéomètre impose un montage à l'aide deux fibres optiques de 2 mm de diamètre. Chacune d'entre elle va se fixer sur les plateaux afin d'éclairer au maximum le matériau en place dans le rhéomètre.

4.1.3. Les composites testés.

Nous avons réalisé les expériences sur 6 composites utilisés en cabinet dentaire. Ce sont tous des composites hybrides, deux d'entre eux sont des composites à usage antérieur exclusif (le composite Enamel Plus HFO et le composite Miris), les autres sont des composites antéro-postérieurs et le composite Pyramid est un composite condensable.

Données sur les composites testés

NOM	ENAMEL PLUS HFO Gruppo MICERIUM Bisico	
MATRICE	N.C.	
CHARGE	N.C.	
	Taille (μm)	0,7
	Répartition	N.C.
	% volumique	N.C.
	% pondérale	75 %
CONDITIONNEMENT	TUBE	
AUTRE	- résist. à la flexion : 160 Mpa - résist. à la compression : 450 à 490 Mpa - module d'élasticité : <10000 Mpa - dureté Vickers : 75 kg/mm ² - absorption hydrique : 15 mg/cm ³	

NOM	ESTHET X Technologie H.D.N. (Haute Densité à Nanoparticules) Laboratoire DENTSPLY	
MATRICE	<ul style="list-style-type: none"> - Bis-GMA - Ethoxy-Bis-phénol A Diméthacrylate - TEGDMA 	
CHARGE	-verre de borosilicate alumino-fluoré de baryum (BAFG) -Nanoparticules de SiO ₂	
	Taille (µm)	0,6 à 0,8 10 à 20 nm pour les nanoparticules
	Répartition	0,02 à 2,5
	% volumique	60 %
	% pondérale	77 %
CONDITIONNEMENT	CARPULE	
AUTRE	Rétraction de prise : 2,3 %	

NOM	FILTEK SUPREME Laboratoire 3M ESPE	
MATRICE	<ul style="list-style-type: none"> - Bis-GMA - UDMA - TEGDMA - Bis-EMA 	
CHARGE	<ul style="list-style-type: none"> - agrégat aggloméré de zircone/ silice - nanoparticules de silice 	
	Taille (µm)	0,6 à 1,4 20 nm pour les nanoparticules
	Répartition	
	% volumique	59,5 %
	% pondérale	72,5%
CONDITIONNEMENT	CARPULE	
AUTRE	- rétraction de prise : 2,09 %	

NOM	MIRIS Laboratoire Coltène Whaledent	
MATRICE	- résine Méthacrylate	
CHARGE	N.C.	
	Taille (µm)	0,6
	Répartition	0,02 à 1,2
	% volumique	N.C.
	% pondérale	73 %
CONDITIONNEMENT	TUBE	
AUTRE	<ul style="list-style-type: none"> - rétraction de prise : 1,1 % -absorption hydrique : [12,8 ; 16,4] mg/cm³ 	

NOM	PYRAMID Bisico	
MATRICE	-Éthoxy-Bis-phénol A Diméthacrylate -TEGDMA	15 à 40 % 3 à 7 %
CHARGE	N.C.	
	Taille (µm)	N.C.
	Répartition	N.C.
	% volumique	55,1%*
	% pondérale	N.C.
CONDITIONNEMENT	CARPULE	
AUTRE	Retrait de polymérisation 2,4 à 3,1% ^{[1] [11]}	

* : Pourcentage volumique de charges calculé selon Braem et al.^{[9] [11]}

NOM	SYNERGY Laboratoire Coltène Whaledent	
MATRICE	<ul style="list-style-type: none"> - Bis-GMA - Bis-EMA - TEGDMA 	
CHARGE	<ul style="list-style-type: none"> - verre de strontium silanisé - verre de baryum silanisé - silice amorphe hydrophobe 	
	Taille (µm)	0,6
	Répartition	0,04 à 2,5
	% volumique	59 %
	% pondérale	74 %
CONDITIONNEMENT	TUBE	
AUTRE		

Certains fabricants ne voulant pas nous fournir les informations concernant leur matériau nous ne sommes pas en mesure d'en donner ici la composition.

4.2. LES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Chaque matériau testé a subi plusieurs expériences afin d'obtenir les informations nécessaires. Les protocoles utilisés sont au nombre de quatre.

- Test de balayage en fréquence
- Test de balayage en déformation
- Cinétique de réticulation en photopolymérisation continue pendant 1200 secondes
- Cinétique de réticulation en photopolymérisation pendant 60 secondes

Les deux premiers tests permettent de caractériser le matériau avant sa polymérisation.

4.2.1. Conditionnement de l'échantillon

La mise en place du matériau se fait directement à la sortie du tube (ou de la carpule)

Le composite est placé entre les deux plateaux du rhéomètre. L'épaisseur du matériau sera toujours de 2 mm (au micromètre près). Une fois l'épaisseur souhaitée atteinte, nous enlevons les excès de matériau de manière à ce que celui-ci forme un cylindre idéal de 10 mm de diamètre (taille des plateaux) et de 2 mm d'épaisseur.

4.2.2. Balayage en déformation

Pour ce test, la fréquence des déformations reste constantes alors que l'intensité de celles-ci va varier.

Déformation initiale	: $2,5 \cdot 10^{-4}$
Déformation finale	:0,1
Fréquence	:10 rad/s

On pourra ainsi déterminer le domaine de linéarité du matériau. Ce domaine de linéarité 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 au matériau sont trop importantes et provoquent une désorganisation structurale de celui-ci. Par conséquent, afin de préserver l'intégrité des échantillons, le suivi des cinétiques de réticulation se fera exclusivement dans le domaine de linéarité du matériau étudié.

4.2.3. Test de balayage en fréquence

Pour ce test, la déformation imposée reste constante alors que la fréquence de celle-ci va varier. On choisira une déformation qui sera dans le domaine de linéarité du matériau.

Déformation imposée	: 10^{-3}
Fréquence initiale	: 100
Fréquence finale	: 0,1

Ce test va permettre d'apprécier la nature du matériau utilisé.

En effet ce premier test permet de mesurer le module élastique G' et le module visqueux G'' du composite, autrement dit permet de mesurer la proportion hookéenne et la proportion newtonienne du matériau. La pente de la droite représentant la viscosité complexe η^* est un très bon indicateur de la nature du matériau. En effet un fluide newtonien possède une pente nulle alors qu'un fluide hookéen possède une pente de -1 . Plus la droite (η^*) sera parallèle à l'axe des abscisses, plus la composante newtonienne sera prédominante et inversement plus la pente se rapprochera de -1 , plus le fluide aura un comportement hookéen.

Le rapport entre le module de viscosité et le module d'élasticité va influencer directement le comportement du matériau et donc la facilité d'emploi par le praticien.

4.2.4. Polymérisation continue pendant 1200 secondes

Le composite, se trouvant entre les deux plateaux du rhéomètre, va être photopolymérisé pendant 1200 secondes et ce de manière continue.

Le rhéomètre sera paramétré de la façon suivante :

Déformation imposée	: 10^{-3}
Fréquence imposée	: 10 rad/sec

Ce test sera reproduit trois fois par produit afin de mettre en évidence la reproductibilité de l'expérience.

On pourra alors :

- suivre l'évolution des données rhéologiques du composite au cours de la cinétique de réticulation

- estimer de manière quantitative la rétraction de prise du composite.

4.2.5. Polymérisation pendant 60 secondes

Pour cette expérience, le rhéomètre sera paramétré à l'identique du test de polymérisation continue. On observera l'évolution du comportement rhéologique sur 3600 secondes après qu'il ait été polymérisé pendant 60 secondes. La polymérisation ne sera plus effectuée à l'aide des fibres optiques, mais directement à la sortie de l'embout de la lampe. Ce choix a été fait afin de se rapprocher le plus possible des conditions de polymérisation *in vivo*.

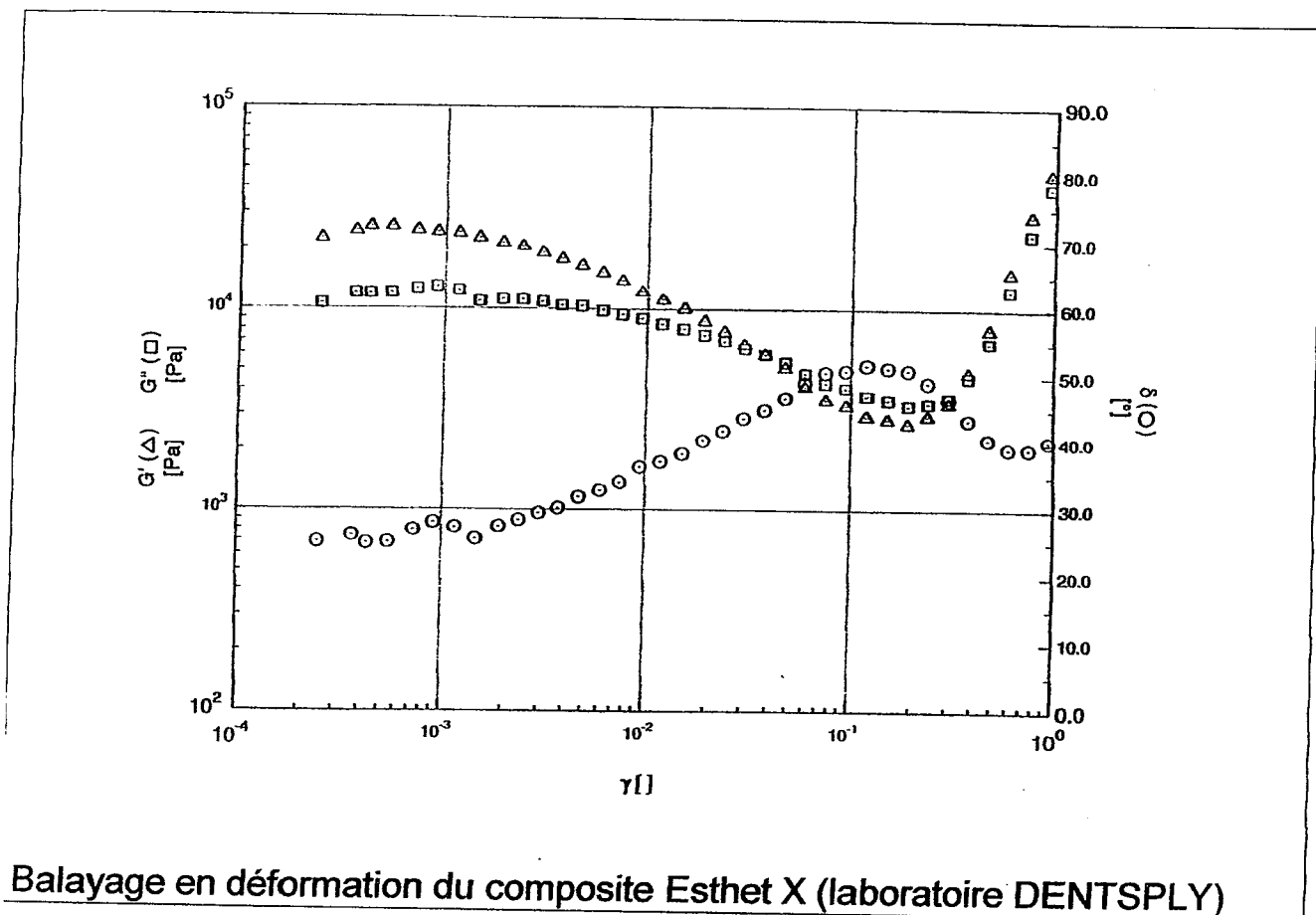
L'objectif est de simuler l'évolution du composite après sa polymérisation dans la cavité de soin et ainsi d'estimer la rétraction de prise du matériau une heure après sa polymérisation.

4.3. RESULTATS

Avant de mettre en avant tous les résultats observés, nous allons prendre un composite choisi afin d'en expliquer le comportement rhéologique de façon généraliste. L'ensemble des matériaux présentant de nombreuses similitudes, le comportement global observé sur le composite Esthet X (laboratoire DENTSPLY) pourra être transposé aux autres produits testés. Pour chacune des informations générales fournies par nos expériences nous préciserons le comportement propre à chaque composite.

4.3.1. Balayage en déformation

4.3.1.1. courbe



En ordonnée droite : les modules visqueux G'' et élastique G' en Pa
 En ordonnée gauche : le déphasage en degré
 En abscisse : la déformation

4.3.1.2. Interprétation

Pour une faible déformation imposée, les composites possèdent un module élastique (G') supérieur au module visqueux (G'') ce qui se traduit par un déphasage (δ) faible. En effet, le composite a un comportement à dominante élastique, ce qui est confirmé par la texture de celui-ci à la sortie du tube (ou carpule).

Pour un cisaillement faible, les particules vont osciller autour de leur position moyenne, sans interagir entre-elles, ce qui explique que les modules G' et G'' restent constants.

Rappel : un matériau au comportement de type Hookéen présentera un déphasage $\delta = 0$ alors qu'un matériau à comportement de type newtonien présentera, quant à lui, un déphasage $\delta = \pi/2$.

Quand la déformation imposée (γ) augmente, on remarque que les modules G' et G'' ne sont plus constants comme dans la première partie de la courbe. Le déphasage δ augmente, le caractère newtonienne du système est plus marqué, on observe alors une fluidification du matériau.

A l'échelle moléculaire, cette fluidification est la résultante de la rupture des liaisons de Van der Waals, qui assurent la cohésion du matériau. Ces ruptures sont progressives ce qui explique que le déphasage augmente, lui aussi, de manière progressive. Ces plateaux, à faible déformation imposée, vont déterminer le domaine de linéarité au delà duquel on ne travaillera pas.

Pour déterminer ce domaine de linéarité sur les courbes obtenues par le rhéomètre, nous tracerons la tangente à la partie constante des courbes des modules et la tangente à la partie plane de la décroissance des modules. Leur intersection nous donnera la limite du domaine de linéarité du matériau.

Pour le composite Esthet X, on observe une diminution des modules dès que la déformation dépasse 10^{-3} . Cette valeur sera comparable pour tous les composites, c'est pourquoi nous prendrons cette valeur pour tous les autres tests. On sera sûr ainsi de rester dans le domaine de linéarité du matériau. .

Pour une déformation (γ), d'environ 10^{-1} , on constate que les modules augmentent. C'est un rhéo-épaississement. Le déphasage δ va alors chuter. Tout ceci peut-être expliqué par le comportement moléculaire du matériau. Nous avons vu qu'à faible déformation, les particules oscillent autour de leur position moyenne, alors que lorsque γ augmente ces même particules vont s'entrechoquer. En effet l'amplitude de la déformation est telle que les particules vont se chevaucher ce qui génère des frictions. On a alors une dissipation énergétique supplémentaire.

Si l'on augmente encore cette déformation, la composante hookéenne du matériau va prédominer car le rapprochement des charges induit par la déformation va tendre à accroître le nombre de contacts granulaires et favoriser le transport des contraintes élastiques, ce qui se traduit sur la courbe par le passage du module élastique G' au dessus du module visqueux G'' . Les deux courbes se croisent.

On remarque que la déformation nécessaire pour imposer un rhéo-épaississement au composite Esthet X est de 10^{-1} . Cette valeur est assez faible ce qui traduit le fait que le matériau est compact. On fera le même constat pour les autres composites testés.

4.3.1.3. Comparaison entre les différents composites

De manière générale tous les composites testés présentent un rhéogramme semblable. Ceci s'explique par le fait que nous avons choisi six matériaux proches de par leur composition.

On définit :

- γ_1 : déformation limite au delà de laquelle on sort du domaine de linéarité
- γ_2 : déformation pour laquelle les modules se croisent
- γ_3 ; déformation pour laquelle les modules vont augmenter

La comparaison des courbes de balayage en déformation a mis en évidence deux points :

- valeur de γ_1 en fonction de la composition des composites
- une déformation critique γ_2 concernant le composite Esthet X

Comparaison des différentes déformations

	Enamel plus HFO	Esthet X	Filtek Supreme	Miris	Pyramid	Synergy
% charge (en vol.)		60	59,5	73	55,1	59
γ_1	3.10^{-3}	2.10^{-3}	4.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	7.10^{-3}
γ_2	X	4.10^{-2}	X	X	X	X
γ_3	2.10^{-1}	2.10^{-1}	6.10^{-2}	7.10^{-2}	2.10^{-2}	7.10^{-2}

Selon toute logique, plus la fraction volumique de charges est importante plus la déformation critique γ_1 doit être faible. Or si l'on se réfère au tableau des données fournies par les fabricants, on s'aperçoit que cela n'est pas le cas. En effet le Miris a un taux de charges de 73 % alors que le Pyramid n'atteint que 55 % et pourtant leur déformation critique γ_1 est identique. On peut interpréter cela par le fait que chacun des composites est le résultat de l'association de plusieurs composants qui interagissent entre eux. En effet, la taille des particules, la nature des polymères constituant la matrice, vont influencer les comportements des matériaux soumis aux contraintes. On peut penser en particulier que le pourcentage volumique de TEGDMA va influencer, le domaine de linéarité du composite. En effet, le TEGDMA est incorporé dans les composites afin d'en abaisser la viscosité, il ne serait donc pas surprenant qu'il y ait une influence sur d'autres caractéristiques rhéologiques des composites tels que γ_1 .

Malgré le fait que les variations de fraction volumique des charges soient significativement différentes (jusqu'à 18% de différence entre le Miris et le Pyramid) on n'observe aucune variation significative de limite de linéarité.

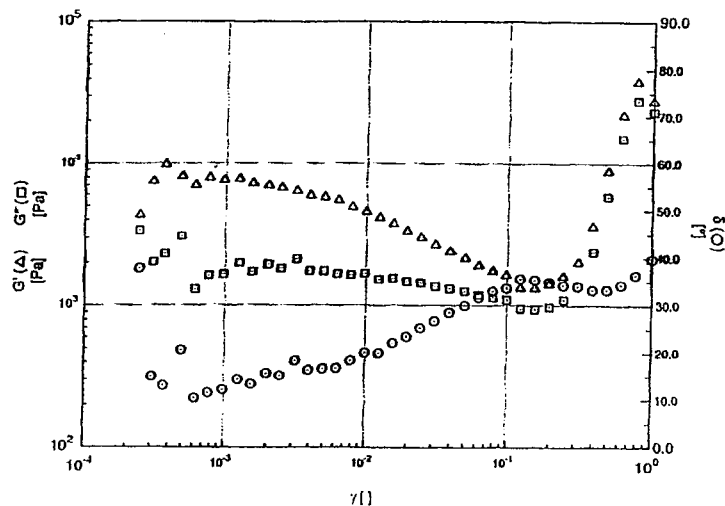
On sait que pour un système composé de particules sphériques monodispersées, l'empilement aléatoire le plus compact est de l'ordre de 64 %. C'est donc en toute logique que les fractions volumiques rencontrées dans ces matériaux sont du même ordre de grandeur, puisque les charges ont principalement pour rôle d'assurer les propriétés physico-mécaniques des composites. Les fabricants cherchant à optimiser les matériaux, ils cherchent à augmenter le pourcentage de charge pour se rapprocher le plus possible du seuil des 64%.

Croisement des modules

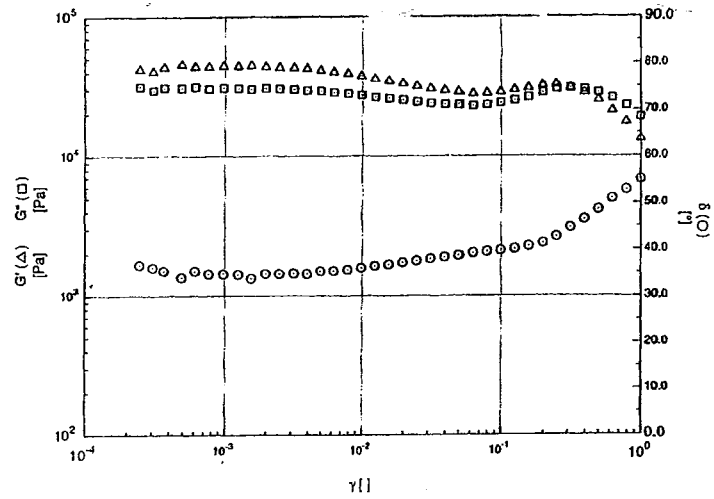
On constate que seul le composite Esthet X présente une déformation critique γ_2 . Sur la courbe, on constate que le matériau sort du domaine de linéarité pour $\gamma_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ au delà de cette valeur les deux modules G' et G'' vont décroître (comportement comparable pour les autres produits testés) jusqu'à une déformation critique γ_2 au delà de laquelle les modules se croisent. Hormis cette distinction tous les composites présentent des courbes aux allures générales identiques et les modules vont rapidement remonter au delà d'une déformation γ_3 ce qui traduit le rhéoépaississement décrit précédemment.

Ce croisement observé pour le composite Esthet X traduit une différence d'interaction matrice-charge en comparaison des autres composites.

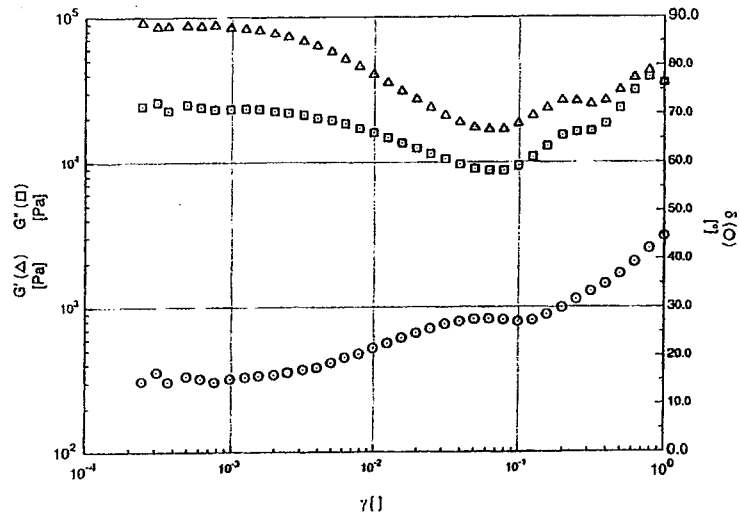
Courbe en déformation du composite Enamel Plus Hfo



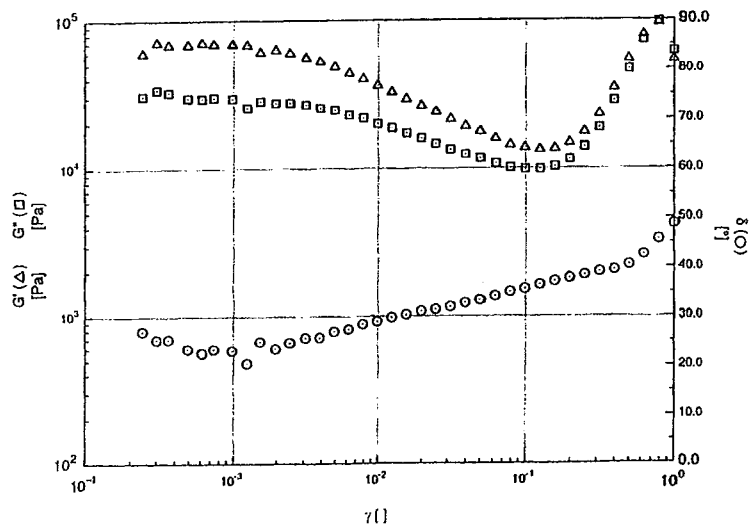
Courbe en déformation du composite Filtek Supreme



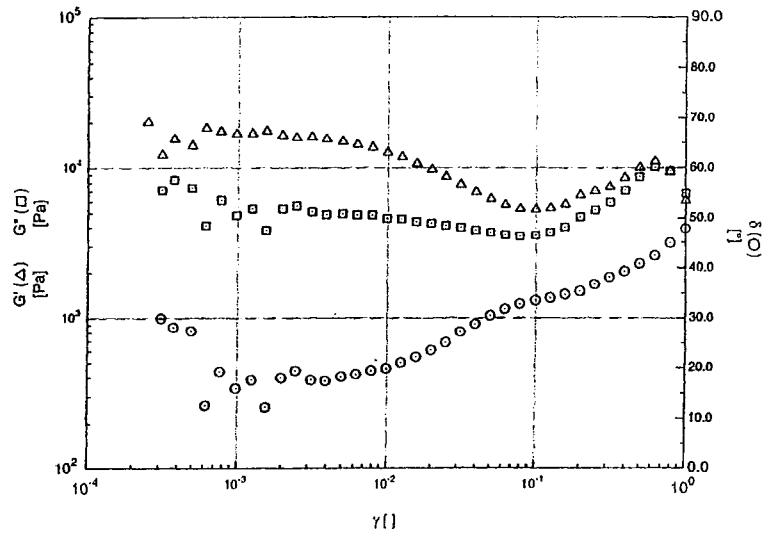
Courbe en déformation du composite Miris



Courbe en déformation du composite Pyramid

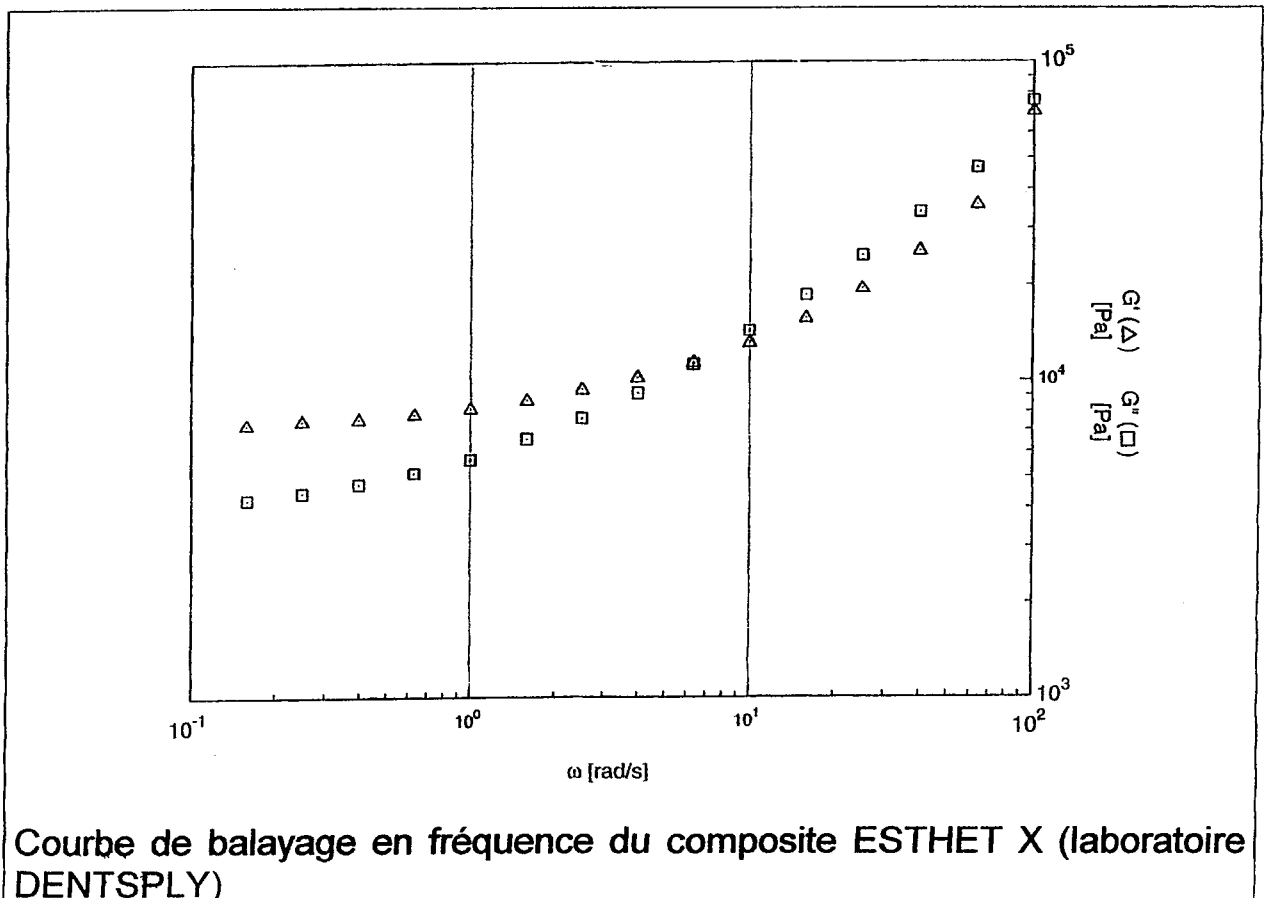


Courbe en déformation du composite Synergy



4.3.2. Balayage en fréquence

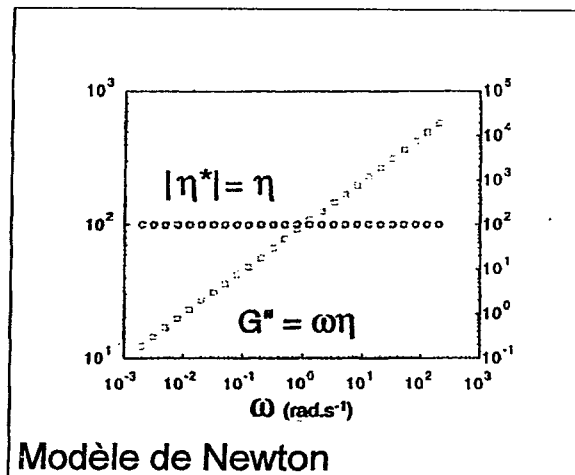
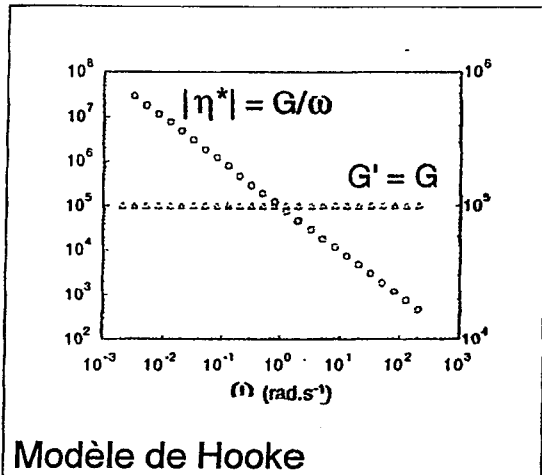
4.3.2.1. courbe



En ordonnée : module élastique G' et visqueux G''
 En abscisse : La fréquence ω en rad/s

4.3.2.2. Interprétation

Pour interpréter correctement cette courbe il faut rappeler l'allure générale des courbes des modules G' et G'' pour des matériaux à dominante newtonienne et pour des matériaux à dominante hookéenne.



On constate qu'à basse fréquence, les modules G' et G'' évoluent comme dans le modèle de Hooke. Ils dépendent peu de la fréquence et $G' > G''$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre d'introduction à la rhéologie, ces deux facteurs sont caractéristiques d'un matériau à comportement de type solide visco-élastique.

Cette partie du comportement est essentiellement liée aux charges, qui compte tenu de leur concentration (environ 60% en volume), sont interconnectées en un réseau tridimensionnel qui présente peu de réorganisation particulière pendant la durée de la mesure. Par conséquent ce réseau dense est susceptible de transmettre efficacement les contraintes élastiques d'où le comportement à dominante hookéenne.

A plus hautes fréquences (10 rad/s pour le composite Esthet X), on constate que les modules G' et G'' augmentent avec la fréquence et le module élastique G' passe au dessus du module visqueux G'' . Ceci est caractéristique d'un matériau au comportement de type fluide visco-élastique. On observe que la valeur des modules dépend de la

fréquence ce qui traduit une réorganisation moléculaire pendant la mesure que l'on peut attribuer essentiellement à la matrice polymère.

De manière simplifiée on se trouve en présence du système globalement bimodale composé de charges et d'une matrice. A basse fréquence, les charges imposent une cohésion au système. Le spectre met en évidence le caractère structuré du réseau de charges alors qu'à plus haute fréquence, on voit apparaître l'effet des réorganisations moléculaires des monomères constituant la matrice qui se traduit par un comportement visco-élastique du matériau.

4.3.2.3. Comparaison entre les différents composites

Le comportement rhéologique du composite Esthet X décrit ci-dessus semble typique de tous les composites décrits.

Sur les graphiques trois zones significatives apparaissent :

- $\omega < 1$ rad/sec : zone A dans laquelle le composite présente un comportement solide visco-élastique prédominant.
- $\omega > 10$: zone C dans laquelle , le comportement fluide visco-élastique prédomine
- $1 < \omega < 10$: zone B de transition entre les comportements solide visco-élastique et fluide visco-élastique.

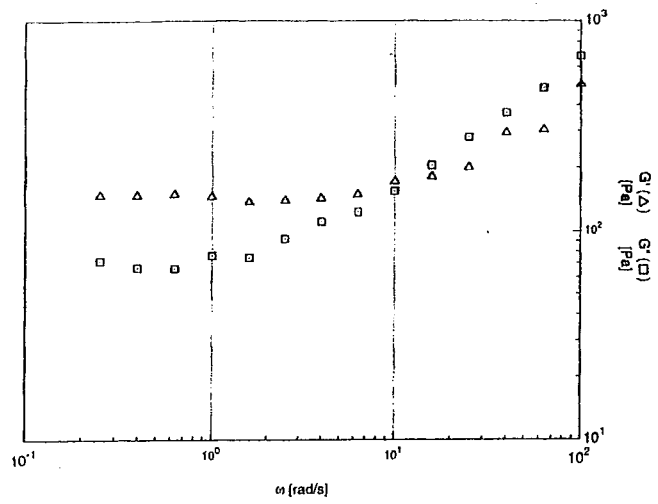
Pour les composites Esthet X , Enamel Plus HFO et le Filtek Supreme on note un croisement des modules dans la zone B.

Pour le composite Synergy, par extrapolation, on estime que le point de croisement se trouvera dans la zone C.

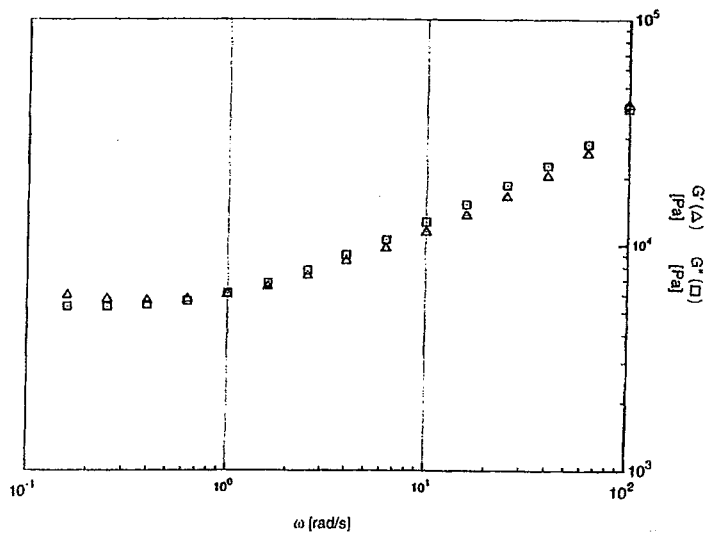
Quant aux composites Miris et Pyramid, leurs modules G' et G'' sont essentiellement parallèles et ne présentent aucun point de croisement.

Les différences constatées dans l'allure des spectres traduisent une différence de comportement dynamique des particules. Celles-ci sont liées à la différence de nature des composants et de leurs interactions. Il en est de même pour les valeurs des fréquences pour lesquelles les modules se croisent. Plus le croisement aura lieu dans les hautes fréquences, plus cela traduira une dynamique moléculaire de la matrice rapide et inversement.

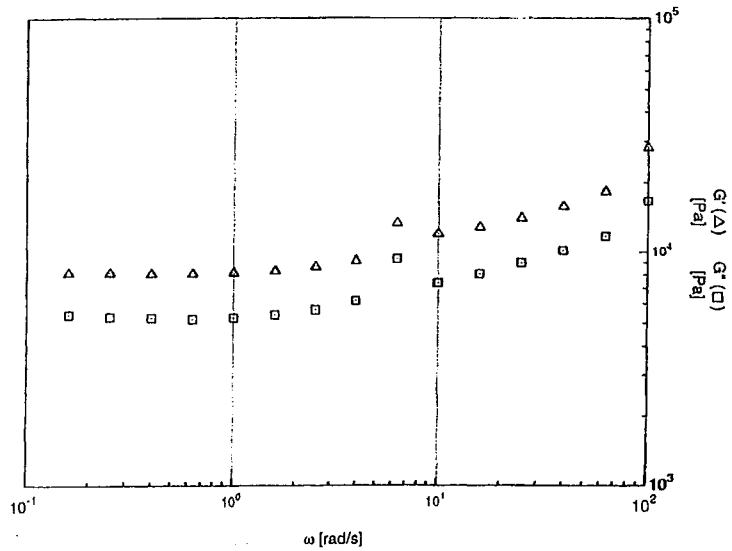
Courbe de balayage en fréquence du composite Enamel Plus HFO



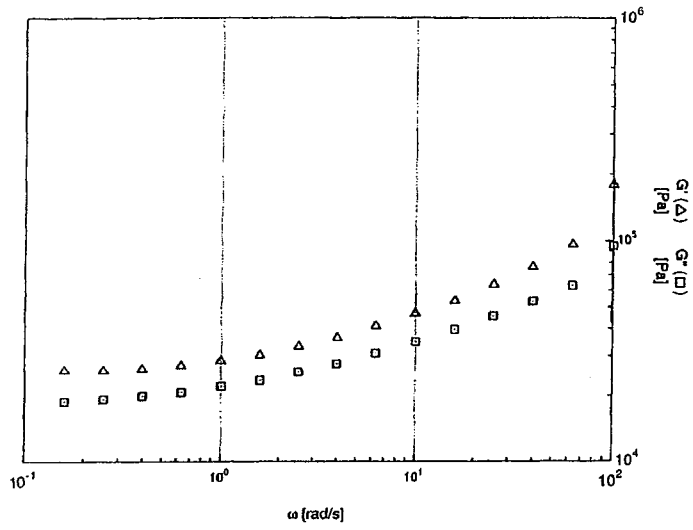
Courbe de balayage en fréquence du composite Filtek Supreme



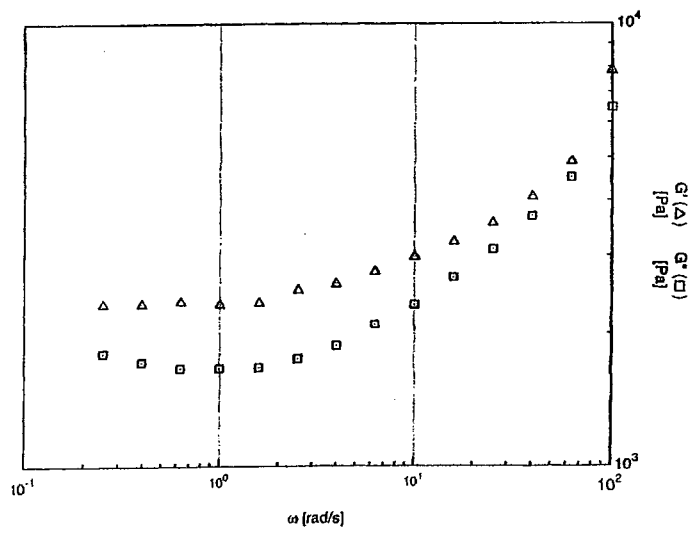
Courbe de balayage en fréquence du composite Miris



Courbe de balayage en fréquence du composite Pyramid

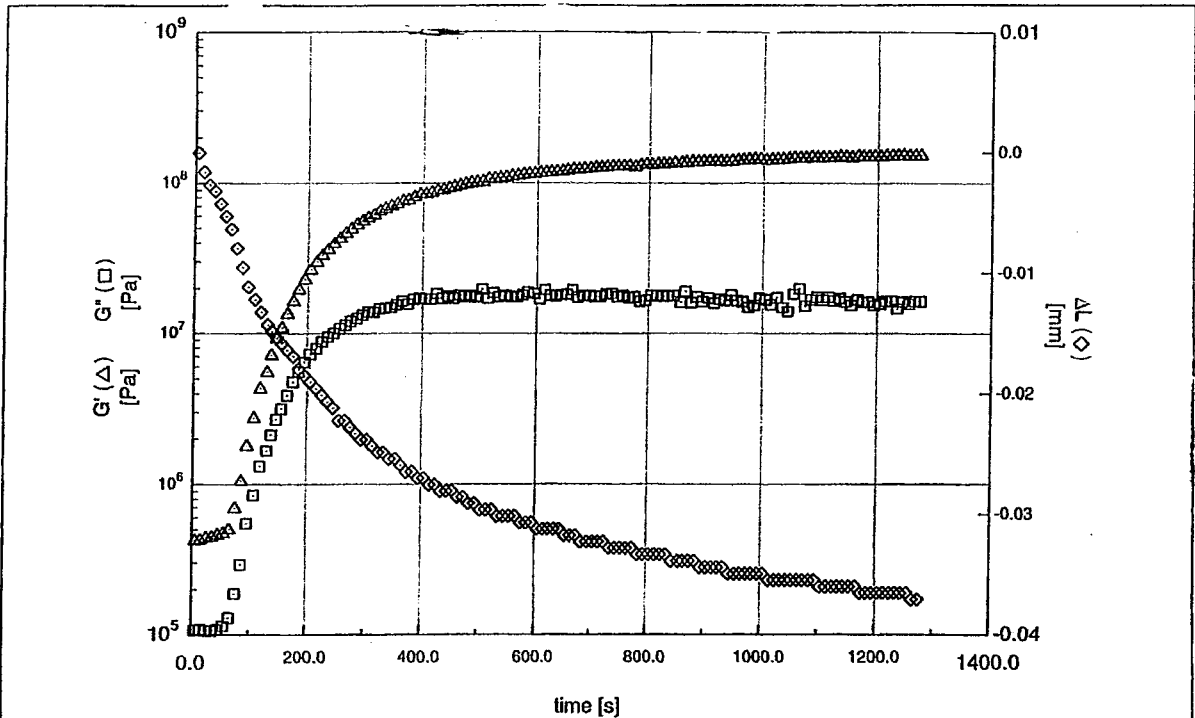


Courbe de balayage en fréquence du composite Synergy

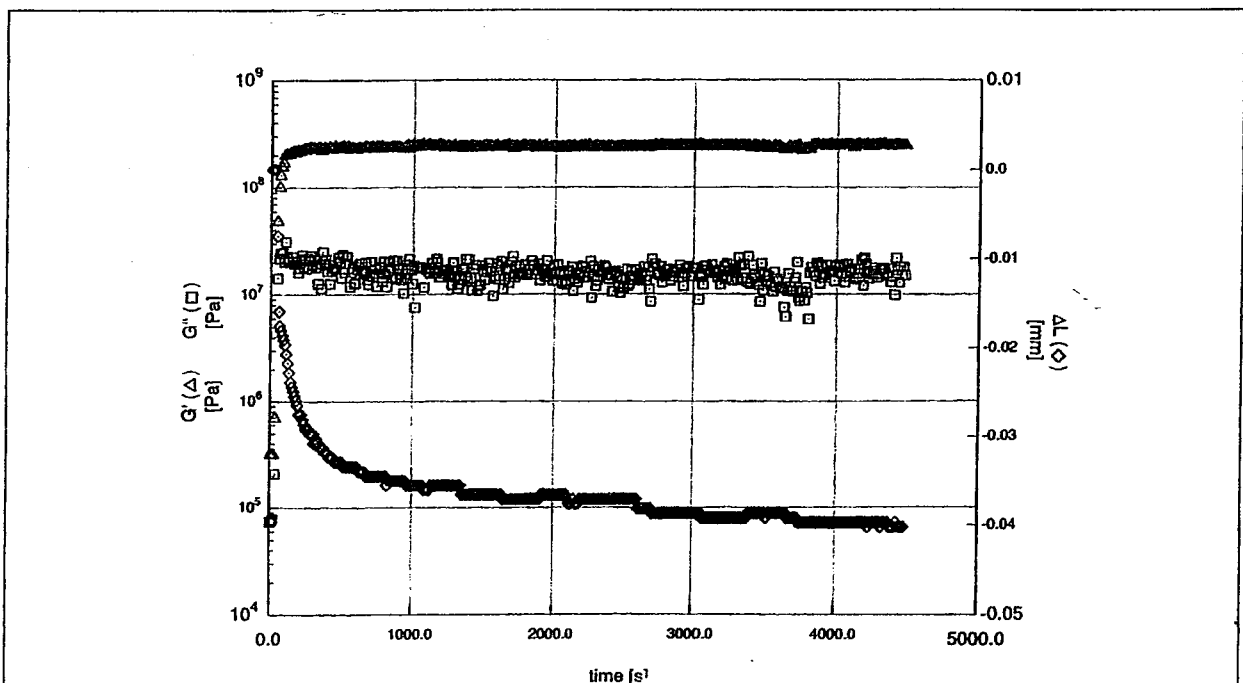


4.3.3. Polymérisation

4.3.3.1. Courbe de polymérisation continue pendant 1200 secondes et pendant 60 secondes



Courbe de polymérisation continue pendant 1200 sec du composite Esthet X (laboratoire Dentsply)



Courbe de polymérisation pendant 60 sec. du composite Esthet X (Dentsply)

4.3.3.2. Interprétation et comparaison

4.3.3.2.1. Valeurs des modules

Interprétation

Avant de traiter la cinétique de réticulation, il est intéressant de comparer les valeurs des modules d'un même composite au départ de chaque expérience.

En effet pour chaque matériau nous avons effectué 6 séries de mesures :

- balayage en déformation
- balayage en fréquence
- 3 x polymérisation continue pendant 1200 secondes.
- polymérisation pendant 60 secondes.

Nous prendrons le module G' , comme référence.

Tableau de valeur du module G'

	Enamel Plus HFO	Esthet X	Filtek Supreme	Miris	Pyramid	Synergy
G' (balayage en déformation)	$4,35.10^3$	$2,25.10^4$	$4,23.10^4$	$9,23.10^4$	$6,03.10^4$ #	$2,03.10^4$
G' (balayage en fréquence)	148	7278	5989	8221	$2,59.10^4$	2338
G' polymérisation continue 1200 s.	$2,98.10^3$ $2,11.10^3$ $(4,30.10^5)$ ##	$2,83.10^5$ $4,25.10^5$ $3,90.10^6$ $1,53.10^6$	$8,57.10^4$ $1,60.10^5$ $1,41.10^5$	$1,53.10^5$ $6,05.10^6$ $3,90.10^6$	$2,28.10^5$ $1,05.10^5$ $1,36.10^5$	$8,59.10^4$ $1,10.10^4$ $3,26.10^4$
G' polymérisation 60 s.	$2,18.10^3$	$3,24.10^5$	$2,72.10^4$	$2,95.10^5$	$7,01.10^4$	$1,99.10^5$
G' moyen calculé*	$2,35.10^3$	$9,27.10^5$	$7,70.10^4$	$1,75.10^6$	$1,04.10^5$	$5,85.10^4$
S (écart type moyen **)	1527	$1,41.10^6$	$6,29.10^4$	$7,15.10^6$	$7,15.10^4$	$7,48.10^4$
S' (écart type relatif***) en %	65	152	82	148	69	128

Tous les modules sont mesurés à une fréquence $\omega = 10 \text{ rad/s}$

: Y. Abe et coll.^[1] ont étudié le module élastique de huit composites dont le Pyramid et ont trouvé un module élastique de $6 \cdot 10^4$ Pa pour celui-ci. Ce module est identique au module $G'(6,03 \cdot 10^4)$ que nous avons mesuré à l'aide du rhéomètre. Rappelons que nous avons défini G' comme le module élastique du matériau testé.

: Nous n'avons pas pris compte cette valeur dans nos calculs qui nous est apparue en désaccord avec les autres mesures.

* : G' moyen a été calculé en additionnant tous les modules G' obtenus et en divisant la somme par le nombre de modules.

** : S , l'écart type moyen est obtenu grâce à la formule

$$S = \frac{1}{n-1} \times \sum_1^n (G'_n - G'_{\text{moy}})^2$$

*** : S' est l'écart type relatif déterminé par :

$$S'_n = \frac{S}{G'_{\text{moy}}} \times 100$$

Dans un premier temps on constate que pour tous les composites, sans exception, la valeur du module G' issue du test de balayage en fréquence est nettement inférieure à la valeur du module issue du test de balayage en déformation.

Explication : Nous avons précisé, dans le chapitre « protocole » que le test de balayage en déformation devait être effectué en premier. Après des études préliminaires nous avons constaté que pour une valeur de $\gamma = 10^{-3}$, on restait dans le domaine de linéarité de tous les composites, c'est pourquoi nous avons décidé d'exécuter le test de balayage en fréquence en premier puis en déformation dans un second temps. En effet, le test de balayage en déformation étant destructif, à l'inverse du test de balayage en fréquence, il était nécessaire de le réaliser en deuxième si l'on voulait préserver l'intégrité de l'échantillon. Ensuite le test de balayage en déformation a été effectué afin de confirmer a posteriori l'exactitude du domaine de linéarité. Nous avons pensé dans un premier temps à un durcissement possible du matériau mais la réalisation de manipulations secondaires n'a pas confirmé cette hypothèse.

Comparaison

On note que le composite Enamel Plus HFO possède les modules G' et G'' les plus faibles d'un facteur 100 à un facteur 1000 par rapport aux modules des autres produits testés. C'est le matériau le plus malléable. Les composites Filtek Supreme, Pyramid et Synergy sont

globalement identiques quant à leurs modules. Les composites Esthet X et Miris possèdent quant à eux des modules nettement plus élevés. Ces valeurs traduisent une certaine rigidité du matériau en sortie de tube (ou carpule). Au regard des écarts types relatifs on s'aperçoit que les composites Enamel Plus HFO, Filtek Supreme et Pyramid semblent posséder les modules élastiques et visqueux les plus constants. On obtient pour ces produits une meilleure reproductibilité des expériences au contraire des composites Esthet X, Miris et Synergy. Ceci est surprenant concernant le composite Esthet X . En effet celui-ci, étant conditionné sous forme de carpule, aurait du présenter les mêmes caractéristiques pour chaque manipulation.

4.3.3.2.2. Cinétique de réticulation

Interprétation

Après que trois mesures aient été prises par le rhéomètre nous avons éclairé l'échantillon à l'aide de la lampe à photopolymériser selon les protocoles suivants :

- éclairage continu pendant 1200 secondes (réalisé trois fois)
- éclairage pendant seulement 60 secondes

Dans les deux cas, l'allure des courbes est identique :

Au début de l'expérience, les trois premières mesures sont effectuées alors que l'échantillon n'a pas été soumis aux rayons de la lampe à polymériser. Ceci nous permet de connaître la valeur des modules au début de l'expérience.

Après trois mesures, nous déclenchons la polymérisation. On constate une rapide augmentation des modules G' et G'' puis une stabilisation de ceux-ci pour une valeur d'environ 10^8 Pascal pour G' et 10^7 pour G'' . Quel que soit le composite, ces valeurs sont identiques car elles ne correspondent plus aux valeurs de G' et G'' du matériau mais aux limites de complaisance du capteur. C'est pourquoi, l'interprétation des résultats n'a de valeur qu'en deçà d'une valeur critique de 10^7 .

L'augmentation des modules est le résultat de la réticulation du composite. Comme nous l'avons vu dans la première partie, les photons en provenance des rayons lumineux créent des radicaux libres qui, grâce à leur électron libre, vont aboutir à la formation de liaisons chimiques covalentes entre les monomères de la matrice. Or ces liaisons sont bien plus solides que les forces de Van der Waals qui assurent la cohésion du composite avant sa polymérisation. Il se

produit une rigidification du composite qui se traduit sur le rhéogramme par une augmentation des modules visqueux et élastiques

Comparaison

Afin de permettre une comparaison de la cinétique de réticulation de tous les composites, nous avons décidé de choisir la pente du module G' comme référence.

Nous avons choisi les huit valeurs les mieux alignées de G' dans la phase montante de la courbe et nous avons calculé la pente de la droite formée par ces points.

Valeurs des pentes

	Enamel Plus HFO	Esthet X	Filtek supreme	Miris	Pyramid	Synergy
Pente polym 1200 sec	0,04968 0,04645 0,03739	0,01497 0,01805 0,009887 0,01054	0,01303 0,01704 0,00742	0,01825 0,008854 0,007332	0,02763 0,02606 0,02449	0,01518 0,02019 0,01796
Pente* moyenne	0,0445	0,01336	0,0125	0,0114	0,02606	0,01777
Ecart type moyen**	$6,36 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{-3}$	$4,83 \cdot 10^{-3}$	$5,91 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-3}$
Ecart type relatif*** en %	14	29	39	52	6	14

* : somme des pentes divisée par le nombre de pentes

** : calculé comme écart type moyen des modules

*** : calculé comme écart type relatif des modules

On ne tiendra pas compte des valeurs numériques des pentes mais uniquement des rapports entre elles, puisque l'échelle des ordonnées est logarithmique.

On constate que seul le composite Enamel Plus HFO a une cinétique de réticulation plus rapide en comparaison des autres composites. A l'instar des observations relatives aux modules G' et G'', le composite Enamel Plus HFO présente un comportement sensiblement différent des autres échantillons. Tous les autres composites présentent une cinétique de réticulation semblable ce qui semble logique au vu des compositions de ceux-ci.

De même que pour l'étude des modules, nous nous apercevons qu'il existe de grandes variations des écarts types relatifs. Concernant la cinétique de réticulation, les composites Enamel Plus HFO, Pyramid et Synergy apparaissent les plus constants.

4.3.3.2.3. Contraction de prise

Interprétation

Au début de la manipulation, nous avons défini l'entrefer entre les deux plateaux qui détermine l'épaisseur de l'échantillon testé. Donc, selon toute logique, le retrait de polymérisation est nul (ordonnée droite) à $t = 0$.

Dès que la polymérisation est initiée par les rayonnements, on constate une augmentation rapide du retrait (ΔL) en valeur absolue. Cette variation de ΔL est exponentielle décroissante, le retrait augmente très rapidement en début d'expérience puis beaucoup plus lentement.

Mesure de ΔL : Du fait de l'adhésion de l'échantillon aux deux plateaux, la contraction de prise va les rapprocher. Cette contraction de prise entraîne une force de traction qui est mesurée sur le plateau supérieur. Or le plateau supérieur est asservi et le rhéomètre va adapter l'entrefer afin de maintenir une force de traction nulle. Le ΔL que l'on observe sur le rhéogramme est la mesure du déplacement vertical du plateau supérieur pour maintenir la force nulle.

A l'échelle moléculaire, le retrait de polymérisation s'explique de la même façon que la cinétique de réticulation et l'évolution des modules G' et G'' . Le passage d'un matériau dont la cohésion est assurée par des forces de Van der Waals à un matériau structuré par des liaisons covalentes entraîne une structuration moléculaire. La distance entre deux molécules unies par des liaisons de type Van der Waals est de 3 nm alors qu'elle ne sera que de 1,5 nm^[peutzfeld] si ces molécules sont unies par une liaison covalente. Cette modification de la nature des liaisons intermoléculaires se traduit par une contraction de prise.

Comparaison

On notera que pour les modules au delà de $G = 10^7$ on sort du domaine de complaisance du capteur alors que cela n'est pas le cas

pour le retrait puisque sa mesure est indépendante de celle du couple.
Par ailleurs, celui-ci est mesuré au micron près.

Différentes valeurs du retrait

Retrait (en mm)	Enamel Plus HFO	Esthet X	Filtek Supreme	<i>Miris</i>	Pyramid	Synergy
Polym continue	-0,034	-0,043	-0,027	-0,039	-0,040	-0,040
ΔL à 1200 s	-0,038	-0,037	-0,022	-0,048	-0,035	-0,040
	-0,042	-0,038	-0,019	-0,033	-0,041	-0,050
		-0,036				
Polym continue	-0,038	-0,0385	-0,0226	-0,040	-0,0386	-0,0433
ΔL moyen à 1200 s						
Polym.60 s	-0,055	-0,035	-0,025	-0,044	-0,031	-0,040
ΔL à 1200 s						
Polym.60 s	-0,061	-0,039	-0,026	-0,052	-0,033	-0,045
ΔL à 3600 s						
ΔL moyen à 1200 s	-0,042	-0,038	-0,023	-0,041	-0,037	-0,044
Ecart type moyen À 1200 s	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,11 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$6,48 \cdot 10^{-3}$	$4,64 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Ecart type relatif À 1200 s en %	20	8	15	16	13	12

Observation

- du point de vue du retrait seul le composite Filtek Supreme sort du lot. La contraction de prise moyenne du Filtek Supreme est de – 23,25 μm alors qu'elle se trouve aux alentours de – 40 μm pour les autres. Ceci semble logique au vu de la composition de ce composite qui présente des charges de taille moyenne comprise entre 0,6 et 1,4 μm et des charges de silice de 20nm. Si cette composition n'augmente pas le pourcentage volumique de charge (59,5) il est possible qu'elle diminue la contraction de prise du matériau, en raison de la différence de distribution granulométrique due aux nanoparticules. Ayant testé un autre composite à nanoparticules, l'Esthet X, nous nous attendions à observer un comportement similaire, or ça n'est pas le cas. En revanche nous constatons au

regard de l'écart type relatif que ce deuxième composite à nanoparticules présente une véritable constance dans sa contraction de prise.

Ceci tend à prouver que l'adjonction de nanoparticules améliorerait la qualité de la cinétique de prise du composite

- le composite Enamel Plus HFO présente le retrait moyen le plus élevé. Or ce composite présentait aussi les modules moyens G' et G'' les plus faibles et une pente moyenne la plus élevée qui traduit une cinétique de réticulation beaucoup plus rapide.

- pour tous les composites on constate que ΔL à 1200 s est inférieur à ΔL à 3600 pour une polymérisation continue pendant 60 s. Ceci traduit le fait que la cinétique de réticulation continue après l'arrêt de l'activation à l'aide des rayonnement.

Nous avons choisi de prendre la valeur de ΔL à 1000 secondes qui nous apparaît, au vue des courbes, être la limite au delà de laquelle la contraction de prise est beaucoup plus faible et de la comparer avec la valeur de ce même ΔL à 3600 secondes.

Tableau de polymérisation relative

Retrait (en mm)	Enamel Plus HFO	Esthet X	Filtek Supreme	Miris	Pyramid	Synergy
ΔL à 1000 s	-0,053	-0,035	-0,024	-0,048	-0,030	-0,040
ΔL à 3600 s	-0,061	-0,039	-0,026	-0,052	-0,033	-0,045
$\frac{\Delta L_{1000}}{\Delta L_{3600}} \times 100$	87 %	90 %	92 %	92 %	91 %	89 %

* : grâce à cette mesure, nous sommes en mesure de connaître l'évolution du retrait à 1000 secondes par rapport au retrait à 3600 secondes exprimée en pourcentage.

L'allure des courbes et le tableau ci-dessus montrent que, si cette polymérisation se prolonge dans le temps, elle est plus rapide dans les 15 premières minutes (environ 1000 secondes). Pour tous les composites la contraction de prise a atteint plus de 85 % de sa valeur après une heure. Ce qui semble tout à fait logique au vue de l'allure exponentielle des courbes.

Cependant il est à noter que lors de nos expériences nous avons travaillé à air ambiant, alors que dans la pratique quotidienne du praticien, la cinétique de réticulation se produit dans la cavité buccale qui est un milieu saturé en eau. C'est pourquoi notre étude ne prend pas en compte la réabsorption hydrique qui compense une partie de la contraction de prise^[13].

- quel que soit le mode de polymérisation (continue pendant 1200 secondes ou seulement pendant 60 secondes) on ne constate pas de différence notable du retrait. Ceci implique qu'une polymérisation plus longue n'entraîne pas de modification de la cinétique de réticulation. La photopolymérisation est bien responsable de l'activation de la polymérisation mais pas de la polymérisation elle-même. C'est la nature du matériau qui implique la valeur de la rétraction de prise.

- lorsque l'on compare le composite Pyramid au composite Synergy, on constate que le retrait moyen pour le composite Pyramid est de $-0,037$ alors qu'il est de $-0,044$ pour le Synergy. Or le Pymarid possède un taux volumique de charges inférieur (environ 5 %) à celui du Synergy. Ceci signifie que la contraction de prise est aussi dépendante de la nature de la matrice que du taux de charges. En effet si la taille et la répartition des charges tend à diminuer la contraction de prise, la nature de la matrice et la nature des liaisons matrice-charges joue aussi un rôle prépondérant sinon nous aurions constaté : $\Delta L_{\text{Pyramid}} > \Delta L_{\text{Synergy}}$.

- Seul le composite Filtek Supreme présente un écart type relatif notablement plus faible que les écarts types relatifs des autres composites. Il apparaît plus constant et plus reproductible.

Vérification croisée avec les données du fabricant

Seuls trois fabricants ayant eut la gentillesse de nous fournir les dossiers scientifiques de leur produit, nous ne comparerons nos résultats que pour ces trois composites.

Les dossiers techniques nous donnent :

- contraction volumique de prise de l'Esthet X : 2,3 %
- contraction volumique de prise du Filtek Supreme : 2,09 %

- contraction volumique de prise du Miris : 1,1
- contraction volumique de prise de Pyramid^[31] : 2,4 à 3,1 %

Les échantillons ayant été préparés de la même façon, ils présentent tous le même volume V au début de l'expérimentation, soit

$$V = H \times S$$

H : Hauteur de l'entrefer

S : Surface des plateaux

Pour nos manipulations $H = 2 \text{ mm}$ et $S = \pi r^2$ avec $r = 5 \text{ mm}$.

Avant la polymérisation $V_{\text{Esthet X}} = V_{\text{Filtek}} = V_{\text{Miris}} = V_{\text{pyramid}} = 157,08 \text{ mm}^3$

On calcul ce volume à 3600 secondes.

$$\begin{aligned} V_{\text{Esthet X}} &= (2 - |\Delta L_{3600}|) \times (\pi \cdot 5^2) && \text{avec } \Delta L_{3600} = -0,039 \\ V_{\text{Filtek}} &= (2 - |\Delta L_{3600}|) \times (\pi \cdot 5^2) && \text{avec } \Delta L_{3600} = -0,026 \\ V_{\text{Miris}} &= (2 - |\Delta L_{3600}|) \times (\pi \cdot 5^2) && \text{avec } \Delta L_{3600} = -0,052 \\ V_{\text{Pyramid}} &= (2 - |\Delta L_{3600}|) \times (\pi \cdot 5^2) && \text{avec } \Delta L_{3600} = -0,033 \end{aligned}$$

On obtient $V_{\text{Esthet X}} = 154,02$, $V_{\text{Filtek}} = 155,04$, $V_{\text{Miris}} = 152,99$ et $V_{\text{pyramid}} = 154,48$

La contraction volumique de prise en pourcentage est obtenue par la formule

$$100 \times [1 - (V_{t=3600} / V_{t=0})]$$

On obtient :

- contraction volumique de prise à 3600 s de l'Esthet X : 1,95 %
- contraction volumique de prise à 3600s du Filtek Supreme : 1,30 %
- contraction volumique de prise à 3600 s du Miris : 2,6 %
- contraction volumique de prise à 3600 s du Pyramid : 1,65 %

Rappel des valeurs données par les fabricants :

- contraction volumique de prise de l'Esthet X : 2,3 %
- contraction volumique de prise du Filtek Supreme : 2,09 %
- contraction volumique de prise du Miris : 1,1 %
- contraction volumique de prise du Pyramid : 2,4 à 3,1 %

Cette comparaison permet :

-de mettre en évidence le fait que la polymérisation n'est probablement finie à 1 heure (3600 s), puisque la contraction n'a pas atteint sa valeur donnée par le fabricant. Ceci est confirmé par l'allure des courbes de retrait qui n'apparaissent pas parallèles à l'axe des abscisses au delà de 3600 secondes

-de calculer l'état d'avancement de la polymérisation en fonction des valeurs fournies par les fabricants : Le composite Esthet X a effectué 85 % de sa contraction alors que le composite Filtek Supreme n'en a effectué que 62 %. Pour le composite Miris, il faut moduler nos propos. La taille des échantillons, le nombre de manipulations et les erreurs aléatoires de manipulation peuvent entraîner cette différence. De plus l'ordre de grandeur reste le même ce qui confirme les données du fabricant. Le composite Esthet X semble posséder une cinétique de réticulation plus rapide que le composite Filtek Supreme. Ceci coïncide avec les valeurs des pentes. En effet, en regardant le tableau des pentes on s'aperçoit que celle du composite Esthet X est supérieure à la celle du composite Filtek Supreme. L'Esthet X possède donc une cinétique de réticulation plus rapide que le Filtek Supreme. Ce constat nous permet de moduler les conclusions concernant le retrait de prise. Le composite Filtek Supreme semblait avoir, à première vue, un retrait de prise inférieur au autres composites alors qu'en réalité sur un temps d'observation plus long il présenterait sûrement un retrait voisin de celui de l'Esthet X.

4.4. CONCLUSION

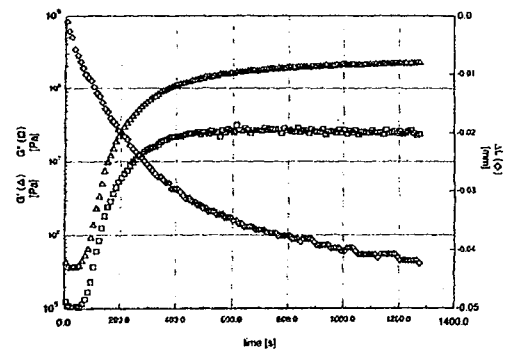
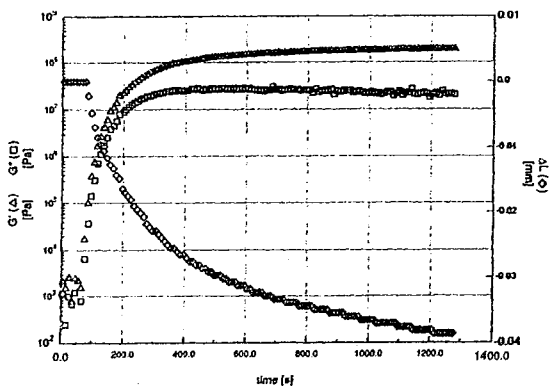
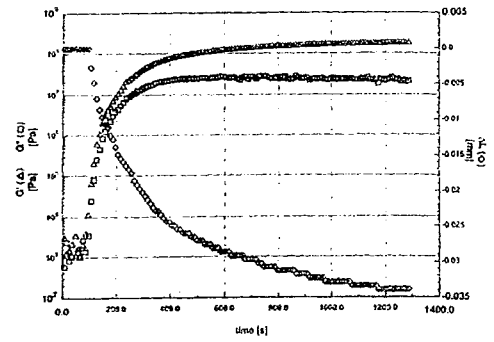
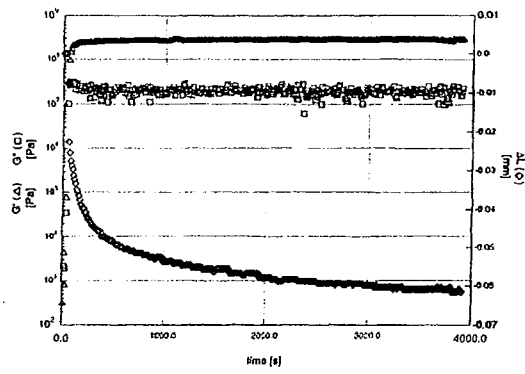
Nous avons fait le choix d'étudier les propriétés rhéologiques de composites appartenant à la même gamme, les composites hybrides. Les grandes différences entre ces composites sont une gamme étendue de pourcentage de charges (du Pyramid à 55 % au Miris 73 %), leurs recommandations d'usage par les fabricants et pour deux d'entre eux la présence de nanoparticules (Esthet X et Filtek Supreme).

Les composites Enamel Plus HFO et Miris sont des composites pour des reconstructions antérieures alors que le composite Pyramid est un matériau pour les reconstitutions postérieures. Les trois autres produits peuvent être utilisés indifféremment en antérieur ou en postérieur

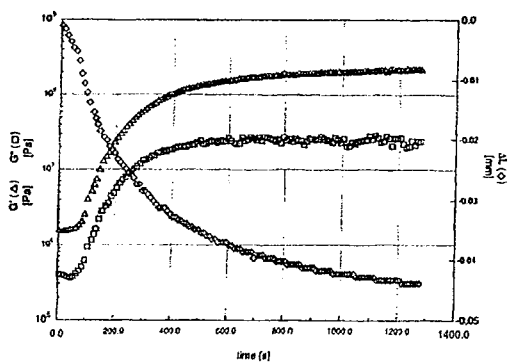
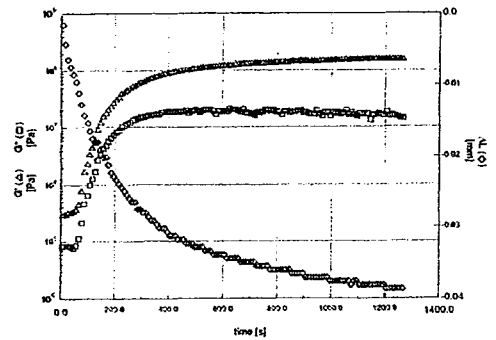
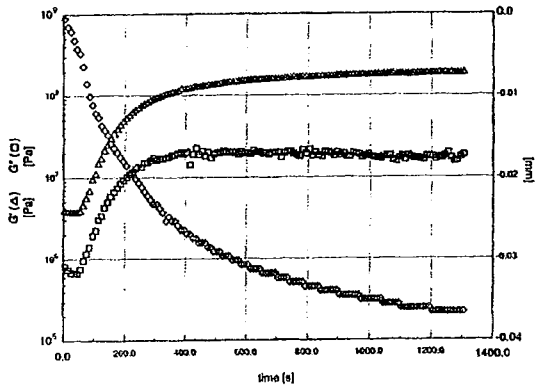
Notre étude a mis en évidence des convergences de comportement des six produits testés, en dépit des différences de composition et d'usage. Dans un premier temps nous avons pensé que le conditionnement du produit allait jouer un rôle dans la reproductibilité de l'expérience. L'Esthet X et le Filtek Supreme conditionnés en carpule et non en tube aurait du montrer des écarts types relatifs plus faibles que ceux des composites conditionnés en tube, or ce ne fut pas le cas. Il apparaît que si le conditionnement en carpule facilite l'utilisation du matériau, il n'améliore pas l'homogénéité des échantillons les uns par rapport aux autres. Nous avons, de plus constaté que les composites Enamel Plus HFO et Miris sortaient souvent du lot (pente, retrait de polymérisation). On peut imputer ces différences aux objectifs des fabricants concernant ces produits. En effet l'Enamel Plus HFO et le Miris sont deux composites à visée antérieure, ce qui peut expliquer les différences relevées du point de vue rhéologique. De plus, le composite Miris possède un taux de charge beaucoup plus élevé que les autres produits ce qui peut influencer ses propriétés, cependant ces différences ne sont en aucun cas majeures. Pour tous les autres composites, les tests n'ont pas montré de variations significatives de leur comportement rhéologique alors que les conditionnements, les compositions et leurs objectifs (reconstitution antérieure ou postérieure) sont différents. Notre étude nous a permis de conclure que dans la gamme de produits testés, il n'existait pas de différences suffisamment significatives pour incriminer les compositions des matériaux. D'un point de vue rhéologique, l'ajout de nanoparticules (Esthet X et Filtek Supreme) semble améliorer les propriétés du matériau mais ce, de manière faible.

Bien que les différences de composition (nanoparticules ou non, fort ou faible taux de charge) n'aient pas entraîné de grandes variations de propriétés rhéologiques notre étude ne juge aucunement la qualité d'un produit ou d'un autre et ne prend pas en considération de nombreuses autres propriétés fondamentales pour l'usage dentaire.

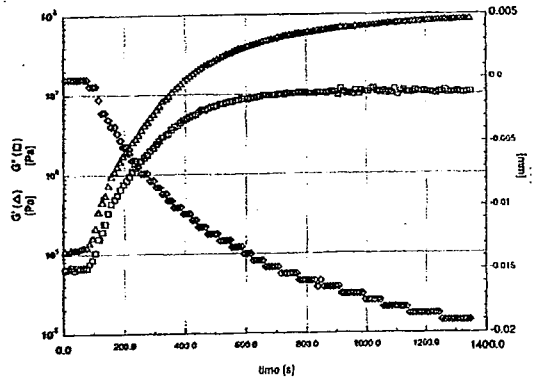
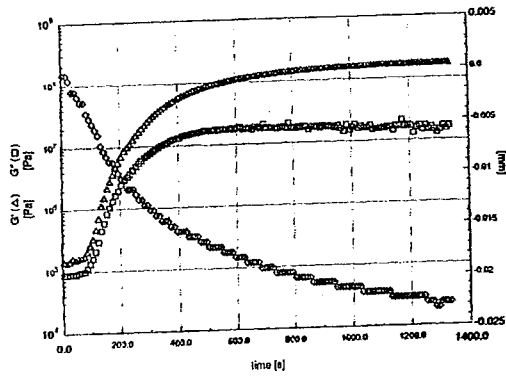
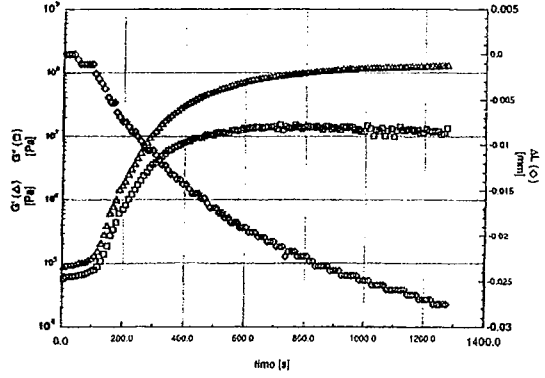
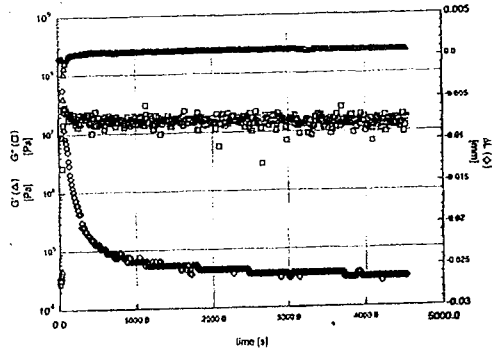
Polymérisations du composite Enamel Plus HFO :



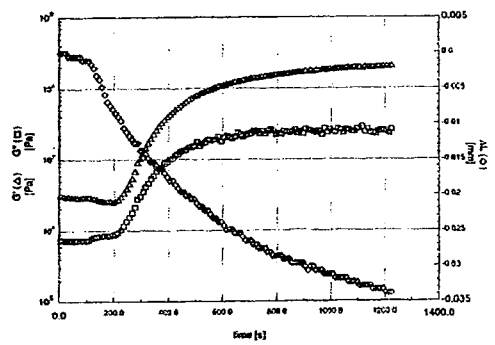
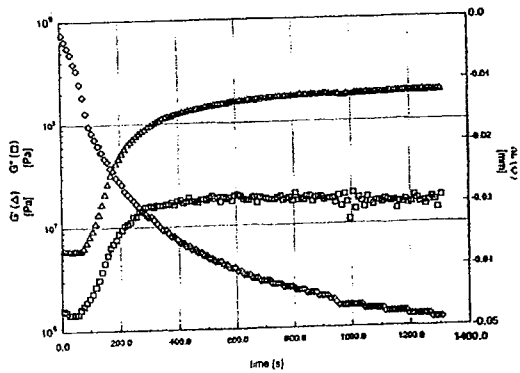
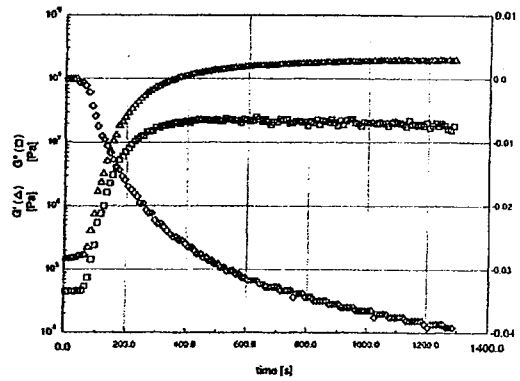
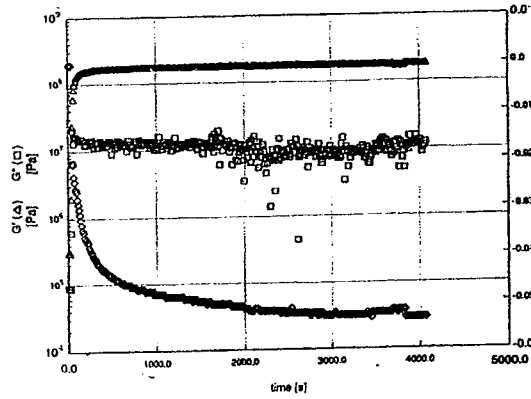
Polymérisations du composite Esthet X :



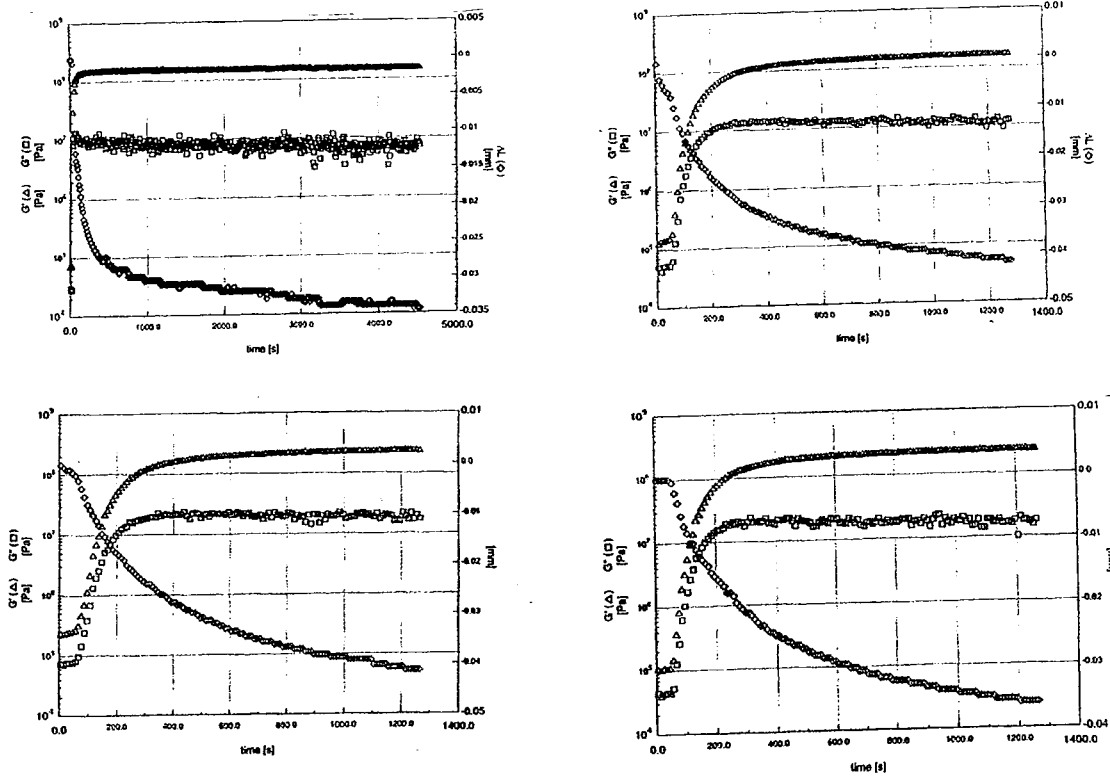
Polymérisations du composite Filtek Supreme :



Polymérisations du composite Miris :



Polymérisations du composite Pyramid :



Polymérisations du composite Synergy :

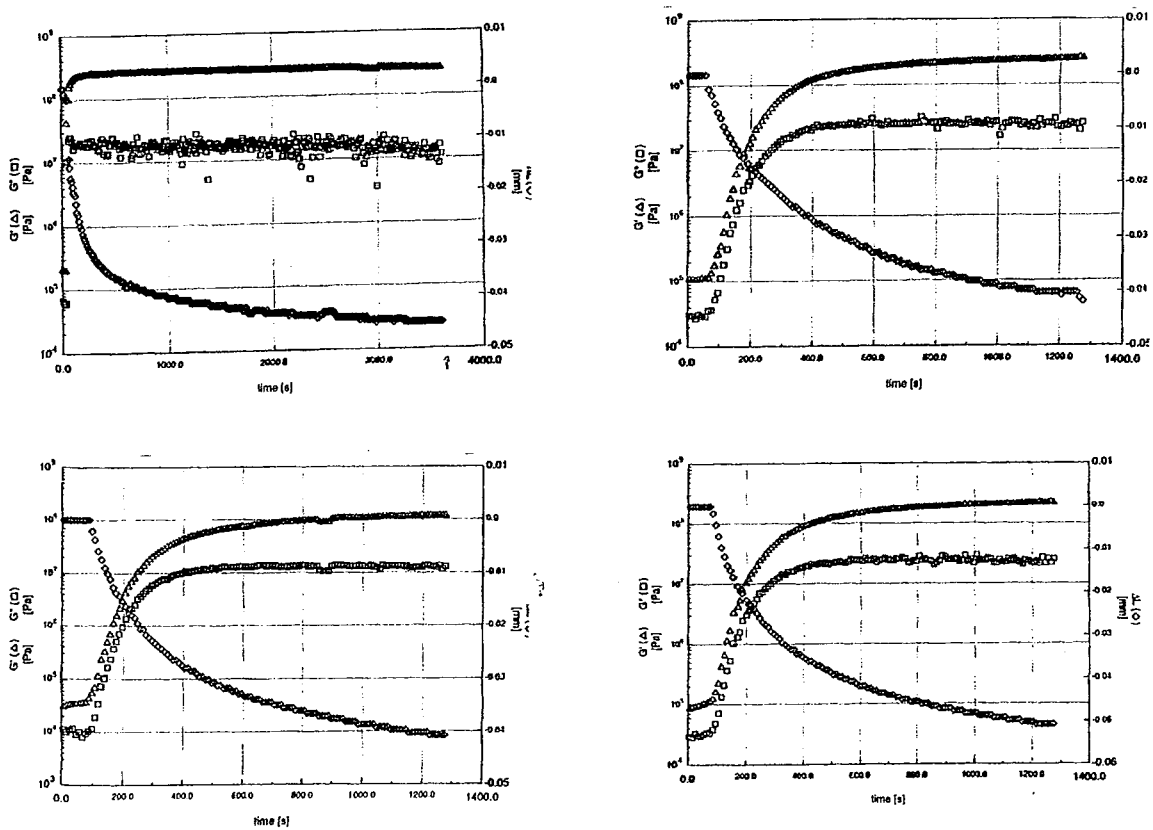


Tableau récapitulatif

	Enamel plus HFO	Esthet X	Filtek Supreme	Miris	Pyramid	Synergy
% volumque de charge		60	59,5		55,1	59
γ_1	3.10^{-3}	2.10^{-3}	4.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	7.10^{-3}
γ_2	x	4.10^{-2}	x	x	x	x
γ_3	2.10^{-1}	2.10^{-1}	6.10^{-2}	7.10^{-2}	2.10^{-2}	7.10^{-2}
G'(en déforma-tion)	$4,35.10^3$	$2,25.10^4$	$4,23.10^4$	$9,23.10^4$	$6,03.10^4\#$	$2,03.10^4$
G'(en fréq.)	148	7278	5989	8221	$2,59.10^4$	2338
G' polymérisa-tion continue 1200 s.	$2,98.10^3$ $2,11.10^3$ $(4,30.10^5)\#\#$	$2,83.10^5$ $4,25.10^5$ $3,90.10^6$ $1,53.10^6$	$8,57.10^4$ $1,60.10^5$ $1,41.10^5$	$1,53.10^5$ $6,05.10^6$ $3,90.10^6$	$2,28.10^5$ $1,05.10^5$ $1,36.10^5$	$8,59.10^4$ $1,10.10^4$ $3,26.10^4$
G' polymérisa-tion 60 s.	$2,18.10^3$	$3,24.10^5$	$2,72.10^4$	$2,95.10^5$	$7,01.10^4$	$1,99.10^5$
G' moyen calculé*	$2,35.10^3$	$9,27.10^5$	$7,70.10^4$	$1,75.10^6$	$1,04.10^5$	$5,85.10^4$
<i>écart type moyen **</i>	1527	$1,41.10^6$	$6,29.10^4$	$7,15.10^6$	$7,15.10^4$	$7,48.10^4$
écart type relatif*** en %	65	152	82	148	69	128
Pente polym 1200 sec	0,04968 0,04645 0,03739	0,01497 0,01805 0,009887 0,01054	0,01303 0,01704 0,00742	0,01825 0,008854 0,007332	0,02763 0,02606 0,02449	0,01518 0,02019 0,01796
Pente* moyenne	0,0445	0,01336	0,0125	0,0114	0,02606	0,01777
Ecart type moyen**	$6,36.10^{-3}$	$3,87.10^{-3}$	$4,83.10^{-3}$	$5,91.10^{-3}$	$1,57.10^{-3}$	$2,51.10^{-3}$

Ecart type relatif*** en %	14	29	39	52	6	14
Retrait (en mm)						
Polym continue ΔL à 1200 s	-0,034 -0,038 -0,042	-0,043 -0,037 -0,038 -0,036	-0,027 -0,022 -0,019	-0,039 -0,048 -0,033	-0,040 -0,035 -0,041	-0,040 -0,040 -0,050
Polym continue ΔL moyen à 1200 s	-0,038	-0,0385	-0,0226	-0,040	-0,0386	-0,0433
Polym.60 s ΔL à 1200 s	-0,055	-0,035	-0,025	-0,044	-0,031	-0,040
Polym.60 s ΔL à 3600 s	-0,061	-0,039	-0,026	-0,052	-0,033	-0,045
ΔL moyen à 1200 s	-0,042	-0,038	-0,023	-0,041	-0,037	-0,044
Ecart type moyen À 1200 s	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,11 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$6,48 \cdot 10^{-3}$	$4,64 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Ecart type relatif À 1200 s en %	20	8	15	16	13	12

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Grâce à l'action combinée des sciences des biomatériaux et des sciences odontologiques, la qualité des soins prodigués au patient a considérablement évolué. Si dans le milieu du XX^{ème} siècle les bases d'une dentisterie restauratrice à visée esthétique ont été posées, actuellement la recherche tend à optimiser les produits existants et à découvrir de nouveaux matériaux. Les composites n'ont pas échappés à cette évolution. En 1962, Bowen et Lee ont mis au point la première résine composite à usage dentaire. Depuis les scientifiques n'ont cessé de faire progresser ces produits. Au fur et à mesure, les défauts des premières générations ont été corrigés pour aboutir aux composites actuels.

Reprenant une étude expérimentale effectuée au GEMICO (Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexe) dans laquelle la faisabilité d'une technique permettant l'étude des comportements rhéologiques des résines composites a été établie, nous avons, dans notre travail, appliqué cette technique à une gamme de composites récents. Nous avons sélectionné six composites d'usage courant en cabinet. Tous composites hybrides, nous avons choisi des matériaux au conditionnement, au pourcentage de charge et à la destination (obturation antérieure, postérieure ou les deux) distincts, afin de mettre en évidence l'éventuelle influence de leur composition sur leurs comportements rhéologiques significativement différents. Si dans un premier temps on pouvait supposer que le pourcentage de charges avait une influence importante, nos travaux tendent à prouver qu'à pourcentage de charges très différents (jusqu'à 18 %) deux composites peuvent présenter des comportements similaires. De même si le conditionnement sous forme de carpule semblait être un excellent moyen de s'affranchir des problèmes d'homogénéité entre le début et la fin des tubes conventionnels, nous nous sommes aperçus qu'il n'en était rien et que la reproductibilité des expériences dépendait plus de la nature du matériau testé que de son conditionnement. En dernier lieu nous nous sommes intéressés aux préconisations d'usage de ces composites. Existe-t-il une véritable différence de comportement rhéologique entre des composites dits « antérieurs » et des composites dits « postérieurs » ? Si les deux composites « antérieurs » se distinguent légèrement des « postérieurs », ces variations restent du domaine du rhéologiquement non significatif.

Dans toutes recherches technologiques, les premiers pas aboutissent à de grandes avancées mais les derniers pas sont les plus lents. Les composites ne dérogent pas à cette règle. Si depuis les années 50, les découvertes sur les résines composites ont amené de grand progrès, à l'heure actuelle l'ensemble des modifications apportées à ces matériaux ne semblent plus en modifier notablement le comportement rhéologique.

Cependant, l'ensemble des tests que nous avons réalisés au cours de cette étude ne sont qu'un premier pas vers une connaissance plus approfondie des propriétés rhéologiques des composites dentaires. En effet, la poursuite d'un tel travail pourrait viser à simuler, au sein du rhéomètre, des conditions de sollicitations thermomécaniques se rapprochant plus des conditions *in vivo* d'utilisation des composites et d'ajouter une donnée fondamentale, la réabsorption hydrique des résines composites.

Quels seraient les comportements de ces matériaux sur de plus longues périodes et dans un milieu recréant artificiellement un environnement buccal (Température, pH, saturation hydrique...) ? Quelles modifications de cinétique de prise pourrait-on observer ? Quelle peut être l'influence de la composition de matériaux sur la réabsorption hydrique ?



BIBLIOGRAPHIE

1. **ABE Y., LAMBRECHTS P., INOUE S., BRAEM M.J., TAKEUCHI M., VANHERLE G., VAN MEERBEEK B.**
Dynamic elastic modulus of 'packable' composites.
Dent. Mater. 2001, 17(6):520-5.
2. **ANZAI M., KOBORI M., YOSHIHASHI K., KIKUCHI H., HIROSE H., NISHIYAMA M.**
Synthesis of radiopaque cyclophosphazene monomers, properties of bulk polymers and their application to composite resin.
J. Nihon Univ. Sch. Dent. 1992 , 34(3) : 196-207.
3. **ATKINSON J.C., DIAMOND F., EICHMILLER F., SELWITZ R., JONES G.**
Stability of bisphenol A, triethylene glycol dimethacrylate, and bisphenol A dimethacrylate in whole saliva.
Dent. Mater. 2002 , 18 (2) : -128 – 135 .
4. **AW T.C., NICHOLLS J.L.**
Polymerization shrinkage of composite resins using plasma-arc photocuring.
Gen. Dent. 2001, 49(5) : 473-9.
5. **AW T.C., NICHOLLS J.L.**
Polymerization shrinkage of restorative resins using laser and visible light curing.
J. Clin. Laser Med. Surg. 1997, 15(3) : 137-41.
6. **BARNES H.A., HULTON J.F., WALTER K.**
An Introduction to Rheology
Amsterdam : Elsevier, 1989. – 1-54.
7. **BLACKWELL G., KASE R.**
Technical characteristics of light-curing glass-ionomers and compomers.
Trans. Acad. Dent. Mater., 1996 ; 9 : 77-88.



- 8. BOLLEN C.M., LAMBRECHTS P., QUIRYNEN M..**
 Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: a review of the literature.
 Dent. Mater. 1997, 13(4):258-69.
- 9. BOUILLAGUET S., SHAW L., GONZALEZ L., WATAHA J.C., KRECJI I..**
 Long-term cytotoxicity of resin-based dental restorative materials.
 J. Oral. Rehabil. 2002 , 29 (1) : 7-13 .
- 10. BRAEM M., LAMBRECHTS P., VANHERLE G..**
 Physical and mechanical properties of dental composites
 Actual. Odontostomatol., 1984 , (147) : 385-409.
- 11. BRAEM M.J., WILLEMS G., LAMBRECHTS P., VANHERLE..**
 Damage to composite restorations
 Ned. Tijdschr. Tandheelkd., 1996 ,103(11) : 455-7.
- 12. BRYANT R.W.**
 Composite resins
In : Preservation and restoration of tooth structure. / ed. par MOUNT G.J., W.R.HUME.
 Londres : Mosby, 2001.-93-104.
- 13. BUCHALLA W., ATTIN T., HILGERS R.D., HELLWIG E.;**
 The effect of water storage and light exposure on the color and translucency of a hybrid and a microfilled composite.
 J. Prosthet. Dent. 2002 , 87(3) : 264-70.
- 14. BURKE F.J., CRISP R.J., BELL T.J., HEALY A., MARK B., McBIRNIE R., OSBORNE-SMITH K.L..**
 One-year retrospective clinical evaluation of hybrid composite restorations placed in United Kingdom general practices.
 Quintessence Int. 2001 , 32(4) : 293-8.

- 15. CHOI KK., FERRACANE JL., HILTON TJ., CHARLTON D..**
Properties of packable dental composites.
J. Esthet. Dent., 2000, 12 : 216-226
- 16. CHUNG C.-M., KIM J.-G., KIM M.-S., KIM K.-M., KIM K.-N..**
Development of a new photocurable composite resin with reduced curing shrinkage.
Dent. Mater., 2002, 18(2) : 174-177.
- 17. COUSSOT P., GROSSIORD J.L..**
Des concepts aux outils.
In : Comprendre la rhéologie: De la circulation du sang à la prise du béton.
Les Ulis : EDP sciences, 2001. -1-26 .
- 18. CRAIG R.G., POWERS J.M., WATAHA J.C..**
Dental Materials. Properties and manipulation – 7^{ème} éd.
S^t Louis : Mosby, 2000 – 57-68 .
- 19. DEGRANGE M., ROULET J.F..**
Minimally Invasive Restorations With Bonding.
Chicago : Quintessence , 1997. -64-77.
- 20. EICHMILLER FC., MARJENHOFF WA..**
Fluoride releasing dental restorative materials.
Oper. Dent., 1998, 23 : 218-228
- 21. FERRACANE J.L.**
Materials in dentistry: Principles and Applications.
Philadelphia: J.B.Lippincott , 1995.-85-102.
- 22. FISCHER C.H., GROSZ A., MASUHARA E..**
1st experiences with a new plastic filling material
Dtsch. Zahnärztl. Ztg., 1968 , 23(2) : 209-12.

23.FLEMING M.G., MAILLET W.A..

Photopolymerization of composite resin using the argon laser.
J. Can. Dent. Assoc. 1999 , 65(8) : 447-50.

24.GWINNETT A.J.

Histologic changes in human enamel following treatment with acidic adhesive conditioning agents.
Arch. Oral Biol., 1971, 6(7) : 731-8.

25. HALVORSON R.H., ERICKSON R.L., DAVIDSON C.L..

Energy dependent polymerisation of resin-based composite.
Dent. Mater. 2002, 18 (6) : -463- 469.

26.HEINTZE SD.

A new material concept for inhibiting the formation of secondary caries.
Am. J. Dent., 1999, 12 : 4-7

27.HOFMANN N., HUGO B., SCHUBERT K., KLAIBER B..

Comparison between a plasma arc light source and conventional curing units regarding flexural strength, modulus and hardness of photoactivated resin composites.
Clin. Oral. Investig., 2000, 4(3) : 140-147

28.HOTZ P., SCHLATTER D., LUSSI A..

The modification of the polymerization of composite materials by eugenol-containing temporary fillings.
Schweiz. Monatsschr. Zahnmed., 1992 , 102(12) : 1461-6. .

29. HUANG C., TAY F.R., CHEUNG G.S., KEI L.H., WEI S.H., PASHLEY D.H..

Hygroscopic expansion of a compomer and a composite on artificial gap reduction.
J. Dent. 2002 , 30(1) : 11-9.

- 30. HUANG F.M., CHANG Y.C..**
Cytotoxicity of resin-based restorative materials on human pulp cell cultures.
Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod. 2002 , 94(3) : 361-5.
- 31. LEINFELDER KF., BAYNE SC., SWIFT EJ..**
Packable composites : overview and technical considerations.
J. Esthet. Dent., 1999, 11 : 234-249
- 32. LIM B.-S., FERRACANE J. L., CONDON J.R., ADEY J. D..**
Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites.
Dent. Mater., 2002, 18 (1) : 1-11.
- 33. LUTZ F., PHILLIPS..**
Classification of new composite resin systems: analysis and evaluation
Dent. Cosmos, 1985 ; 53(12) : 13-29.
- 34. MARCHAL Philippe**
Rhéologie structurale de dispersions argileuses additionnées de polymères . -250 p.
Mém. : C.N.A.M. Méth. Phys. Anal. Chim. : Nancy : 1995 .
- 35. MITCHEM J.C., GRONAS D.G..**
The continued in vivo evaluation of the wear of restorative resins.
J. Am. Dent. Assoc. 1985, 111(6) : 961-4.
- 36. MOHSEN N.M., CRAIG R.G..**
Effect of silanation of fillers on their dispersability by monomer systems.
J. Oral. Rehabil. 1995 , 22(3) : 183-9.

- 37.MOLINARO J.D., DIEFENDERFER K.E., STROTHER J.M..**
The influence of a packable resin composite, conventional resin composite and amalgam on molar cuspal stiffness.
Oper. Dent., 2002. 27(5) : 516-24.
- 38.NAKABO S., TORII Y., ITOTA T., ISHIKAWA K., SUZUKI K..**
Regulation of NaF release from bis-GMA/TEGDMA resin using γ -methacryloxypropyl-trimethoxysilane.
Dent. Mater., 2002, 18 (1) : 81-88.
- 39.OGOLNIK R., PICARD B.,DENRY I..**
Cahiers de biomatériaux dentaires : matériaux organiques (Vol 2).
Paris : Masson, 1992. – 69-85.
- 40.PARK YJ., CHAE KH., RAWLS HR..**
Development of a new photoinitiation system for dental light-curing composite resins.
Dent. Mater., 1999, 15(2) :120-127
- 41.PEUTZFELD A.**
Resin composites in dentistry : the monomer systems.
Eur. J. Oral. Sci., 1997 ,105 : 97-116
- 42.POWERS J.M., SMITH L.T., ELDIWANY M., LADD GD..**
Effects of post-curing on mechanical properties of a composite.
Am. J. Dent. 1993, 6(5) : 232-4.
- 43.QUINLAN C.A., ZISTERER D.M., TIPTON K.F., O’SULLIVAN M.I..**
In vitro cytotoxicity of a composite resin and compomer.
Int. Endod. J. 2002, 35(1) : 47-55.
- 44.ROTH F.**
Les composites
Paris : Masson, 1992 . –1-31.

- 45.SABBAGH J., VREVEN J., LELOUP G..**
Dynamic and static moduli of elasticity of resin-based materials.
Dent. Mater., 2002, 18 (2): 64-71.
- 46.SAKAGUCHI R.L., SHAH N.C., LIM B.S., FERRACANE J.L.,
BORGENSEN S.E..**
Dynamic mechanical analysis of storage modulus development in light-activated polymer matrix composites.
Dent. Mater. 2002 , 18(3) : 197-202.
- 47.SCHELDE A., FRANZ A., RAUSCH-FAN X., SPITTLER A.,
LUCAS T., SAMORAPOOMPICHT P., SPEER W., BOLTZ-
NITULESCU G..**
Cytotoxic effects of dental composites, adhesive substances, compomers and cements.
Dent. Mater., 1998, 14 : 429-440
- 48.SCHMALZ G.**
The biocompatibility of non-amalgam dental filling materials.
Eur. J. Oral. Sci., 1998, 106 : 696-706
- 49.SCHMIDSEDER J.**
Dentisterie esthétique
Paris : Masson, 2000. – 85-95.
- 50.SODERHOLM K.J., LAMBRECHTS P., SARRETT D., ABE Y.,
YANG M.C., LABELLA R., YILDIZ E., WILLEMS G..**
Clinical wear performance of eight experimental dental composites over three years determined by two measuring methods.
Eur. J. Oral. Sci. 2001, 109(4) : 273-81.
- 51.STANFORD C.M., FAN P.L., SCHOENFELD C.M., K NOEPEL
R., STANFORD J.W..**
Radiopacity of light-cured posterior composite resins.
J. Am. Dent. Assoc. 1987 , 115(5) : 722-4.

- 52. STURDEVANT C. M., ROBERSON T.M., HEYMANN H.O., STURDEVANT J.R..**
The art and science of operative dentistry.-3ème éd.
St Louis : Mosby , 1995. – 252-263.
- 53. SUZUKI M.M.**
Recent Commercial Composite Formulations
Oper. Dent., Suppl., 6, 2001, 145-151.
- 54. VERMEERSCH A.G. , VREVEN J..**
Le composite : matériau pour restaurations esthétiques : Applications cliniques
Paris : CdP , 1989 – 77-87 .
- 55. VERNIER E.**
Comportement rhéologique des résines composites. Etude expérimental.
Th. : Chir.- Dent. : Nancy 1 : 1997.- 96 f.
- 56. WATTS D.C., CASH A.J..**
Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: methods development.
Dent. Mater. 1991 , 7(4) : 281-7.
- 57. WILLEMS G., LAMBRECHTS P., BRAEM M., VANHERLE G..**
Classification of composites
In : State of the art on direct posterior filling materials and dentine bonding. Proceedings of the international symposium, Paris, 1993 / ed. by
VANHERLE G., DEGRANGE M., WILLEMS G..
Leuven : Van der Poorten, 1993 - 77-109.
- 58. WILLEMS G., NOACK M.J., INOKOSHI S., LAMBRECHTS P., VAN MEERBEEK B., BRAEM M., ROULET J.F., VANHERLE G..**
Radiopacity of composites compared with human enamel and dentine.
J. Dent. 1991, 19(6) : 362-5.

59. YEARN J.A..

Factors affecting cure of visible light activated composites.
Int. Dent. J. 1985 , 35(3) : 218-25.



FACULTE DE CHIRURGIE DENTAIRE

Jury : Président : J.P. LOUIS – Professeur des Universités
 Juges : L. CHOPLIN – Professeur des Universités
 J.J. BONNIN – Maître des Conférences des Universités
 J. ELIAS – Assistant Hospitalier Universitaire
 P. MARCHAL – Ingénieur

Thèse pour obtenir le diplôme D'Etat de Docteur en Chirurgie Dentaire



présentée par: **Monsieur KLEINCLAUSS Antoine**

né(e) à: **LAXOU (Meurthe-et-Moselle)** le **06 septembre 1974**

et ayant pour titre : «**Caractérisations rhéologiques des résines composites : dynamique de prise**»

Le Président du jury,

J.P. LOUIS



Autorise à soutenir et imprimer la thèse n° 1542

NANCY, le 26 décembre 2002

Le Président de l'Université Henri Poincaré, Nancy-1



Cl. BURLET

KLEINCLAUSS (Antoine). – Caractérisations rhéologiques des résines composites : dynamique de prise. / par Antoine KLEINCLAUSS.
NANCY 2003 : 125 f.

Th. : Chir. Dent. : Université Henri Poincaré, Nancy I : 2003

Mots clés : 1° Résines composites
2° Rhéologie
3° Dynamique de prise
4° Expérimentation

KLEINCLAUSS (Antoine) : Caractérisations rhéologiques des résines composites : Dynamique de prise

Th. : Chir. Dent. : Université Henri Poincaré, Nancy I : 2003

Les résines sont apparues au milieu du XX^{ème} afin d'obtenir des restaurations esthétiques dans les secteurs antérieurs. Depuis, les connaissances fondamentales des biomatériaux se sont approfondies permettant ainsi d'améliorer sans cesse les propriétés des composites.

Confronté aux exigences du patient tant esthétiques que médicales, le praticien se doit de choisir parmi tous les matériaux mis à sa disposition. C'est pourquoi, les laboratoires cherchent à mettre au point un produit alliant les propriétés physiques des amalgames et les propriétés esthétiques des composites.

Si à l'heure actuelle, les objectifs semblent atteints la multitude de résines composites nécessite une connaissance rigoureuse de leurs caractéristiques afin d'en optimiser les usages.

Notre étude a pris pour objet la comparaison des caractéristiques rhéologiques de composites différents ainsi que l'interprétation de résultats significativement différents.

JURY

Président	M. Le Professeur J.P. LOUIS
Juge	M. Le Professeur L. CHOPLIN
Juge	M. Le Docteur J.J. BONNIN, Maître de conférence
Juge	<u>M. Le Docteur J. ELIAS</u>
Juge	M. Le Docteur Ph MARCHAL

Adresse de l'auteur :
Antoine KLEINCLAUSS
17 rue D'Amerval
54000 NANCY