



HAL
open science

Observation des endommagements interfaciaux des restaurations composites en tomographie 3D à haute résolution

Rémy Balthazard

► **To cite this version:**

Rémy Balthazard. Observation des endommagements interfaciaux des restaurations composites en tomographie 3D à haute résolution. Sciences du Vivant [q-bio]. 2010. hal-01738893

HAL Id: hal-01738893

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01738893>

Submitted on 20 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>

NANCY – METZ

**UNIVERSITE HENRI POINCARE – NANCY 1
FACULTE D'ODONTOLOGIE**

Année 2010

N°

THESE

pour le

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

par

Rémy BALTHAZARD

Né le 31 mai 1985 à Nancy (54)

**OBSERVATION DES ENDOMMAGEMENTS INTERFACIAUX DE
RESTAURATIONS COMPOSITES EN TOMOGRAPHIE 3D
A HAUTE RESOLUTION**

Présentée et soutenue publiquement le
17 décembre 2010

Examineurs de la thèse :

Pr P. AMBROSINI
Pr A. DAHOUN
Dr E. MORTIER
Dr P. BRAVETTI
Dr Y. SIMON

Professeur des Universités
Professeur des Universités
Maître de Conférences
Maître de Conférences
Ancien A.H.U.

Président
Juge
Juge
Juge
Juge

Président : Professeur J.P. FINANCE

Doyen : Docteur Pierre BRAVETTI

Vice-Doyens : Pr Pascal AMBROSINI - Dr Jean-Marc MARTRETTE

Membres Honoraires : Dr L. BABEL - Pr. S. DURIVAUX - Pr A. FONTAINE - Pr G. JACQUART - Pr D. ROZENCWEIG - Pr M. VIVIER

Doyen Honoraire : Pr J. VADOT

Sous-section 56-01 Odontologie pédiatrique	Mme DROZ Dominique (Desprez) M. PREVOST Jacques M. BOCQUEL Julien Mlle COSTER Charlotte Mlle PHULPIN Bérengère	Maître de Conférences* Maître de Conférences Assistant Assistante Assistante
Sous-section 56-02 Orthopédie Dento-Faciale	Mme FILLEUL Marie Pierryle M. BOLENDER Yves Mlle PY Catherine M. REDON Nicolas	Professeur des Universités* Maître de Conférences Assistant Assistant
Sous-section 56-03 Prévention, Epidémiologie, Economie de la Santé, Odontologie légale	M. <i>Par intérim</i> ARTIS Jean Paul JANOT Francis Mme JANTZEN-OSSOLA Caroline	Professeur 1 ^{er} grade Professeur Contractuel Assistant
Sous-section 57-01 Parodontologie	M. AMBROSINI Pascal Mme BOUTELLIEZ Catherine (Bisson) M. MILLER Neal M. PENAUD Jacques M. GALLINA Sébastien M. JOSEPH David	Professeur des Universités* Maître de Conférences* Maître de Conférences Maître de Conférences Assistant Assistant
Sous-section 57-02 Chirurgie Buccale, Pathologie et Thérapeutique Anesthésiologie et Réanimation	M. BRAVETTI Pierre M. ARTIS Jean-Paul M. VIENNET Daniel M. WANG Christian M. BALLY Julien M. CURIEN Rémi Mlle SOURDOT Alexandra	Maître de Conférences Professeur 1 ^{er} grade Maître de Conférences Maître de Conférences* Assistant Assistant Assistante
Sous-section 57-03 Sciences Biologiques (Biochimie, Immunologie, Histologie, Embryologie, Génétique, Anatomie pathologique, Bactériologie, Pharmacologie)	M. WESTPHAL Alain M. MARTRETTE Jean-Marc Mlle ERBRECH Aude	Maître de Conférences* Maître de Conférences* Assistante Associée au 01/10/2007
Sous-section 58-01 Odontologie Conservatrice, Endodontie	M. ENGELS-DEUTSCH Marc M. AMORY Christophe M. MORTIER Eric M. CUNY Pierre M. HESS Stephan Mlle PECHOUX Sophie	Maître de Conférences Maître de Conférences Maître de Conférences Assistant Assistant Assistante
Sous-section 58-02 Prothèses (Prothèse conjointe, Prothèse adjointe partielle, Prothèse complète, Prothèse maxillo-faciale)	M. LOUIS Jean-Paul M. ARCHIEN Claude M. DE MARCH Pascal M. SCHOUVER Jacques M. BARONE Serge Mlle BEMER Julie Mlle MONDON Hélène Mlle RIFFAULT Amélie M. SIMON Franck	Professeur des Universités* Maître de Conférences* Maître de Conférences Maître de Conférences Assistant Assistante Assistante Assistant Assistant
Sous-section 58-03 Sciences Anatomiques et Physiologiques Occlusodontiques, Biomatériaux, Biophysique, Radiologie	Mlle STRAZIELLE Catherine M. RAPIN Christophe (Section 33) Mme MOBY Vanessa (Stutzmann) M. SALOMON Jean-Pierre Mme JAVELOT Cécile (Jacquelin)	Professeur des Universités* Professeur des Universités Maître de Conférences* Maître de Conférences Assistante Associée au 01/01/2009

souligné : responsable de la sous-section

*temps plein

Mis à jour le 01.10.2010

*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 Pascal AMBROSINI

Docteur en Chirurgie Dentaire

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

Vice – Doyen au budget et aux affaires hospitalières

Habilité à diriger des recherches

Professeur des Universités

Responsable de la sous – section : Parodontologie

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

Nous vous remercions pour vos qualités pédagogiques et humaines et pour votre confiance durant ces deux années de clinique.

Nous vous exprimons ici, notre sincère reconnaissance et notre profond respect.

A NOTRE JUGE

Monsieur le Professeur Abdesselam Dahoun

Ingénieur en Mines et Métallurgie

Docteur de l'INPL en Science et Génie des Matériaux

Habilité à diriger des recherches

Professeur des Universités en Physiques des Matériaux

Nous vous remercions du privilège que vous nous faites en acceptant de juger notre travail, ainsi que pour votre accueil au sein du laboratoire de l'Ecole des Mines de Nancy. Nous vous prions de croire en notre profonde considération.

A NOTRE JUGE ET DIRECTEUR DE THESE

Monsieur le Docteur Eric MORTIER

Docteur en Chirurgie Dentaire

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

Maître de Conférence des Universités

Sous section : Odontologie Conservatrice – Endodontie

Nous vous remercions de l'honneur que vous nous avez fait en dirigeant notre travail ainsi que pour votre disponibilité, votre patience, la richesse de vos conseils et la qualité de votre enseignement.

Vous nous avez ouvert la porte de la recherche, soyez certain de notre plus profonde reconnaissance.

Un certain Albert Einstein disait que le rôle essentiel du professeur est d'éveiller la joie de travailler et de connaître, Merci...

A NOTRE JUGE

Monsieur le Docteur Pierre BRAVETTI

Docteur en Chirurgie Dentaire

Doyen de la faculté de Chirurgie Dentaire l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

Docteur de l'Université Henri Descartes de Paris V

Maître de Conférence des Universités

Sous – section : Chirurgie Buccale, Pathologie et Thérapeutique, Anesthésiologie et Réanimation

Nous sommes très honoré par votre présence.

Nous vous remercions pour votre détermination
et votre investissement au sein de la Faculté.

Soyez assuré de nos sentiments les plus
respectueux.

A NOTRE JUGE

Monsieur le Docteur Yorick SIMON

Docteur en Chirurgie Dentaire

Ancien Assistant Hospitalier Universitaire

Sous – section : Odontologie Conservatrice – Endodontie

Nous sommes très honoré par votre présence.

Nous tenons à vous remercier pour votre patience, votre sens aigu de la pédagogie et des relations humaines, pour vos précieux conseils et votre enseignement ainsi que pour nous avoir lancé dans la recherche.

Soyez assuré de notre considération et de notre plus profond respect.

Remerciements

A l'équipe Polymère SI2M de l'institut Jean Lamour de l'Ecole des Mines de Nancy, Jean-Marie Hiver, Pascal Martin, et Olivier Godard, pour votre accueil et votre disponibilité.

A ma famille pour tout ce qu'ils ont fait pour moi,

A mes amis pour leur soutien dans les bons comme dans les mauvais moments,

A tous ceux qui m'ont soutenu et aidé jusqu'à aujourd'hui.

Observation des endommagements interfaciaux de restaurations composites en tomographie 3D à haute résolution

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction

- 1. Problématique**
- 2. Restaurations dentaires polymérisées**
- 3. La polymérisation**
- 4. Etude de la contraction de polymérisation**
- 5. Etude de l'absorption d'eau et de la solubilité**
- 6. Interface tissus dentaires/matériau et étanchéité**

Conclusion

Références

Table des matières

Liste de figures

- Figure 1 : schématisation des phénomènes potentiels secondaires au placement d'un matériau d'obturation à base de résine dans une cavité dentaire 24
- Figure 2 : classification de Black 29
- Figure 3 : schématisation des trois sites de cario-susceptibilité (Lasfargues, 2008) 29
- Figure 4 : stade d'évolution carieuse des sites 1 et 2 (Lasfargues, 2008) 30
- Figure 5 : fabrication de la résine époxy 34
- Figure 6 : résine de Lee 35
- Figure 7 : résine de Bowen 35
- Figure 8 : polyméthacrylate de méthyle 39
- Figure 9 : illustration de la distribution des charges (d'après Meyer JM, 2009) 49
- Figure 10 : structure des charges..... 50
- Figure 11 : représentation schématique d'une résine composite standard (Leprince et coll., 2010)..... 52
- Figure 12 : structure et pourcentage de charges (poids et volume) et distribution des charges des résines composites de viscosité standard (Leprince et coll., 2010) 58
- Figure 13 : vision en microscopie électronique à balayage (MEB) de différentes tailles de charges (Meyer JM, 2009) 59
- Figure 14 : classification des composites en fonction du type de charge 59
- Figure 15 : vision en MEB de différentes structures de charges (Raskin A et coll., 2005) 60
- Figure 16 : évolution des résines composites (d'après Raskin A, 2005)..... 61
- Figure 17 : schématisation des différents stades en fonction de la viscosité 63
- Figure 18 : réaction de polymérisation par étape : polycondensation 65
- Figure 19 : principe de la polymérisation par ouverture de la double liaison 67
- Figure 20 : molécule de peroxyde de benzoyle..... 69
- Figure 21 : molécule de diméthyl-paratoluidine..... 70
- Figure 22 : molécule de benzoïne méthyléther 72
- Figure 23 : molécule de camphoroquinone 73
- Figure 24 : spectre des rayonnements lumineux 73
- Figure 25 : mécanisme de photopolymérisation (Leprince J et coll., 2010) 74
- Figure 26 : schéma général de polymérisation 75
- Figure 27 : ampoule halogène (50 à 100 W) (Pelissier B et coll., 2003) 76
- Figure 28 : filament de tungstène en fin de vie (Pelissier B et coll., 2003)..... 77
- Figure 29 : diminution du pourcentage de la puissance de la lampe halogène en fonction du nombre de cycles (Pelissier B et coll., 2003)..... 77
- Figure 30 : lampe halogène Optilux 501®..... 78
- Figure 31 : laser argon 80
- Figure 32 : lampe plasma

(Pelissier B et coll., lampes à photopolymériser, 2003)	81
• Figure 33 : détérioration des électrodes (Pelissier B et coll., 2003)	82
• Figure 34 : diminution du pourcentage de la puissance de la lampe en fonction du nombre de cycles (Pelissier B et coll., 2003)	83
• Figure 35 : lampe plasma Litex 685®.....	83
• Figure 36 : diminution du pourcentage de la puissance de la lampe à LED en fonction du nombre de cycles (Pelissier B et coll., 2003).....	85
• Figure 37 : lampe LED GC-e-light®	86
• Figure 38 : LED Luxeon® de Limited™	86
• Figure 39 : lampe Freelight 2® 3M ESPE™	87
• Figure 40 : lampe Bluephase® Ivoclar™	87
• Figure 41 : lampe LED Autofocus® de troisième génération de Satelec™	88
• Figure 42 : spectre d'émission des lampes halogène, plasma et LED de deuxième et troisième générations (Pelissier B et coll., 2009).....	89
• Figure 43 : schéma représentant le facteur de configuration (De Gee et coll., 2006)	95
• Figure 44 : schématisation du point gel (Meyer JM, 2009)	95
• Figure 45 : schématisation de la réaction de polymérisation d'une résine méthacrylate	95
• Figure 46 : schématisation de la réaction de polymérisation d'une résine Silorane®.....	95
• Figure 47 : représentation schématique de l'installation utilisée	98
• Figure 48 : courbes du pourcentage de retrait volumique	99
• Figure 49 : moule en PTFE (Téflon®) de 50mm de diamètre au total, en son centre un cylindre creusé de 15mm de diamètre et de 1mm de profondeur... ..	110
• Figure 50 : représentation schématique du matériel utilisé pour la réalisation des disques	111
• Figure 51 : schématisation des zones de photopolymérisation.....	111
• Figure 52 : graphique des variations de masse du Filtek Silorane dans l'eau et dans l'acide (g)	116
• Figure 53 : graphique des variations de masse du Filtek P60 dans l'eau et dans l'acide (g).....	116
• Figure 54 : histogramme de l'absorption dans l'eau et dans l'acide lactique ..	117
• Figure 55 : histogramme de la solubilité dans l'eau et dans l'acide lactique... ..	118
• Figure 56 : cavité de classe V	127
• Figure 57 : dent obturée	127
• Figure 58 : obturation des apex	127
• Figure 59 : échantillon recouvert de 2 couches de vernis préservant l'obturation et 1mm autour de l'obturation.....	127
• Figure 60 : immersion dans du bleu de méthylène à 1% durant 48h	128
• Figure 61 : exemples de coupes observables en microscopie optique	128
• Figure 62 : schématisation de l'échelle de notation utilisée pour mesurer la pénétration de colorant.....	128
• Figure 63 : échantillon de P60 ; pénétration du colorant à l'interface cimentaire et propagation dans la dentine	130

• Figure 64 : échantillon de P60 ; décohésion à l'interface amélaire fracture au sein du matériau	130
• Figure 65 : échantillon d'Admira® (voco™) ; pénétration du colorant à l'interface cémentaire et propagation dans la dentine	130
• Figure 66 : échantillon de P60 absence de pénétration de colorant	130
• Figure 67 : schématisation d'un MEB.....	132
• Figure 68 : microscope électronique à balayage SU-70 HITACHI	132
• Figure 69 : schématisation du fonctionnement d'un MEBE.....	134
• Figure 70 : MEBE Quanta 200	135
• Figure 71 : P60 1000x, absence de solution de continuité.....	135
• Figure 72 : P60 3000x, fracture au sein de la couche d'adhésif	136
• Figure 73 : P60 3000x, fracture au sein de la couche d'adhésif	136
• Figure 74 : P60 3000x, décohésion entre la matériau et son adhésif	137
• Figure 75 : Nanotom® de la société Phoenix X-Ray™	139
• Figure 76 : schématisation globale de l'acquisition 3D	139
• Figure 77 : algorithme de reconstruction à l'aide d'une bougie d'allumage	140
• Figure 78 : principe de fonctionnement et résolution	140
• Figure 79 : composites infiltrés sur 12, 11, 21, 22 en vue vestibulaire.....	143
• Figure 80 : composites infiltrés sur 12, 11, 21, 22 en vue palatine	143
• Figure 81 : cavité de classe V	145
• Figure 82 : cavité obturée	145
• Figure 83 : système adhésif pour P60.....	145
• Figure 84 : système adhésif pour SIL.....	145
• Figure 85 : fraises Komet® 801 023.....	146
• Figure 86: matrices cervicales transparentes Hawe®.....	146
• Figure 87 : instruments non métalliques Optrasculpt Vivadent® pour la mise en place des matériaux	146
• Figure 88 : cupules de polissage Enhance®.....	146
• Figure 89 : disques de polissage Sof-Lex XT® Pop On.....	147
• Figure 90 : nanotomographe (Nanotom® de la société Phoenix X-Ray) utilisé pour notre étude à l'école des mines de Nancy	147
• Figure 91 : Filtek Silorane®, intimité de l'interface émail/matériau et absence de bulle	148
• Figure 92 : Filtek Silorane®, intimité de l'interface émail/matériau et absence de bulle.....	148
• Figure 93 : Filtek P60®, intimité de l'interface email/matériau, présence d'une petite bulle au sein de matériau (flèche)	149
• Figure 94 : Filtek P60®, interface régulière et absence de bulle.....	149
• Figure 95 : Filtek Silorane®, interface dent/matériau très large (flèche noire), ligne de fracture intrinsèque au matériau associé à la présence de bulles (flèche blanche).....	150
• Figure 96 : Filtek Silorane®, intimité de l'interface émail/matériau (1), interface dentine/matériau large (2), fracture du matériau (3)	150
• Figure 97 : Filtek P60®, fracture du matériau (flèche blanche) et présence de bulles	151

- Figure 98 : Filtek P60®, trait de fracture (flèche blanche) et présence de bulles. 151
- Figure 99 : Filtek Silorane®, présence d'une bulle volumineuse dans la zone de collage avec la dentine (flèche noire) et trait de fracture du matériau (flèche blanche)..... 152
- Figure 100 : Filtek P60®, endommagement de l'interface émail/matériau (flèche) et présence de petites bulles..... 152
- Figure 101 : reconstruction 3D d'une obturation 158
- Figure 102 : reconstruction 3D d'une obturation et visualisation des bulles ... 159
- Figure 103 et 104 : coupes d'une obturation avec possibilité de calcul des vides à l'interface 159

Liste de tableaux

- Tableau 1 : revue de quelques études sur l'étanchéité22
- Tableau 2 : Classification des lésions carieuses SiSta (Lasfargues, 2001) 29
- Tableau 3 : résumé de l'influence des charges sur les propriétés du matériau polymérisé 46
- Tableau 4 : les différents types charges..... 47
- Tableau 5 : nature et pourcentage de charges en fonction du type de composite 57
- Tableau 6 : description de matériaux utilisés 96
- Tableau 7 : pourcentage de retrait volumique 99
- Tableau 8 : masses relevées au cours de la première dessiccation (g) (échantillons destinés à une immersion dans l'eau distillée)..... 112
- Tableau 9 : masses relevées au cours de la première dessiccation (g) (échantillons destinés à une immersion dans l'acide lactique)..... 112
- Tableau 10 : détermination du volume des échantillons destinés à une immersion dans l'eau (mm³) 113
- Tableau 11 : détermination du volume des échantillons destinés à une immersion dans l'acide lactique (mm³) 113
- Tableau 12 : masses relevées après la phase d'immersion de 7 jours dans l'eau (g) 114
- Tableau 13 : masses relevées après la phase d'immersion de 7 jours dans l'acide (g) 114
- Tableau 14 : masses relevées au cours de la seconde dessiccation (g) (échantillons destinés à une immersion dans l'eau distillée)..... 115
- Tableau 15 : masses relevées au cours de la seconde dessiccation (g) (échantillons destinés à une immersion dans l'acide lactique)..... 115
- Tableau 16 : absorption moyenne des matériaux dans l'eau et dans l'acide lactique 117
- Tableau 17 : solubilité moyenne des matériaux dans l'eau et dans l'acide lactique 118

Introduction

Introduction

Du fait d'une demande esthétique grandissante de la part des patients et des praticiens, les laboratoires ne cessent depuis près de 50 ans de mettre au point de nouveaux matériaux d'obturations, en théorie toujours plus esthétiques et fonctionnels, afin d'aboutir à un biomatériau (matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical, à des fins thérapeutiques ou non et appelé à interagir avec les systèmes biologiques ; Williams, 1986) pouvant remplacer l'amalgame en tous points.

L'arrivée de ces matériaux « esthétiques » sur le marché dentaire a abouti en quelques années au déclin de l'amalgame, déjà banni en Norvège depuis 2008. Ce déclin s'explique également par une opinion publique de plus en plus négative vis à vis du mercure présent dans l'amalgame qui reste pourtant un biomatériau de choix dans de nombreuses situations cliniques. Ainsi, les résines composites sont utilisées dans 95% des restaurations dentaires antérieures directes et 50% des restaurations dentaires postérieures directes (Stein et coll., 2005)

Cette dentisterie moderne, guidée par l'économie tissulaire doit préserver les valeurs principales de nos restaurations, à savoir la pérennité tant de l'obturation elle même, que de la bonne santé de l'organe dentaire et du rétablissement d'une fonction correcte. La facilité d'utilisation de ces matériaux dits « plastiques » ne doit pas faire oublier qu'une restauration coronaire est avant tout un acte réfléchi où les conditions de mises en œuvre doivent être respectées sous peine de nombreux effets délétères potentiels. A ce titre, José Ortega y Gasset, philosophe du XX^{ème} siècle confirmait déjà ces propos par cette phrase : « Le plaisir esthétique doit être un plaisir intelligent ». Il est évident qu'une restauration esthétique, optiquement non visible, satisfait pleinement le patient et flatte la conscience professionnelle du praticien, mais qu'en sera-t-il dans quelques mois, quelques années si tous les éléments ne sont pas mis en œuvre afin d'assurer la bonne tenue dans le temps de la dite restauration ?

Chaque année, de nouveaux matériaux sont mis sur le marché ; pour être commercialisés, ces derniers doivent répondre à un cahier des charges relativement strict, regroupant des critères biologiques, chimiques et mécaniques, gages de biocompatibilité (qualité de ce qui est accepté dans un environnement spécifique, sans effet contraire ou non désiré – selon la définition ISO 1942-1 : 1989) et de biofonctionnalité (qualité d'un biomatériau qui satisfait aux spécifications pour lesquelles il a été conçu – selon la définition ISO 1942-1 : 1989). D'un point de vue chimique et biologique, les laboratoires cherchent à créer un biomatériau qui ne soit pas dégradé par l'hôte et qui n'initie aucune réponse adverse de l'organisme. En somme, le matériau doit être inerte pour les tissus environnants et le corps humain.

Cependant, ces biomatériaux, du fait d'un taux de conversion des monomères en polymères se situant entre 55% et 75% (Truffier-Boutry et coll., 2003) peuvent libérer des monomères non liés au sein du matériau polymérisé dans le milieu environnant. Ces derniers sont alors capables d'engendrer des réactions pulpaires et muqueuses, voire même des réactions plus générales de l'organisme par diffusion d'éléments dans le système sanguin.

Ainsi, le comportement des matériaux en milieu hydrique, à savoir la capacité d'absorption et la solubilité, est un élément important à considérer puisque pouvant favoriser la libération à plus ou moins long termes d'éléments chimiques potentiellement nocifs, d'où la nécessité de l'évaluation biologique de ces produits. L'évaluation de la biocompatibilité est soumise aux normes internationales qui instaurent les protocoles d'évaluation *in vitro* et *in vivo* des biomatériaux, de sorte que les résultats soient reproductibles et comparables entre les différentes études expérimentales. Ces normes permettent également la définition d'un cadre éthique aux expérimentations de manière à éviter toute dérive (Murray et coll., 2007).

Le premier niveau d'étude ou essai primaire (essais de génotoxicité, cancérogénicité, toxicité sur la reproduction et le développement embryonnaire) consiste en l'analyse *in vitro* ou *in vivo* des produits potentiellement toxiques ; le but de ces tests est de servir de tamis à large maille dans lequel passent les matériaux avant d'être soumis aux tests secondaires, représentés par les essais d'irritation muqueuse et cutanée (non obligatoire en odontologie), ainsi que les essais de sensibilisation et d'implantations (tous deux obligatoires en odontologie). Enfin le troisième niveau, décrit par les essais d'utilisation ou d'usage, d'abord chez l'animal puis chez l'homme délivrera les droits de mise sur le marché. L'ensemble de ces tests peut être discuté tant au niveau de la transposition du modèle animal à l'homme, qu'en terme de coût mais surtout d'un point de vue éthique. Toutefois, il est une autre caractéristique majeure dont l'étude est indispensable pour apprécier le devenir de nos restaurations. Cette dernière, la biofonctionnalité, étudie le comportement du matériau en fonction, et est un complément essentiel à la biocompatibilité. Elle permet l'acquisition de certaines données telles que la longévité des restaurations, la résistance aux phénomènes d'usure et de fluage, les variations colorimétriques, l'adaptation marginale et occlusale ainsi que l'état de surface. Elle est rendue possible par un suivi à moyen et long terme des patients porteurs de restaurations et permet de guider les praticiens dans le choix des matériaux. Il est cependant important de noter que ces données, pour intéressantes qu'elles soient, sont difficilement représentatives car les situations cliniques sont toutes différentes, puisque « opérateur-dépendants » et « patient-dépendants ». Il est donc aisé de comprendre l'intérêt d'une troisième voie d'étude des biomatériaux dentaires, une voie explorant *in vitro*, les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux.

Nous proposons donc, après un rapide descriptif de la problématique ainsi qu'après quelques rappels sur les matériaux composites et les modes de polymérisation, d'explorer les phénomènes de rétraction de polymérisation et d'absorption/solubilité, par l'intermédiaire de deux études portants sur deux matériaux composites (Filtek P60® et Filtek Silorane®, 3M ESPE™), puis d'étudier les différentes méthodes d'évaluations qualitatives et quantitatives de l'étanchéité à l'interface tissus dentaires/matériau. Notre dernière partie aura pour objectif, de découvrir le potentiel d'un nouvel outil qu'est la tomographie 3D à haute résolution dans l'évaluation des endommagements interfaciaux.

1. Problématique

1. Problématique

La micro-infiltration à l'interface est définie comme le passage de bactéries, de fluides, de molécules ou d'ions entre les parois d'une cavité et son obturation (Kidd, 1976). C'est l'un des facteurs majeurs influençant la longévité des restaurations coronaires. Un déficit d'étanchéité à l'interface peut engendrer une discoloration du joint, précipiter la fracture de la région marginale, provoquer des sensibilités post-opératoires, engendrer des caries secondaires et le développement de pathologies pulpaires (Going, 1972). Dès 1972, Brännström et Nyborg émettaient l'hypothèse de l'infiltration bactérienne à l'interface comme cause majeure d'irritation pulpaire, hypothèse par la suite largement reprise (Cox et coll., 1982a et 1988 ; Watts et Patterson, 1987). Même si certains auteurs indiquent que, contrairement à ce qu'affirmaient Brännström et Nyborg (1972), la présence de bactéries n'est pas nécessaire pour engendrer une réaction au niveau de la pulpe même à moyen terme (Goldberg et coll., 1994), il n'en reste pas moins vrai qu'elle en constitue l'un des facteurs principaux d'agression. Cox et coll. (1982b) démontrent que les éléments chimiques toxiques libérés par les matériaux sont significativement moins impliqués que les bactéries à l'interface dans les lésions pulpaires. Cox et coll. (1992) rapportent même que la capacité de cicatrisation d'une pulpe exposée ne dépend pas de la médication utilisée mais de l'aptitude du matériau à prévenir l'infiltration bactérienne à l'interface. Camps et coll. (2000) montrent que la présence de bactéries sur les parois de la cavité est la cause essentielle d'inflammation pulpaire mais ils notent également quelques réactions sévères en l'absence totale de germes. Quoiqu'il en soit, la recherche de l'étanchéité à l'interface reste une priorité dans le souci d'assurer la pérennité d'une obturation. Mais l'étanchéité parfaite reste aujourd'hui encore une utopie (Hilton et Ferracane, 1999).

Ce désir de l'étanchéité « absolue » entre le matériau d'obturation et son substitut dentaire, pousse de nombreux scientifiques, à évaluer, *in vitro* sous différentes conditions, la capacité de différents matériaux et leurs adhésifs à assurer avec les tissus dentaires, un joint efficace (cf. tableau 1)

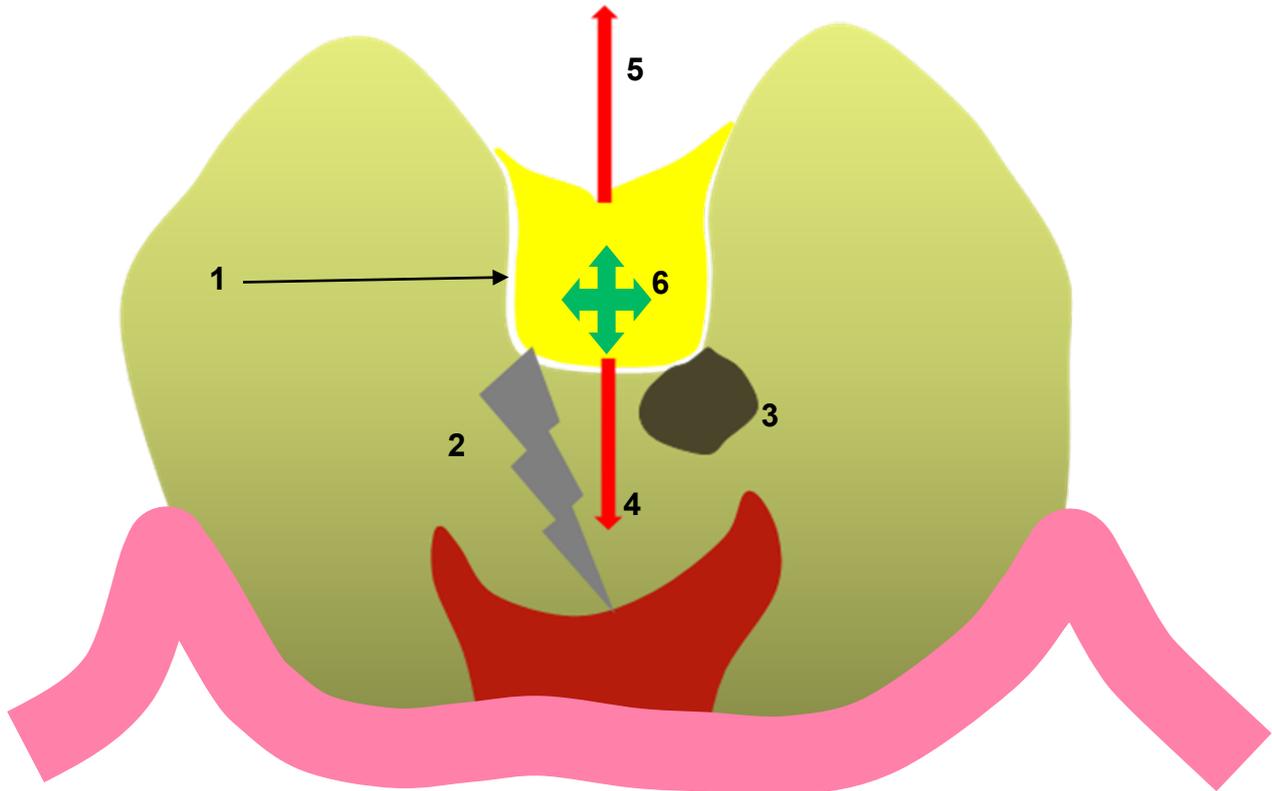
Tableau 1 : revue de quelques études sur l'étanchéité

tableau 1 : quelques études récentes sur l'étanchéité de divers matériaux de restauration coronaires		
année de publication	1 ^{er} auteur	résumé du protocole
2006	Yamazaki	cavités de cl. II sur 60 molaires, évaluation à l'aide d'un score de 0 à 4 de la pénétration de bleu de méthylène à 1% après 24h. d'immersion, évaluation de l'influence du mécano-cyclage et de l'obturation incrémentielle/apposition unique
2006	Amarante de Camargo	40 cavités de cl. II, comparaison du colorant bleu de méthylène à 0,5%/traceur nitrate d'argent, comparaison de la méthode des scores/spectrophotométrie
2007	Attar	cavités de cl. V sur 63 prémolaires en vestibulaire et en lingual, évaluation par 2 examinateurs après thermocyclage de la pénétration de fuchsine à 0,5% après 24h. d'immersion à l'interface d'obturations en résine fluide photopolymérisées à l'aide d'une LED ou d'une lampe halogène
2007	Ergucu	cavités de cl. V en vestibulaire et en lingual de 25 prémolaires réalisées à l'aide d'un instrument rotatif à haute vitesse ou à l'aide d'un laser Er, Cr : YSGG, évaluation à l'aide d'un score de l'influence du système adhésif utilisé et de l'influence de l'instrument de préparation
2007	Owens	cavités de cl. V en vestibulaire et en lingual sur 60 molaires, évaluation après thermocyclage de la pénétration de bleu de méthylène à 1% après 24h. d'immersion à l'aide d'un score de 0 à 3, comparaison d'échantillons obturés à l'aide d'une seule résine mais de 4 systèmes adhésifs différents ou en l'absence d'adhésif
2007	Deliperi	cavités de cl. V réalisées en vestibulaire et en lingual de 30 prémolaires ou molaires, évaluation, après 90j d'immersion dans de l'eau distillée et thermocyclage, de la pénétration de bleu de méthylène à 0,5% après 24h d'immersion à l'aide d'un score de 0 à 3 ; comparaison de différents systèmes adhésifs utilisés avec une seule résine de restauration
2007	Korkmaz	80 cavités de cl. II, après 24h. d'immersion dans de l'eau distillée et thermocyclage, évaluation de la pénétration de fuchsine à 0,5% après 24h. , comparaison d'échantillons obturées à l'aide de 8 résines composites différentes et de leurs systèmes adhésifs respectifs
2007	Nalcai	120 cavités de cl. V sur 60 molaires réalisées en vestibulaire et en lingual, évaluation après thermocyclage ou non de la pénétration de fuchsine à 0,5% après 24h. à l'aide d'un score allant de 0 à 3, comparaison d'échantillons obturés à l'aide d'une résine de moyenne viscosité et d'une résine fluide photopolymérisées à l'aide d'une LED selon différents modes d'insolation, évaluation de l'influence du thermocyclage
2007	Duarte	cavités de cl. V réalisées en vestibulaire et en lingual de 30 molaires, après thermocyclage, évaluation de la pénétration de nitrate d'argent après 24h. d'immersion suivies d'un séjour de 8h. dans un bain de révélation à l'aide d'un score allant de 0 à 4, comparaison entre des échantillons obturés selon une méthode incrémentielle horizontale/incrémentielle oblique/en une apposition
2007	Rosales-Leal	cavités de cl. V réalisées sur 70 molaires, évaluation de la pénétration de fuchsine sur des échantillons thermocyclés ou non, comparaison d'échantillons obturés avec des systèmes adhésifs mordantage/rinçage ou auto-mordançants
2008	Attar	200 cavités de cl. V réalisées à l'aide d'un instrument rotatif diamanté ou d'un laser Er : Yag, évaluation après thermocyclage de la pénétration de fuchsine à 0,5% d'échantillons obturés à l'aide d'une résine composite associée à 2 systèmes adhésifs différents

2008	Ozel	cavités mésio-occluso-distales sur 40 molaires, après thermocyclage, évaluation de la pénétration de fuchsine à 0,5% sur des échantillons obturés à l'aide de 3 résines nanochargés et d'une résine microhybride associées à leur systèmes adhésifs respectifs, évaluation de l'influence de la position de la marge de la cavité par rapport à la jonction émail/cément
2008	Giachetti	cavités de cl. V réalisées en vestibulaire et en lingual de 50 dents bicuspides, après thermocyclage, évaluation de la pénétration de bleu de méthylène à 2% à l'aide d'un score, obturations réalisées à l'aide de deux systèmes adhésifs et une technique sandwich résine fluide/résine de viscosité moyenne par deux groupes d'opérateurs, évaluation de l'influence de l'opérateur
2008	Yacizi	cavités de cl. V réalisées en vestibulaire et en lingual de 40 prémolaires, après thermocyclage, évaluation de la pénétration de colorant sur des obturations réalisées à l'aide de 2 résines fluides différentes, étude de l'influence du type halogène/LED et du mode de photopolymérisation LED continu/LED pulsé/LED intensité variable
2009	Tielemans	6 cavités cylindriques par dent réalisés sur 32 dents, évaluation après thermocyclage et immersion dans une solution de bleu de méthylène à 2% de la pénétration de colorant (ratio pénétration sur longueur totale de l'interface), évaluation de l'influence du type de photopolymérisation halogène/LED/laser argon ion sur des obturations réalisées à l'aide d'une résine et d'un système adhésif associé

Figure 1 : schématisation des phénomènes potentiels secondaires au placement d'un matériau d'obturation à base de résine dans une cavité dentaire :

- 1 : hiatus interfacial résultant de la contraction de prise autorisant la percolation bactérienne
- 2 : sensibilités post-opératoires
- 3 : carie secondaire
- 4 : libération d'espèces chimiques à distance par voie salivaire
- 5 : libération d'espèces chimiques en direction pulpaire
- 6 : expansion liée à l'absorption hydrique



2. Restaurations dentaires polymérisées

2. Restaurations dentaires polymérisées

2.1. Rappel sur les matériaux composites

2.1.1. Historique des résines composites

L'histoire des matériaux d'obturations à visée esthétique débute dès 1820, avec Linderer et ses incrustations d'ivoire animal. En 1878, Fletcher met au point le premier ciment translucide, ancêtre du ciment silicate et Land en 1890, propose la réalisation de restaurations en céramique.

La véritable révolution, prend naissance au début du XX^{ème} siècle, avec l'arrivée des ciments silicates. L'utilisation des alliages métalliques décline alors petit à petit pour laisser place à des substituts dentaires de plus en plus esthétiques. D'abord utilisés pour des cavités de classe III et V de Black (cf. figure 2), ces matériaux vont vite se démocratiser et connaître un élan qui va révolutionner la dentisterie.

Les ciments silicates, premiers matériaux dits esthétiques, sont composés d'une matrice inorganique et de particules de verres aluminosilicates ; on les trouve sous plusieurs formes : des ciments à base de zinc, de chlorure de zinc, d'acide phosphorique ou pyrophosphorique d'oxyphosphate. Toutefois, il s'est vite avéré que ces matériaux n'étaient pas si parfaits. Les silicates dont les qualités esthétiques immédiates étaient convenables présentaient l'inconvénient majeur d'une solubilité importante au sein de la cavité buccale, ce qui entraînait leur rapide dégradation. Du fait d'une absence d'adhésion et d'un manque de résistance sous faible épaisseur, la taille de volumineuses cavités rétentives s'imposait donc, avec pour corollaire une perte tissulaire importante. Une fois placé au sein de la cavité, ces derniers subissaient une dissolution rapide de leur matrice ayant pour conséquence, un matériau beaucoup moins résistant. De plus, ceux-ci possédaient un pH acide provoquant des altérations pulpaires irréversibles. Sont alors apparus vers le milieu du XX^{ème} siècle, de nouveaux polymères, précurseurs de ceux que l'on peut retrouver aujourd'hui dans nos cabinets.

2.1.1.1. Les résines acryliques

Pendant un temps, ces nouveaux matériaux, les résines méthacryliques, ont représentés un espoir, cependant vite déçu. En effet, si les restaurations étaient immédiatement esthétiques, elles présentaient rapidement de nombreux défauts : contraction de polymérisation excessive (retrait d'environ 7% en volume, pour un mélange monomères-polymères contenant 1/3 de monomères), coefficient de dilatation thermique important, peu de résistance à l'abrasion et à la compression, manque total d'adhésion aux tissus dentaires entraînant percolation marginale et instabilité chromatique. Ces polyacides durs et transparents, obtenus par polymérisation de type addition, du fait de leur polarité liée au groupe carboxyl, s'imbibaient d'eau, entraînant ainsi une plastification du matériau ayant pour

Schéma général :



R : radical libre

M : molécule de monomère

2.1.1.2. Des résines méthacryliques aux résines composites

L'importance du pourcentage de rétraction de polymérisation rencontré par ces matériaux, obligea les scientifiques à trouver une alternative ; dès lors la technique de stratification s'imposa. Ainsi, la méthode consistant à insérer un matériau (en phase plastique) sous pression au sein d'une cavité, fut remplacée par une technique sans pression, au pinceau, favorisant la bonne adaptation du matériau au fond de la cavité et sur les parois. Le matériau était mis en place progressivement. Le pinceau était trempé dans le monomère, puis dans la poudre et le mélange était ensuite déposé au sein de la cavité. Cette étape était répétée jusqu'à obtention d'une obturation correcte.

Les principales évolutions, sont marquées par l'addition de nouveaux composants comme par exemple, le tri-N-butylborane ayant pour conséquence, l'accélération de la polymérisation et l'augmentation de la mouillabilité de la résine (capacité d'un produit à s'étaler sur une surface solide) et l'utilisation de « liner » ou « apprêt », facilitant l'adaptation du matériau à la cavité. Ce dernier est fourni par le fabricant et est composé d'un mélange d'ester phosphorique (5 à 10%), d'acide méthacrylique (5 à 10%) et de méthyl-métacrylate (80 à 90%). Il augmenterait l'adhésion de la résine à la dent et surtout, permettrait un meilleur mouillage de la surface cavitaire. Les chercheurs ont également procédé à l'adjonction de charges inertes comme le verre, le quartz, l'alumine ou la poudre de céramique de façon à augmenter les propriétés mécaniques desdites résines, mais également, la réduction de taille des particules et l'incorporation de colorants améliorant encore l'intégration esthétique des restaurations en bouche. Cependant, les inconvénients rencontrés avec ces matériaux, subsistaient, dûs à l'absence de liaisons solides entre la résine et les charges. D'autres formules comme les polystyrènes, les polycarbonates, l'aziridino-polyester furent essayées mais sans grand succès. Les laboratoires ne cessent dès lors d'inventer de nouveaux produits, palliant les déficits des précédents, à la recherche d'un matériau qui combinerait la plasticité, la facilité de manipulation, l'insolubilité et l'élasticité des résines, avec la dureté, le retrait de polymérisation peu important des silicates, avec en plus la stabilité de la teinte dans le temps, autant de caractéristiques qui donnèrent naissance aux résines composites et ouvrirent un domaine de la dentisterie adhésive encore méconnu, celui de l'économie tissulaire, accompagné d'une nouvelle classification ; la classification de Mount et Hume et son évolution, la classification SiSta (cf. tableau 2, figures 3 et 4).

Figure 2 : classification de Black

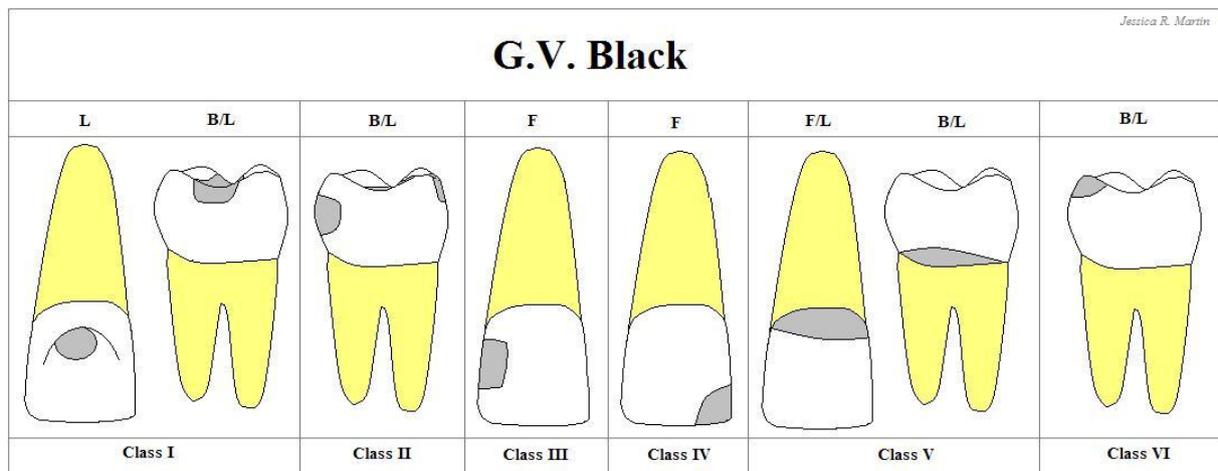


Tableau 2 : classification des lésions carieuses SiSta (Lasfargues JJ et coll., 2001)

site \ taille	taille				
	lésion non cavitaire 0	lésion minimale 1	lésion modérée 2	lésion large 3	lésion étendue 4
puits, fissures sillons 1	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
proximal 2	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4
cervical 3	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4

Figure 3 : schématisation des trois sites de cario-susceptibilité (Lasfargues JJ et coll., 2008)

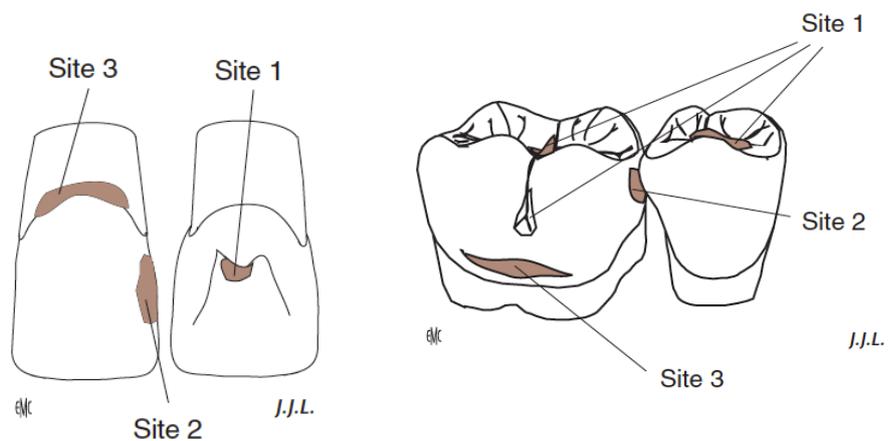
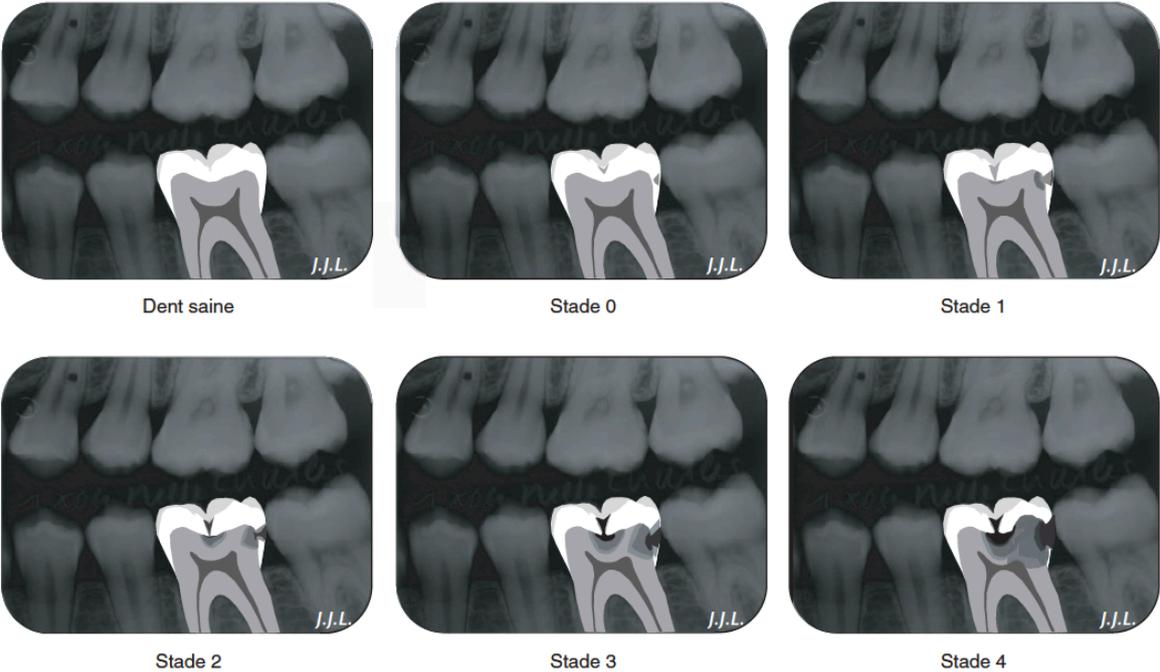


Figure 4 : stade d'évolution carieuse des sites 1 et 2 (Lasfargues JJ et coll., 2008)



2.1.2. Les résines composites

L'utilisation des résines composites repose donc sur les principes de l'économie tissulaire et de l'adhésion, grâce à un prétraitement de la surface de collage par un acide orthophosphorique. Cette technique révolutionnaire, fut initiée par Buonocore en 1955, qui après avoir inventé le procédé de mordantage pour les obturations prophylactiques des puits et fissures, préconisa d'en faire usage également pour l'obturation des cavités. Cependant, la véritable naissance des composites date de 1962, avec Bowen et la création du Bis-GMA (diméthacrylate glycidique de Bisphénol A), améliorant significativement les propriétés des résines composites. Ainsi, ces matériaux esthétiques, d'abord utilisés pour les cavités de classe III et V de Black commencèrent à être employés pour des cavités de classe IV de Black. Constatant la résistance de ce matériau à l'impact des forces incisives, on tenta alors d'élargir son champ d'action aux molaires et prémolaires. Simultanément, les fabricants améliorèrent certaines propriétés physiques des composites pour les rendre aptes à remplir ce nouveau rôle.

Les composites de première génération, étaient formé par l'association d'un polymère, le Bis-GMA et de charges constituées de macroparticules inorganiques de quartz pouvant atteindre les 100 μ et dont la charge volumétrique se situe entre 60 et 70% (Vermeersch et coll., 1982)

Les années 70, virent la naissance des composites de seconde génération, (composites conventionnels). Ces derniers possèdent des charges de diamètre fortement réduit (environ 8 μ) et un pourcentage de microparticules de silice de 0,04 μ , ayant pour conséquence une meilleure résistance à la compression et à l'usure.

Dans les années 80, pour pallier les défauts des générations précédentes, (esthétique insatisfaisante, résistance à l'usure et à l'abrasion trop faible ainsi qu'un polissage difficile) les chercheurs mirent au point les composites de troisième génération ou microfins. Ces derniers sont pourvus de charges dont la taille moyenne est de 0,04 μ (au lieu de 40 μ , pour les générations précédentes), obtenues par hydrolyse et précipitation à haute température de particules d'oxyde de silice (d'ou leur nom d'oxyde de silice pyrogène ou pyrolithique)

Enfin, les dernières modifications portant principalement sur les charges mais également sur la matrice nous amènent aux composites actuels, avec la création de trois grandes catégories de composites : les composites dits condensables (packable) utilisés pour les restaurations postérieures (ils possèdent un taux charge très élevé), les composites de viscosité moyenne et les composites dits fluides (flow), à basse viscosité avec un faible taux de charges et une matrice riche en tri-éthylène glycol diméthacrylate (abaisseur de viscosité).

2.1.2.1. Définition

Les matériaux composites sont très anciens, puisque l'homme préhistorique lui-même construisait sa hutte avec de l'argile et de la paille, afin d'en augmenter les propriétés mécaniques. De la même façon, il y a plusieurs millénaires, les artisans de l'Égypte ancienne augmentaient les propriétés mécaniques des briques par une adjonction de paille courte à l'argile fraîche. Sans s'en douter, ils ont mis au point un système physique qui résiste en traction grâce à la paille et en compression grâce à l'argile.

D'après Nally, un composite est un matériau issu de la combinaison d'au moins deux substances et possédant des propriétés nouvelles et différentes de celles de chacun des matériaux qui le constituent. D'après Dennisson, c'est un matériau composé de deux phases distinctes liées entre elles et dans lequel la phase dispersée complète les propriétés de la phase continue. Pour Phillips, un composite dentaire est un matériau d'obturation esthétique se composant d'une combinaison tridimensionnelle d'au moins deux substances chimiques différentes, avec entre elles une substance de liaison. Quand la liaison est correcte, le produit final possède des propriétés que chaque matériau en lui-même ne peut atteindre. En somme, un composite est un matériau composé de plusieurs matériaux de natures ou d'origines différentes et dont les propriétés (mécaniques, physico-chimiques et biologiques) sont supérieures à celles des matériaux entrant isolément dans sa composition. En odontologie, il s'agit d'un biomatériau constitué d'une matrice organique résineuse (ou phase dispersante) et d'une phase inorganique représentée par les charges minérales (ou phase dispersée) dont la cohésion est assurée par un agent de couplage : un silane. Chacun de ces composants joue un rôle primordial dans la structure du composite.

La phase inorganique, confère au matériau d'excellentes propriétés mécaniques et esthétiques.

La phase organique, quant à elle, permet l'insertion du matériau sous forme plastique, puis le durcissement *in situ*. Cependant, cette dernière confère au matériau une plus faible résistance mécanique, un coefficient de dilatation thermique ainsi qu'un retrait de polymérisation élevé et une absorption hydrique importante.

2.1.2.1.1. La phase organique ou phase continue

Son rôle est de créer un lien entre les charges minérales, elle représente 24 à 50% du volume total du composite.

Son pourcentage ainsi que sa nature chimique, influenceront :

- le coefficient de dilatation thermique,
- le retrait de polymérisation,
- l'absorption d'eau,
- la solubilité.

Ainsi, plus son pourcentage sera élevé et plus l'expression de ces paramètres au sein du matériau sera importante.

Cette phase organique, est constituée de différents éléments, représentés par :

- la résine matricielle (composant chimiquement actif),
- les diluants ou contrôleurs de viscosité,
- les inhibiteurs de prise,
- les agents de polymérisation,
- les pigments et adjuvants.

2.1.2.1.1.1. La résine matricielle

La résine est le composant chimiquement actif du composite. Initialement, il s'agit de monomères fluides qui sont convertis en polymères rigides par une réaction d'addition. Cette capacité à passer d'une masse plastique à un solide rigide permet l'utilisation de ce matériau pour des restaurations directes. Généralement, la matrice organique repose sur la chimie des méthacrylates, plus particulièrement des diméthacrylates, permettant la création de *cross-linking* (polymères ramifiés et réticulés). La polymérisation permet la formation d'un réseau tridimensionnel dans lequel les charges sont dispersées et fixées. Suite à la faible flexibilité du polymère en formation, seule une partie des monomères est convertie en polymère (taux de conversion moyen). La sélection des monomères influence fortement la viscosité, la rétraction de prise, l'absorption d'eau et les propriétés mécaniques du composite.

La matrice peut ainsi être composée de multiples entités en proportions variables : le Bis-GMA et ses dérivés (Bis-EMA, Bis-MA, Bis-PMA), le TEGDMA ou EGDMA et/ou les polyuréthanes (UDMA, di-UDMA).

2.1.2.1.1.1.1. Le Bis-GMA

En 1940, Pierre Castan, de la firme TreyTM, obtient le brevet pour le procédé de préparation d'une résine durcissable à base d'épichlorhydrine et de bisphénol A (cf. figure 5). Parallèlement, aux États Unis, Grenn-Lee met au point une formulation analogue à la résine époxy, destinée à la prothèse dentaire. Ses résines époxy sont basées sur les facultés exceptionnelles de réactivité du groupe époxy. Ce dernier réagit par ouverture du cycle et addition avec des produits contenant un atome d'hydrogène mobile :

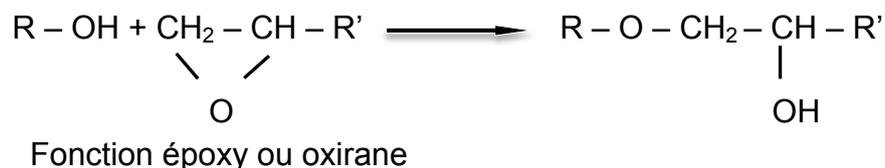
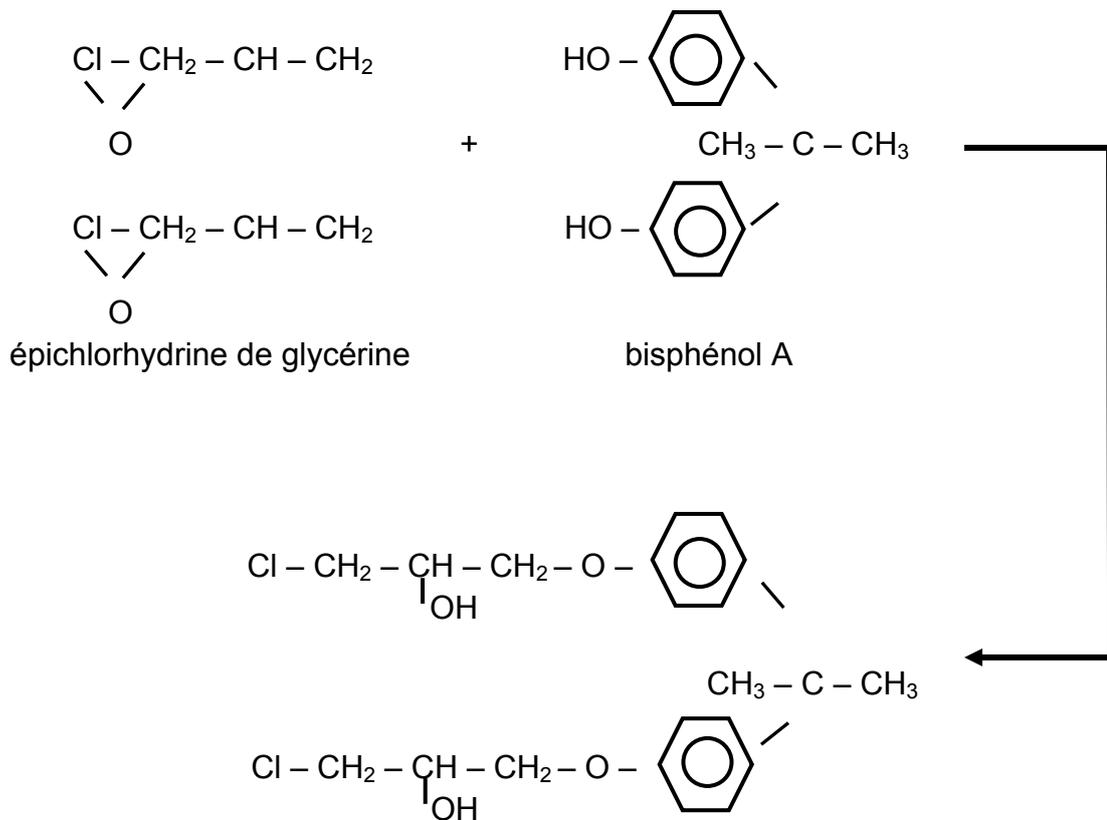


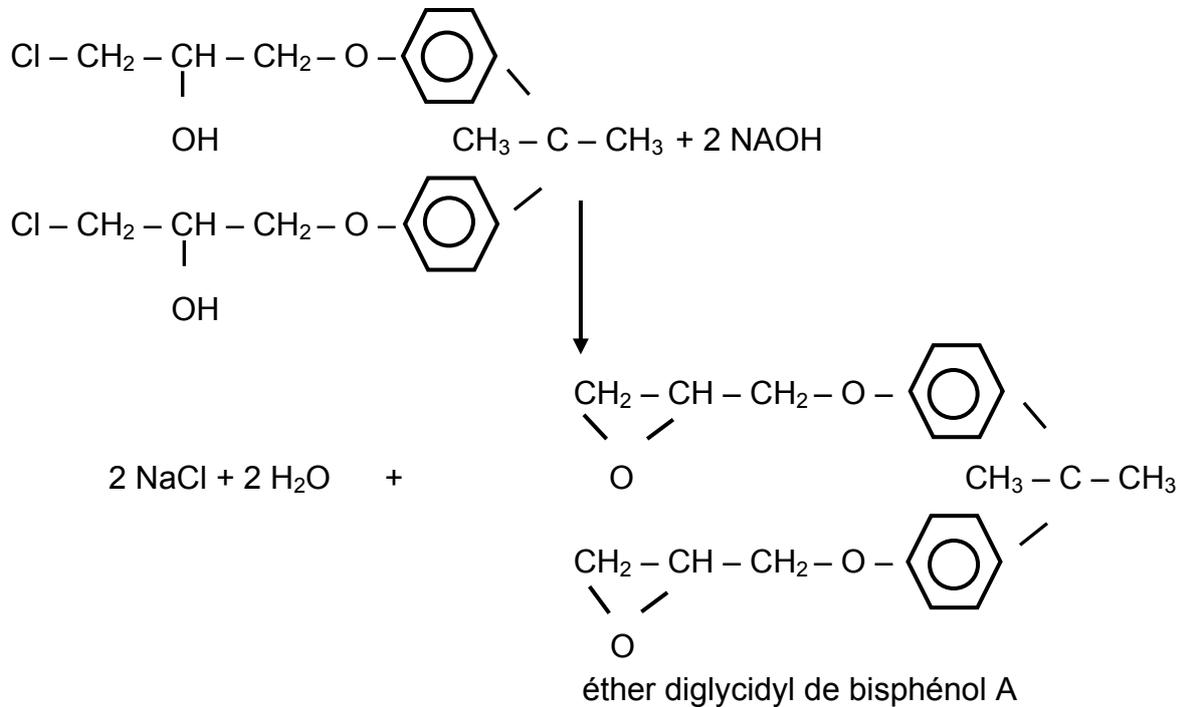
Figure 5 : fabrication de la résine époxy



Le produit de la réaction d'addition est caractérisé par la perte de la fonction époxy.

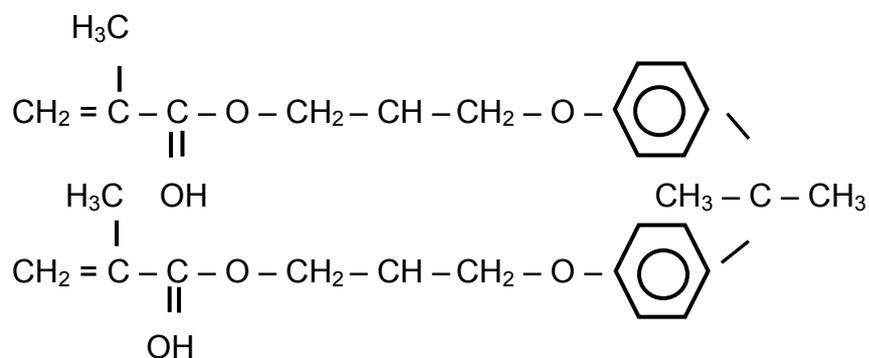
Dans un second temps, la réaction de condensation en milieu basique, donnera en présence de lessive de soude un nouveau composé possédant alors 2 fonctions époxy en bout de chaîne. L'ouverture de ces fonctions époxy, permettra alors la polymérisation. L'absence de toute autre fonction libre au niveau de cette molécule explique son inertie chimique et sa faible toxicité. Cette résine, la résine de Lee (cf. figure 6), possède un poids moléculaire plus élevé que la résine de Bowen, permettant de limiter les phénomènes de rétraction de prise et de réduire sa toxicité.

Figure 6 : résine de Lee



Par analogie aux travaux de Castan, Bowen en 1956, mit au point une nouvelle matrice organique à partir de ces résines époxy sur lesquelles il fit réagir de l'acide méthacrylique : naquit dès lors, la résine de Bowen ou résine Bis-GMA (cf. figure 7)

Figure 7 : résine de Bowen



Ce Bis-GMA (Bisphénol A glycidyl dimétacrylate ou 2,2-bis-(4-(2-hydroxy-3-métacryloxypropoxy)phényl)propane) comporte sur chaque chaînes métacryliques :

- une double liaison (fonction méthacrylique en fin de chaîne au niveau de laquelle s'effectuera la polymérisation par ouverture),
- une fonction éther-oxyde,
- une fonction cétone,
- une fonction alcool secondaire.

Ces trois dernières fonctions confèrent au matériau ses propriétés physico-chimiques et biologiques. Le noyau aromatique quant à lui, confère rigidité et résistance à la résine et les groupes OH lui confèrent ses propriétés adhésives ainsi que sa viscosité.

Les deux doubles liaisons par molécule vont permettre non seulement l'allongement de la chaîne dans les deux sens, mais surtout la possibilité de former un polymère ramifié et réticulé (*cross-linkage*). Ce monomère ayant un poids moléculaire relativement élevé (512g/mol) par rapport au méthacrylate de méthyle (100g/mol) sera généralement appelé « oligomère ». La rétraction de polymérisation du Bis-GMA est de 3 à 5% alors que la rétraction du méthacrylate de méthyl est de l'ordre de 21%. Ceci s'explique par le fait que le nombre de molécules d'oligomère par unité de volume est inversement proportionnel au poids moléculaire. Ainsi, plus le poids moléculaire de l'oligomère est élevé et plus le nombre de molécules pour un volume de matériau donné sera faible. Ceci entraînant donc un nombre de liaisons interatomiques beaucoup plus faible que pour le méthacrylate de méthyl et donc, une rétraction de polymérisation moindre. Cependant, ce haut poids moléculaire entraîne un inconvénient majeur car il augmente de façon significative la viscosité du matériau et entraîne une faible diffusion transdentinaire.

Les études réalisées par la suite, ont mis en évidence le caractère relativement hydrophyle du Bis-GMA. Les chercheurs, afin d'améliorer cet oligomère ont mis au point des dérivés du Bis-GMA au caractère plus hydrophobe comme par exemple ; le Bis-EMA (Ethoxylated bisphénol-A dimétacrylate ou 2,2-bis-(4-(2-méthacryloxyethoxy)phényl)propane) ; le Bis-MA (2,2-bis-(4-(méthacryloxy)phényl)propane) et le Bis-PMA (2,2-bis-(4-(3-méthacryloxypropane)phényl)propane) utilisés par certains laboratoires dans le but de réduire l'absorption d'eau et la sensibilité à l'humidité et donc, de limiter la percolation marginale et de préserver les propriétés mécaniques du matériau à long terme. De plus, leur faible poids moléculaire leur permet de jouer le rôle de diluants, nécessaire à l'utilisation du Bis-GMA car inutilisable seul, tant il est visqueux.

2.1.2.1.1.1.1.1. Caractéristiques du Bis-GMA

- Poids moléculaire élevé : 512g/mol
- Faible contraction de prise
- Faible diffusion transdentinaire
- Absorption hydrique élevée (cette absorption hydrique est liée aux deux

groupements hydroxyles (OH))

- Expansion volumique en milieu hydrique non négligeable, de l'ordre de 2%
- Coefficient d'expansion thermique : 26 à 39 ppm/°C
- Module d'élasticité : 12 à 16 GPa
- Résistance à la flexion : 77 MPa
- Résistance à la compression : 497 MPa
- Dureté Vickers : 40 à 65 Kg/mm²
- Viscosité : 629 Pa/s à 25°C (lié à sa masse moléculaire et ainsi qu'aux atomes d'hydrogènes des groupes hydroxyles)
- Coût : relativement onéreux

2.1.2.1.1.2. Le diuréthane

Le diuréthanes ou uréthane di-méthacrylate est un second type de résine di-méthacrylique, surtout utilisé en Europe et commercialisé depuis 1974.

Sa synthèse s'effectue en deux temps :

✓ Réaction d'addition :

diisocyanate + 2 molécules de di-alcool \longrightarrow diol uréthane

✓ Réaction de condensation :

diol uréthane + 2 molécules acide méthacrylique \longrightarrow diméthacrylate d'uréthane (UDMA)

Son principal avantage est une plus faible viscosité, permettant l'incorporation d'un plus grand pourcentage de charges sans ajouter de diluant de faible poids moléculaire. Son principal défaut est une rétraction de prise plus élevée (5 à 9 %) que le Bis-GMA. Il aura comme avantages, une meilleure diffusion transdentinaire que le Bis-GMA, du fait d'un poids moléculaire plus faible (471g/mol), ainsi qu'une meilleure résistance à la dégradation hydrique, grâce à l'absence de liaison ester. Certains produits commerciaux contiennent de l'UDMA comme seul monomère tandis que d'autres le combinent au Bis-GMA.

2.1.2.1.1.2.1. Caractéristique des diuréthanes

- Poids moléculaire moins élevé que le Bis-GMA : 471 g/mol
- Contraction de prise plus importante que le Bis-GMA
- Meilleure diffusion transdentinaire
- Absorption hydrique inférieure
- Expansion volumique en milieu hydrique moindre
- Module d'élasticité : 4 GPa
- Résistance à la flexion : 85 MPa
- Viscosité moindre par rapport au Bis-GMA
- Couleur stable mais se colore plus facilement que le Bis-GMA
- Panel de couleurs plus limité

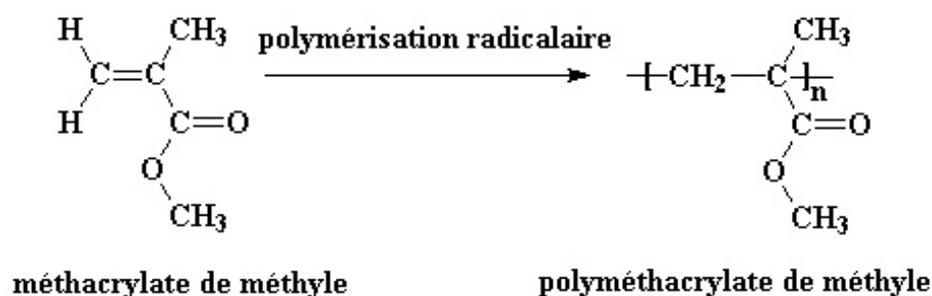
- Coût : relativement onéreux

2.1.2.1.1.1.3. Les diluants ou abaisseurs de viscosité

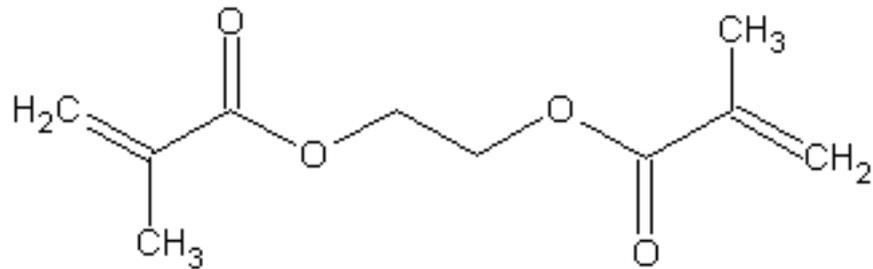
Du fait d'un poids moléculaire élevé, les monomères de Bis-GMA et de diuréthane diméthacrylate sont des liquides très visqueux. L'addition d'une grande quantité de charges provoquera la formation d'un matériau de consistance beaucoup trop épaisse pour un usage clinique. La mise en place du matériau et le foulage de ce dernier au sein de la cavité d'obturation seront très difficile voire impossible. Pour contrebalancer ce problème, des monomères de plus faible viscosité, appelés contrôleurs de viscosité ou diluants, sont ajoutés au matériau. Ces diluants sont représentés par :

- le méthacrylate de méthyle ou MMA : il se présente sous la forme d'un liquide incolore, volatil et d'odeur caractéristique, détectable dès 1ppm. Sa masse moléculaire est de 100,11 g.mol⁻¹. L'un de ses inconvénients majeurs, est sa toxicité, aussi bien pour le patient que pour le personnel soignant.
- Le polyméthacrylate de méthyle ou PMMA : correspond à un thermoplastique transparent, limpide est brillant (excellentes propriétés optiques). Il est issu de la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle (contraction en volume de 21%). Son nom commercial est le plexiglas. Il est hydrophobe est chimiquement très stable dans le temps, avec une bonne résistance aux fluides buccaux. Le PMMA n'est pas allergène mais ses adjuvants le sont (colorants, activateurs etc.)

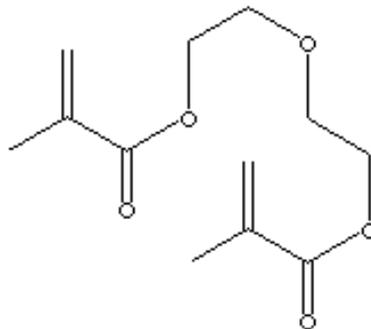
Figure 8 : polyméthacrylate de méthyle



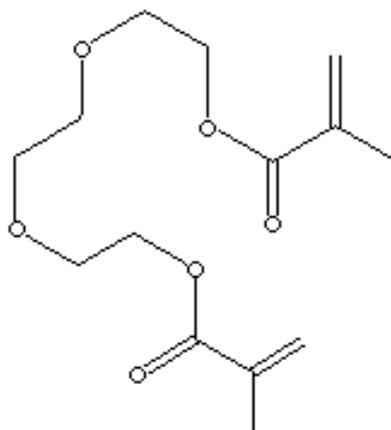
- l'éthylène glycol diméthacrylate ou EGDMA : possède une toxicité élevée avec une masse moléculaire de $198,2 \text{ g.mol}^{-1}$



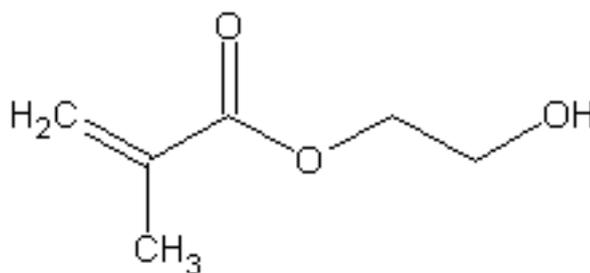
- le diéthylène glycol diméthacrylate ou DEGMA : masse moléculaire = 266 g.mol^{-1}



- le triéthylène glycol diméthacrylate ou TEGDMA : masse moléculaire = $286,3 \text{ g.mol}^{-1}$. Ce dernier est le plus utilisé par les fabricants. Il représente de 10 à 35% des composites macrochargés et de 30 à 50% des microchargés.



- Le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou HEMA : masse moléculaire = $130\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il est très réactif et fortement allergène (toxicité sur les macrophages) et possède un fort pouvoir adhésif. De part son caractère hydrophile, on l'utilise souvent en association avec d'autres diluants. On parlera alors de matrice résineuse tertiaire (mélange résine/diluant/co-diluant)



Ces différents composés sont également appelés résine de Fisher Masuhara (polyméthacrylate aliphatique). La particularité de ces résines, repose sur l'utilisation de co-monomères monofonctionnels de l'acide méthacrylique. Bien qu'ayant connu des débuts difficiles, avec l'utilisation du peroxyde de benzoyle comme initiateur de la réaction, Fisher et Masuhara continuèrent leurs recherches, pour trouver un initiateur moins sensible à l'eau et à l'oxygène. Très vite, ils le remplacèrent par le trybutyl borane (TBB), stable en présence d'eau et d'oxygène donc plus approprié au milieu buccal.

Ces différents diluants influencent les propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau. Ils augmentent la rétraction de prise et réduisent l'adaptation marginale des composites. Ils rendent la résine plus flexible et moins cassante mais réduisent sa résistance à l'abrasion. Outre l'incidence de ces diluants sur les propriétés physiques, mécaniques et chimiques du matériau, ceux-ci présentent également des inconvénients sur le plan de la biocompatibilité car potentiellement plus diffusibles au travers des tubulis dentinaires, du fait d'un poids moléculaire plus faible.

2.1.2.1.1.4. Les inhibiteurs de prise

Les inhibiteurs de prise, sont des éléments chimiques autorisant, pendant une période plus ou moins brève, la mise en place ainsi que l'adaptation du matériau au sein de la cavité (possibilité de travailler le matériau composite afin que ce dernier ait l'anatomie désirée). On parlera principalement de photo-inhibiteurs.

Pendant cette période, les radicaux libres sont consommés par réaction avec l'inhibiteur, ce qui empêche toutes réactions avec le monomère. Vont alors se former des produits non radicalaires ainsi que des radicaux trop stables pour amorcer la formation d'une chaîne polymérique. Pour être efficace, les inhibiteurs doivent avoir une vitesse de réaction assez grande pour pouvoir consommer tous les radicaux amorceurs au fur et à mesure qu'ils se forment. Une fois tous les inhibiteurs

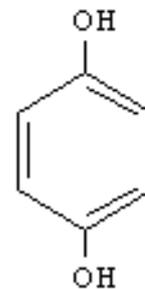
consommés, la réaction de polymérisation peut se dérouler à vitesse normale.

Lors d'une exposition à la lumière (exemple de la lumière du scialytique), les photons activent les photo-sensibilisateurs (éléments des résines composites). Ces photo-sensibilisateurs alors activés vont être consommés par les inhibiteurs (formation de liaisons irréversibles). Les inhibiteurs de prise jouent également un rôle dans la conservation des résines composites.

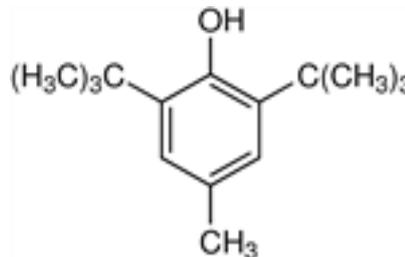
2.1.2.1.1.4.1. Les phénols

Les principaux inhibiteurs de polymérisation, appartiennent à la famille des phénols :

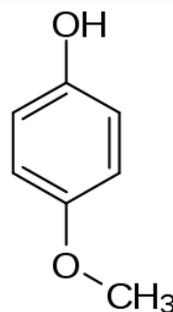
- l'hydroquinone :
(abandonné en raison des discolorations associées)



- le butyl-hydroxytoluène (BHT) :
(2,6-di-ter-butyl-4 méthylephénol)



- le 4-méthoxyphénol (MEHQ) :



Cette action inhibitrice des phénols, est une contre indication relative à l'utilisation de matériaux à base d'eugénol en tant qu'élément de temporisation, avant la mise en place d'une résine.

2.1.2.1.1.4.2. L'oxygène

L'oxygène présente dans l'air ambiant, joue le rôle d'un puissant inhibiteur de prise. Ainsi le contact de la résine avec l'oxygène environnant, va aboutir à la formation d'une couche d'inhibition, allant de 50 à 500 μ selon les photo-initiateurs

utilisés. Il va donc persister une couche d'oligomère à la surface des polymères. Cette couche superficielle d'inhibition, riche en doubles liaisons, rend possible l'application de matériaux en couches successives (sans altération des propriétés mécaniques de la résine). Ainsi il y aura formation de liaisons chimiques entre chaque incrément.

Cependant, lorsque la résine est appliquée en très fine couche, comme pour les adhésifs, l'inhibition peut alors empêcher la polymérisation de l'ensemble de la couche, compromettant ainsi l'adhésion et donc les propriétés du matériau. De la même façon, la présence de bulles au sein du matériau aura un impact sur les propriétés mécaniques du matériau, qui seront altérées.

Après le dernier incrément, de manière à supprimer cette couche d'inhibition (qui aurait un impact mécanique superficiel mais surtout de biocompatibilité) il est recommandé d'effectuer une dernière photopolymérisation après dépôt d'un gel de glycérine sur toute la surface du matériau. Cette action aura pour but d'éliminer toute l'oxygène au contact de la restauration et donc de rendre la polymérisation plus complète.

On pourra également retrouver des retardateurs de prise ayant comme rôle, non pas d'inhiber la polymérisation mais, d'en ralentir la vitesse.

2.1.2.1.1.1.5. Les agents de polymérisation

La polymérisation des résines composites, requiert l'utilisation d'une base (ou amorceur ou initiateur) et d'un catalyseur (ou accélérateur ou activateur). La décomposition de la base par le catalyseur, va aboutir à la formation de radicaux libres, qui vont initier l'ouverture de la double liaison vinylique du monomère et permettre la formation du polymère (cf. chapitre relatif à la polymérisation).

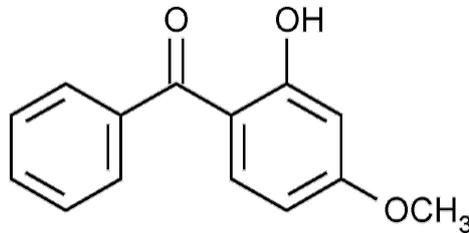
2.1.2.1.1.1.6. Les pigments et adjuvants

2.1.2.1.1.1.6.1. Les absorbeurs de radiations UV

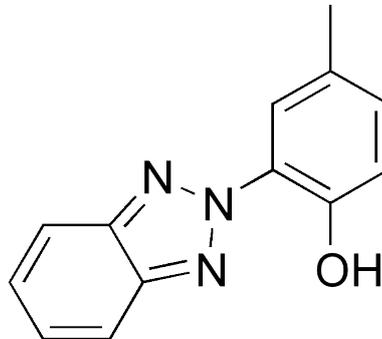
Ces derniers ne sont présents que dans les résines composites auto-polymérisables car ils gêneraient la polymérisation initiée par les photons. Ils ont pour but de diminuer les effets délétères de la lumière sur nos obturations (apparition de fissure, changement de teinte etc.). Ces phénomènes, s'expliquent par la dégradation oxydante du matériau qui aboutit, à plus ou moins long terme, à la section des chaînes macromoléculaires dont l'origine connue est l'association lumière/chaleur.

Quelques exemples de stabilisateur :

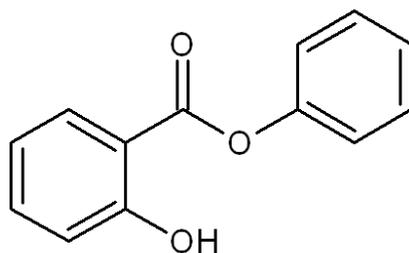
- le 2 hydroxy, 4 méthoxybenzophénone (oxybenzone)



- le 2 hydroxy-5 méthylphényl benzotriazole (drometrizole)



- le salicylate de phényle



2.1.2.1.1.1.6.2. Les pigments

Ce sont eux qui sont à l'origine de la couleur du composite. On les désire les plus stables possibles dans le temps, afin que la restauration garde sa couleur initiale le plus longtemps possible. Ce sont principalement des oxydes de métaux ainsi que des agents fluorescents.

2.1.2.1.2. La phase inorganique ou phase minérale ou phase discontinue

La seconde phase des résines composites est représentée par les charges minérales. La taille de ces particules varie entre 0,02 μ et 50 μ , leur pourcentage varie entre 35 et 90% en poids et environ 20 à 77% en volume (cf. tableau 5)

2.1.2.1.2.1. Propriétés des charges

- dureté élevée
- indice de réfraction proche des tissus dentaires minéralisés (1.54 à 1.57)
- conductivité thermique faible
- coefficient de dilatation thermique faible ($10 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
- radio-opacité modulable par addition de dioxyde de titane et d'oxyde d'aluminium

2.1.2.1.2.2. Rôles de charges

Elles se lient chimiquement et physiquement à la matrice, renforçant ainsi le matériau.

2.1.2.1.2.2.1. Effets de l'augmentation des charges

L'augmentation du pourcentage de charge au sein du matériau, aura comme conséquence, une diminution de la proportion de résine, reconnue comme étant le maillon faible du matériau. Ainsi, les propriétés mécaniques seront grandement améliorées, en particulier si le taux de charges excède 55% en volume. Les charges vont renforcer la matrice résineuse et conférer au matériau, une augmentation de la résistance à la fracture et à l'usure, du module d'élasticité et de la dureté. La diminution de la fraction organique améliore la stabilité dimensionnelle, par diminution du retrait de prise, un coefficient d'expansion thermique plus proche de celui de la dentine ($11 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), une absorption d'eau réduite et une meilleure résistance à la déformation. Cliniquement, la variation du taux de charges permettra de contrôler la viscosité et de faciliter la manipulation des composites, selon les indications. Les charges, par l'intermédiaire de strontium, de baryum et d'autres métaux lourds, confèrent au matériau, une radio-opacité permettant entre autre de détecter plus aisément les caries secondaires.

2.1.2.1.2.2.2. Effets de la diminution de la taille des charges

La diminution de la taille des charges améliore encore davantage les propriétés esthétiques et mécaniques des composites. En effet, l'incorporation de charges de faible dimension au sein du matériau confère un avantage esthétique important, cela permettra un brillantage de la surface ainsi qu'une fixation moindre des colorants

exogènes. La résistance à l'usure est également améliorée, du fait d'un matériau plus compact et plus solide. De plus, le matériau étant moins rugueux, on aura une préservation des dents antagonistes. Cependant, l'incorporation de microcharges est, cliniquement, rapidement limitée par l'obtention d'une pâte visqueuse inutilisable.

Tableau 3 : résumé de l'influence des charges sur les propriétés du matériau polymérisé

Influence des charges au sein du matériau composite	
<p>Augmentation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • des propriétés mécaniques (résistance à la compression, la traction, la flexion) • de la radio-opacité • de l'opacité (absorption de la lumière) • de la résistance à l'usure (particules de très faibles dimensions et plus nombreuses) 	<p>Diminution :</p> <ul style="list-style-type: none"> • du retrait de polymérisation • du coefficient de dilatation thermique • de l'absorption hydrique • de la solubilité hydrique • de la rugosité de surface

2.1.2.1.2.3. Nature des charges

On distingue classiquement des charges traditionnelles ou macrocharges (initialement 10 à 100 μ) composées de grosses particules de verre ou de quartz, et des microcharges (0,04 μ) constituées de silice (SiO₂). Au fur et à mesure du développement des techniques permettant de mieux fragmenter les macrocharges, celles-ci se sont rapprochées de la taille des microcharges et ont été appelées, midi- (1-10 μ) et mini- (0,1-1 μ) particules (cf. tableau 4). La classe de matériaux hybrides à miniparticules est plus généralement appelée microhybrides ce qui peut prêter à confusion avec les microchargés, composés uniquement de microcharges de SiO₂. Actuellement, la plupart des composites retrouvés sur le marché, sont basés sur la nanotechnologie et contiennent entre autres, des nanoparticules de 2 à 70nm. Les charges « traditionnelles » sont préparées par broyage du quartz ou de verres permettant d'obtenir des particules entre 0,1 et 100 μ , quant aux microcharges, elles sont obtenues par pyrolyse ou par précipitation. Les nanocharges, pour leur synthèse, impliquent la mise en œuvre des méthodes complexes dont le procédé sol-gel, nécessite l'incorporation d'un maximum de charges dans la résine, compatible avec une viscosité adéquate cliniquement et une distribution optimale des tailles des particules. L'utilisation de charges de même diamètre ne permet pas une occupation maximale des espaces. En choisissant plusieurs granulométries, les vides laissés par les particules les plus grosses peuvent être comblés grâce à des particules plus petites (cf. figure 9). Les charges ont une dureté élevée et doivent avoir un indice de réfraction proche de celui des matrices résineuses utilisées

habituellement (1,55 pour le Bis-GMA et 1,46 pour le TEGDMA) afin d'obtenir une translucidité similaire à celle de la dent. La plupart des verres et le quartz ont un indice de réfraction proche de 1,5. L'opacité est contrôlée par addition de dioxyde de titane (TiO₂) et d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃).

Tableau 4 : les différents types charges

Catégorie	Taille des charges
Mégacharges	0.5 à 2mm
Macrocharges	10 à 100µ
Midicharges	1 à 10µ
Minicharges	0.1 à 1µ
Microcharges	0.01 à 0.1µ
Nanocharges	0.002 à 0.07µ

2.1.2.1.2.3.1. Les charges minérales

La silice pure se présente sous différentes formes cristallines (telles que la cristobalite, la tridymite et le quartz), et sous forme non cristalline (le verre). Les formes cristallines sont plus dures et plus résistantes mais posent des problèmes de finition et de polissage, c'est pourquoi la plupart des composites actuels sont composés de verre de silicate.

Le quartz, très utilisé depuis les années 70, pour sa part, est deux fois plus dur et moins sensible à l'érosion que la plupart des verres (usure des dents antagonistes) et la finition des composites à base de quartz est plus difficile à réaliser (sa structure cristalline impose une géométrie des particules avec des arêtes agressives). Ce dernier est chimiquement très stable et possède un indice de réfraction ainsi qu'un coefficient de dilatation thermique élevés. De plus, il est scientifiquement prouvé que les silanes se lient beaucoup mieux aux charges de quartz qu'aux charges en verre, ce qui expliquerait probablement l'origine de la grande stabilité de teinte des composites chargés en quartz. Toutefois, une des limitations majeures des charges en quartz est leur radioclarité, poussant ainsi les laboratoires à utiliser, au détriment du quartz, des charges constituées de verre de métaux lourds radio-opaques.

Les principaux verres de métaux lourds sont :

- silicate de verre de baryum ou de strontium,
- verre de dioxyde de zirconium,
- yttrium ou ytterbium trifluorés (YbF₃).

Les techniques de fabrication actuelles ne sont plus basées uniquement sur la mouture mais sur l'abrasion par air et sur l'interaction ultrasonique combinée ou non à l'érosion.

2.1.2.1.2.3.2. Les charges organiques

Elles sont constituées de résine matricielle polymérisée et concassée en particules de dimensions variables, offrant comme caractéristiques :

- de diminuer le retrait de polymérisation et le coefficient de dilatation thermique,
- d'augmenter la dureté du composite,
- d'améliorer les propriétés optiques.

Actuellement, on trouve des charges « organiques » à base de céramique organiquement modifiée, que sont les OrMoCers. Ces derniers, sont des macromonomères composés d'un noyau de silice inorganique greffés de groupements multifonctionnels de méthacrylate (Admira® Voco™, Ceram'X® Dentsply™). On trouve également des charges organo-organiques (TriMéthylolPropaneTriméthacrylate-TMPT, Metafil CX® SunMedical™).

2.1.2.1.2.3.3. Les charges organo-minérales

Les charges organo-minérales, sont pourvues d'un noyau minéral (silice vitreuse ou aérosil) couplé avec une matrice résineuse, venant enrober le noyau.

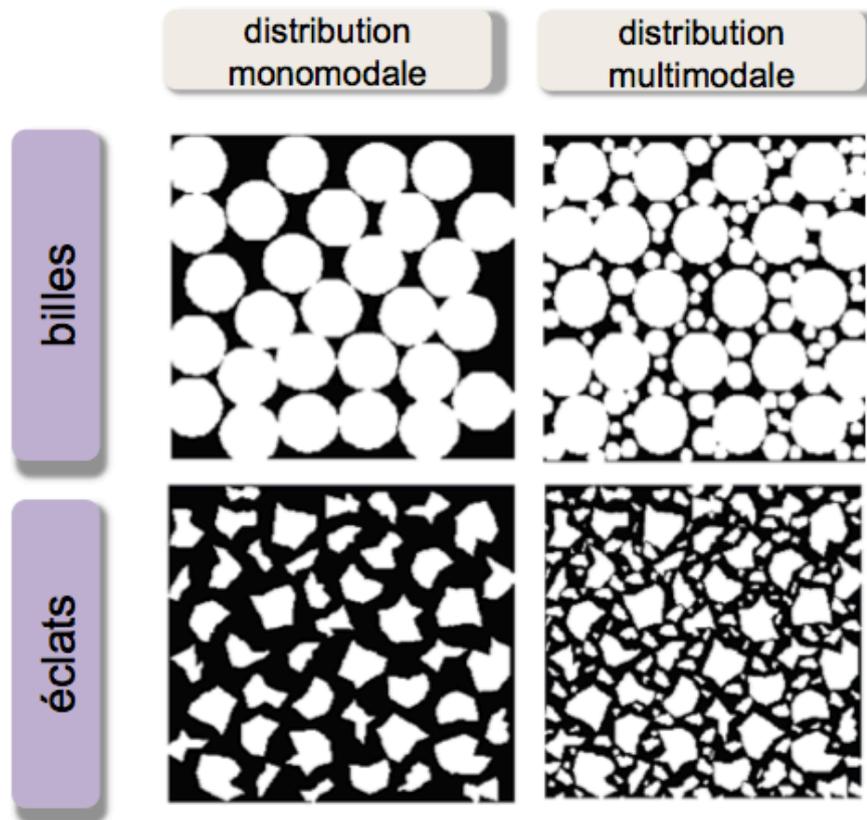
Cette structure ainsi formée (noyau/matrice), confère au matériau une liaison efficace avec la matrice ainsi qu'une réticulation optimale de la matrice résineuse. Ces dernières ne pouvant être mises à nu, elles confèrent au matériau, une meilleure résistance à l'abrasion. Etant donné l'absence de radio-opacité, des métaux lourds (étain, titane, baryum, strontium, zirconium) sont incorporés aux charges, en vue d'obtenir une image radio-opaque plus adaptée au contrôle radiographique de l'obturation (adaptation, reprise de carie, etc.)

Les microcharges (0.04µm) de SiO₂ sont utilisées exclusivement sous cette forme.

Les macro-, midi- et minicharges sont représentées par de « grosses » particules de verres ou de quartz.

Les charges des composites microchargés actuels sont représentées par la silice (SiO₂), qui constitue la charge unique des composites microfins ou « à microparticules ». Cette dernière est également ajoutée aux composites mini-, midi- ou macrochargés pour former les composites hybrides. Cependant les charges de SiO₂ n'étant pas radio-opaques, il est nécessaire d'y ajouter des opacifiants.

Figure 9 : illustration de la distribution des charges (d'après Meyer JM, 2009)



2.1.2.1.2.4. Morphologie des charges

Selon le mécanisme de préparation, les charges auront une architecture différente. La structure ainsi obtenue, influencera les différentes caractéristiques précédemment mentionnées (polissage, rugosité ...)

Ainsi, pour les composites microhybrides, les différentes formes relevées, sont :

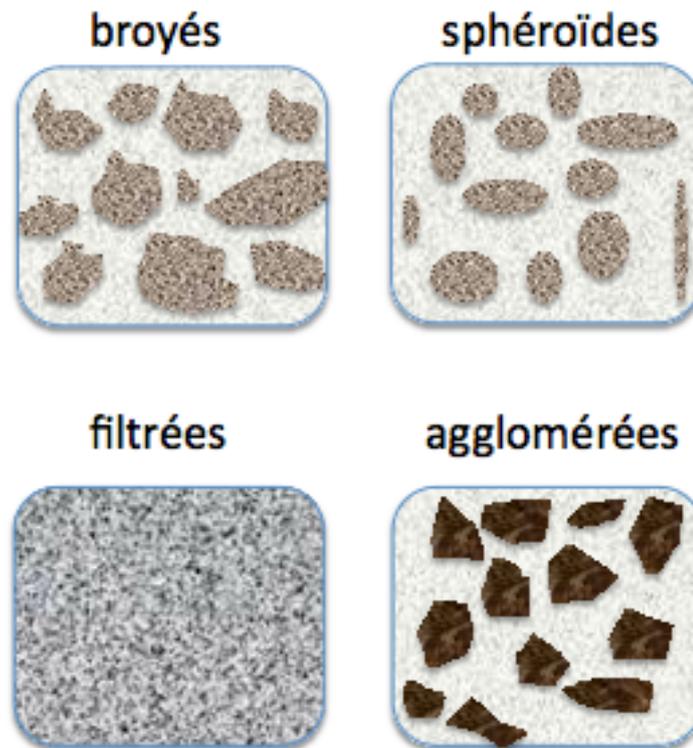
- anguleuses,
- arrondies,
- sphériques.

Pour les composites microchargés hétérogènes, les formes sont plus complexes,

On retrouvera des charges (cf. figure 10) :

- broyées
- sphéroïdes
- frittées
- agglomérées

Figure 10 : structure des charges

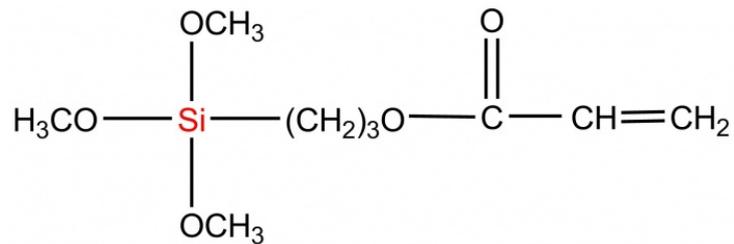


La forme la plus fréquemment utilisée est anguleuse, avec une surface rugueuse. Cependant, avec l'amélioration des techniques de broyage des particules, les charges sont de plus en plus sphériques ou arrondies avec un faible diamètre. Cette amélioration, permet entre autre d'augmenter le taux de charges en volume et de réduire les contraintes internes par rapports aux particules irrégulières

2.1.2.1.3. Les agents de couplage

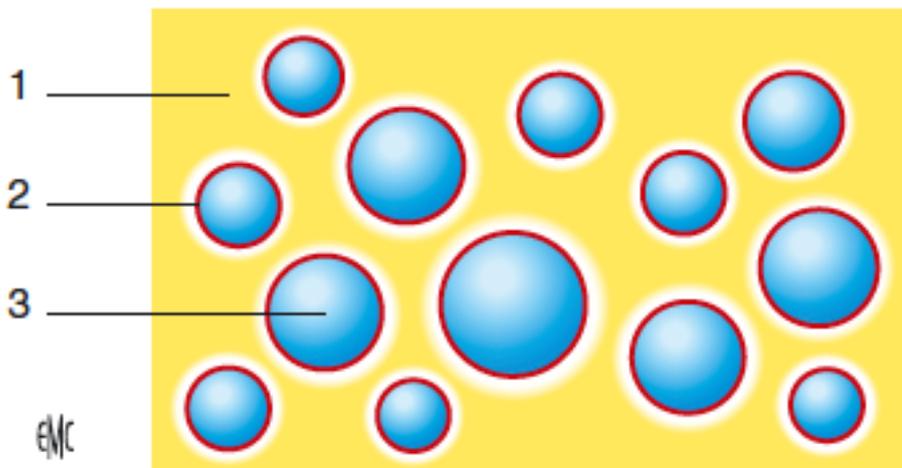
L'agent de couplage est nécessaire à la liaison des deux phases (organique et minérale). En effet, la mise en commun des deux phases n'est pas suffisante à la création d'une liaison chimique entre ces derniers. On parlera alors de couplage entre les constituants, initié par la création d'une liaison chimique, procédé appelé « ensimage ». Ce procédé, consiste à rendre les particules (charges) organophiles à l'aide de silane (silanisation) de sorte qu'elles se lient à la matrice (cf. figure 11). Sa présence est indispensable, car en son absence, les charges se comporteraient comme des défauts ou des concentrateurs de contraintes, entraînant une absence de transfert des contraintes dans l'ensemble du matériau, ce qui diminuerait fortement les propriétés de ce dernier. En plus d'augmenter les propriétés mécaniques des composites, la silanisation permet de réduire la perte de particule due à la pénétration d'eau entre la résine et les charges. En 2002, Lim et coll., ont démontrés que la résistance à l'usure d'un composite diminuait proportionnellement à la diminution du pourcentage de charge silanisées.

- 3-acryloxypropyltrimethoxysilane



L'agent utilisé influe sur la qualité de la liaison, ainsi Mohsen et coll., en 1995 ont mis en évidence une différence de cohésion du système matrice charges significative, entre les composites silanisés par methacryloxypropyl-triméthoxy-silane et les composites silanisés par acryloxypropyl-triméthoxy-silane.

Figure 11 : représentation schématique d'une résine composite standard (Leprince J et coll., 2010)



1 : matrice organique ; 2 : silane ; 3 : charge

2.1.2.2. Classification et évolution des résines composites

Dans la littérature, on relève plusieurs classifications :

- selon le mode de polymérisation, photopolymérisable, chémozpolymérisable et dual (cf. chapitre sur la polymérisation),
- selon l'indication clinique, antérieur, postérieur et « universel », coronaire, corono-radriculaire,
- selon la viscosité, fluide, moyenne, « compactable »,

- selon les dimensions et la nature des charges.

Dans notre étude, nous utiliserons une classification plus globale, basée sur la dimension des charges, qui détermine de nombreuses propriétés du matériau. Cette classification tiendra également compte de la viscosité du matériau et de son indication clinique.

On retrouvera trois familles de composites : (cf. tableau 4 et 5 et figure 12, 13, 14 et 15)

- Les composites macrochargés
- Les composites microchargés (microchargés, microchargés renforcés)
- Les composites hybrides (hybrides, microhybrides, microhybrides nanochargés)

2.1.2.2.1. Les composites macrochargés ou conventionnels

Les composites macrochargés sont la première classe de composites, ils sont apparus dans les années 60 (familièrement appelés composites de première génération). A leurs débuts, ils étaient chémo-polymérisables et se présentaient sous forme de deux pâtes à mélanger. Comme pour toute réaction de prise par chémo-polylérisation, le mélange de la base (initiateur) avec le catalyseur (accélérateur) génère une réaction chimique, initiant la formation du polymère par création de radicaux libres.

On retrouve des macroparticules (quartz, verre, céramique) anguleuses, de même diamètre, dont la taille moyenne varie entre 30 et 40 μ m et qui représentent entre 60 et 80% en masse. Ces charges sont obtenues par concassage puis mélangées à des monomères de Bis-GMA. Cependant, les composites macrochargés ont vite été délaissés du fait d'une rugosité importante entraînant une agressivité pour les dents antagonistes et d'une usure rapide, au profit des composites microchargés.

Les composites macrochargés actuels, présentent des particules dont la taille moyenne a été réduite à 5 μ , avec une forme plus arrondie, permettant ainsi, d'avoir un rendu esthétique acceptable.

2.1.2.2.2. Les composites microchargés ou microfins

Afin d'améliorer l'état de surface et l'esthétique des composites, les fabricants ont commercialisé dans les années 70 des composites microchargés, contenant des microcharges de silice organique (SiO₂) de 0,04 μ m en moyenne (de 0,02 μ à 0,07 μ). Cependant, l'incorporation de microparticules dans le but d'augmenter les propriétés esthétiques du composite, entraînait une augmentation rapide de la viscosité, rendant le matériau impossible à manipuler. Les chercheurs ont alors eu l'idée d'incorporer des charges prépolymérisées (10 à 50 μ) contenant ces microcharges dans la matrice, permettant ainsi d'avoir un composite d'une viscosité acceptable. Toutefois, le faible taux de charges incorporées, implique des propriétés mécaniques faibles, orientant l'utilisation de ces matériaux pour les cavités de classe III et V de

Black.

Pour compenser ce déficit, les scientifiques ont mis au point des composites microchargés renforcés, permettant ainsi de concurrencer les microhybrides, puisque tout en ayant des microcharges, ils ont un taux de charges plus élevé.

2.1.2.2.2.1. Les composites microchargés homogènes

Ces composites sont constitués de microparticules isolées de silice (obtenues chimiquement à très haute température) et de résine. Chaque microparticule est silanisée. La grande quantité de charges présentent au sein du matériau, le rend inutilisable, tellement il est visqueux. Les charges sont de forme sphérique, homogène, d'un diamètre moyen de $0,04\mu$. Les scientifiques ont du trouver une alternative à ces matériaux, les microchargés hétérogènes sont alors apparus.

2.1.2.2.2.2. Les composites microchargés hétérogènes

De part leur procédé de fabrication, ces composites conservent une viscosité correcte (malgré un pourcentage de charges augmenté), les rendant facilement utilisables en clinique.

Deux types de procédures sont proposées :

- agglomération de microcharges ($0,04\mu\text{m}$) sous la forme d'amas.

Il s'agit de la sintérisation des microcharges, c'est à dire que les particules de SiO_2 sont chauffées à une température proche de leur point de fusion, de façon à ce qu'elles adhèrent légèrement entre elles.

- incorporation de microcharges dans la matrice dans des pourcentages élevés. Les micro-charges sont incorporées dans la matrice jusqu'à des valeurs de 70% en poids (environ le double d'un composite microchargé homogène utilisable en clinique). Le mélange résine/microcharge est polymérisé en étant porté à haute température (on parle de pré-polymère ou charge organique). Il est ensuite réfrigéré et réduit en copeaux de 1 à 100μ (taille moyenne de 30 à 65μ), sous forme de grains irréguliers ou sphériques. Ces charges organiques sont alors incorporées à la résine avec d'autres microcharges de SiO_2 . Cela permet une augmentation significative du pourcentage volumétrique des charges, passant de 30% pour les composites microfins homogènes à 55% pour les composites microfins hétérogènes

Malgré les progrès effectués au cours des dernières années sur les composites conventionnels (état de surface, rendu esthétique, polissage, ancrage à la matrice amélioré), ces composites conservent un coefficient de rétraction élevé, ainsi qu'une solubilité et une absorption hydrique multipliées par quatre par rapport aux composites macrochargés (Roth, 1992).

Bryants, en 2001, classait ces composites en trois sous groupes, en fonction de la structure des charges :

- composites à particules prépolymérisées à forme poliédrique,
- composites à particules prépolymérisées sphériques,
- composites à particules d'aérosils agglomérés.

2.1.2.2.3. Les composites hybrides

La plus grande famille, toutes viscosités confondues, est celle des composites hybrides. Ces matériaux sont commercialisés depuis les années 80 et contiennent un mélange de particules de différentes tailles et de différentes compositions qui a permis d'augmenter le pourcentage de charges et les propriétés des matériaux.

Les composites hybrides, sont formés de charges de silice colloïdale ($0,04\mu$) et de charges de verre dont la taille varie entre 1 et 30μ . Ces derniers sont classés selon la taille des charges qui les compose :

- Hybrides à midiparticules ou hybrides (1 à 10μ).

Cette catégorie comprend des midicharges de verre ($1-15\mu$) et des microcharges de SiO_2 . Les composites avec des charges de 5 à $10\mu\text{m}$ ont tendance à être abandonnés, remplacés par de plus petites charges (1 à 5μ).

- Hybrides à miniparticules ou microhybrides (moins de 1μ).

Les hybrides à miniparticules ou microhybrides sont composés de macrocharges, dont la taille moyenne est inférieure au micron (entre $0,4$ et $0,7\mu$) et des microcharges de SiO_2 ($0,04\mu\text{m}$) pouvant représenter jusqu'à 20% de la charge totale. L'agencement des microcharges permet un remplissage des espaces laissés libres par les macrocharges, accordant ainsi, un taux de charges pouvant atteindre 80% en masse. Les composites microhybrides, également appelés composites universels du fait d'une indication clinique étendue à tous types de restaurations directes et d'une déclinaison de teinte diversifiée (opaque, translucide etc.) sont l'évolution des composites hybrides. Leurs principales évolutions, concernent la diminution de la taille des charges (entre $0,1$ et 3μ pour les charges de verre) et l'augmentation de la résistance à l'usure, avec des charges plus arrondies et surtout d'une granulométrie précise, dans le but de substituer totalement à l'amalgame.

- Hybrides à miniparticules et nanocharges ou microhybrides nanochargés (inf. $0,4\mu\text{m}$)

Les microhybrides nanochargés, ont des propriétés mécaniques et physiques identiques aux composites hybrides et un potentiel esthétique ainsi qu'une aptitude au polissage identiques à ceux des microchargés. La "nanotechnologie" a permis l'incorporation de nouveaux composés, de fabriquer des charges de dimension inférieure aux longueurs d'ondes visibles et par conséquent d'améliorer l'esthétique, l'état de surface et la résistance à l'usure du matériau. Le pourcentage de charges a pu être augmenté (jusqu'à 90% en poids) sans accroître la viscosité, diminuant ainsi la rétraction de prise et d'une façon générale, cela a amélioré les propriétés physiques et mécaniques du matériau. De plus, la création de charges directement liées à la matrice permet de renforcer la cohésion entre les phases organique et inorganique.

La famille des microhybrides nanochargés, regroupe également les Ormocers®, commercialisés en 1998 (seuls deux matériaux bénéficient de cette appellation : Admira® et Admira Flow® VOCO™).

La taille des charges varie de 1 à 1,5µm et des nanoparticules y sont incorporées. L'utilisation de monomères organominéraux aurait comme intérêt la diminution du retrait de prise. De plus, certaines études leur accordent une plus faible toxicité et une plus faible absorption d'eau.

En 1996, les fabricants ont développé une viscosité fluide pour des indications cliniques spécifiques (substitut dentinaire, microcavités,...), permettant un étalement et une bonne adaptation aux parois dentaires. Toutefois, cette fluidité n'est pas sans conséquence. Généralement, l'obtention d'une telle viscosité est donnée par la diminution de la concentration en charges, aboutissant à un retrait de prise augmenté.

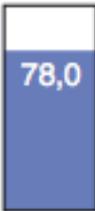
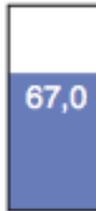
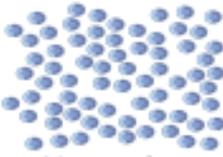
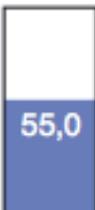
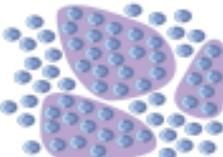
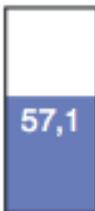
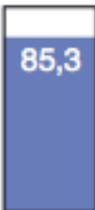
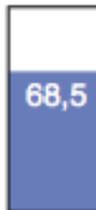
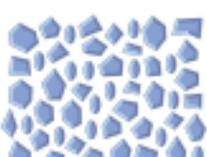
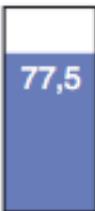
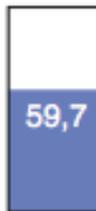
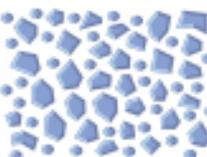
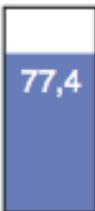
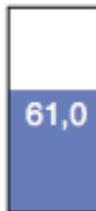
L'année suivante, les scientifiques développent les composites « packables » dits compactables, comme matériaux alternatifs à l'amalgame. Or, ces derniers ne peuvent pas être condensés et leur dénomination paraît inadaptée bien que largement acceptée. De plus, la rétraction de prise n'a pas disparu et de piètres résultats ont été enregistrés avec certains d'entre eux, au début de leur commercialisation. De tels matériaux, sont obtenus, soit par modification des charges (exemple : Solitaire®), soit par modification de la matrice avec l'utilisation de monomères de haut poids moléculaire (exemple : Filtek P60®). A l'inverse, les composites microhybrides fluides sont obtenus en diminuant le pourcentage de charge ou en utilisant des monomères de faible poids moléculaire.

La plupart des fabricants commercialisent un composite de chaque famille, au moins en ce qui concerne la viscosité et certains fabricants ont même plus d'un matériau dans une même famille de composite.

Tableau 5 : nature et pourcentage de charges en fonction du type de composite

Catégorie	Nature des charges et dimensions moyennes	Taux moyen des charges en poids	Taux moyen des charges en volume
Macrochargés	Verre quartz 1 à 50 μ	70 à 80%	60 à 70%
Microchargés hétérogènes	SiO ₂ 0.04 μ prépolymères 5 à 50 μ	35 à 70%	20 à 60%
Hybrides midi	Verre 1 à 10 μ SiO ₂ 0.04 μ	80 à 90%	65 à 77%
Hybrides mini et microhybrides	Verre 0.1 à 1 μ SiO ₂ 0.04 μ	75 à 80%	60 à 65%
Hybrides fluides	Verre 0.4 à 1 μ SiO ₂ 0.04 μ	45 à 60%	30 à 55%
Hybrides compactables	Verre 0.4 à 20 μ SiO ₂ 0.04 μ	65 à 81%	48 à 67%

Figure 12 : structure et pourcentage de charges (poids et volume) et distribution des charges des résines composites de viscosité standard (Leprince J et coll., 2010)

Famille	Pourcentage de charges		Distribution des charges
Macrochargés 	 78,0	 67,0	1 à 40 μm
Microchargés Homogènes 	 55,0	 35,0	0,04 μm
 Hétérogènes	 57,1	 44,5	0,04 μm 10 à 50 μm
Hybrides 	 85,3	 68,5	1 à 1,5 μm 10 à 15 μm
Microhybrides 	 77,5	 59,7	0,6 à 1 μm 0,04 μm
Microhybrides nanochargés 	 77,4	 61,0	< 0,4 μm 1 à 20 nm

EMC

Figure 13 : vision en microscopie électronique à balayage (MEB) de différentes tailles de charges (Meyer JM, 2009)

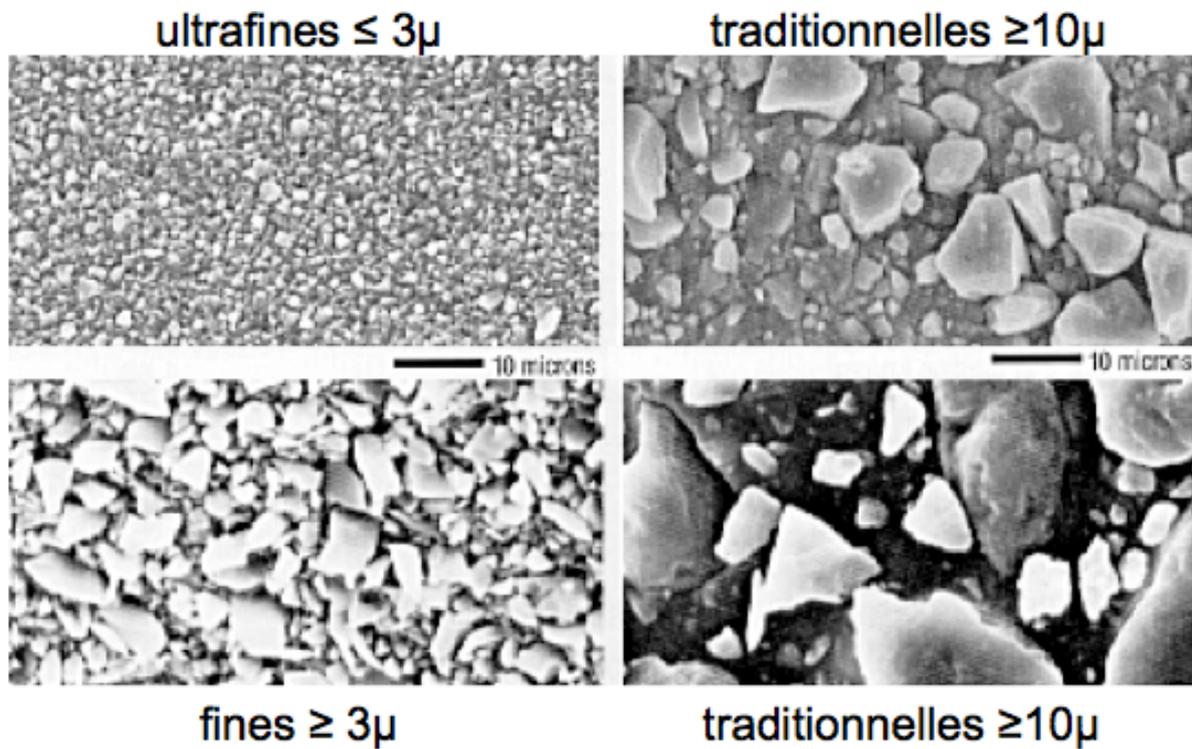


Figure 14 : classification des composites en fonction du type de charge

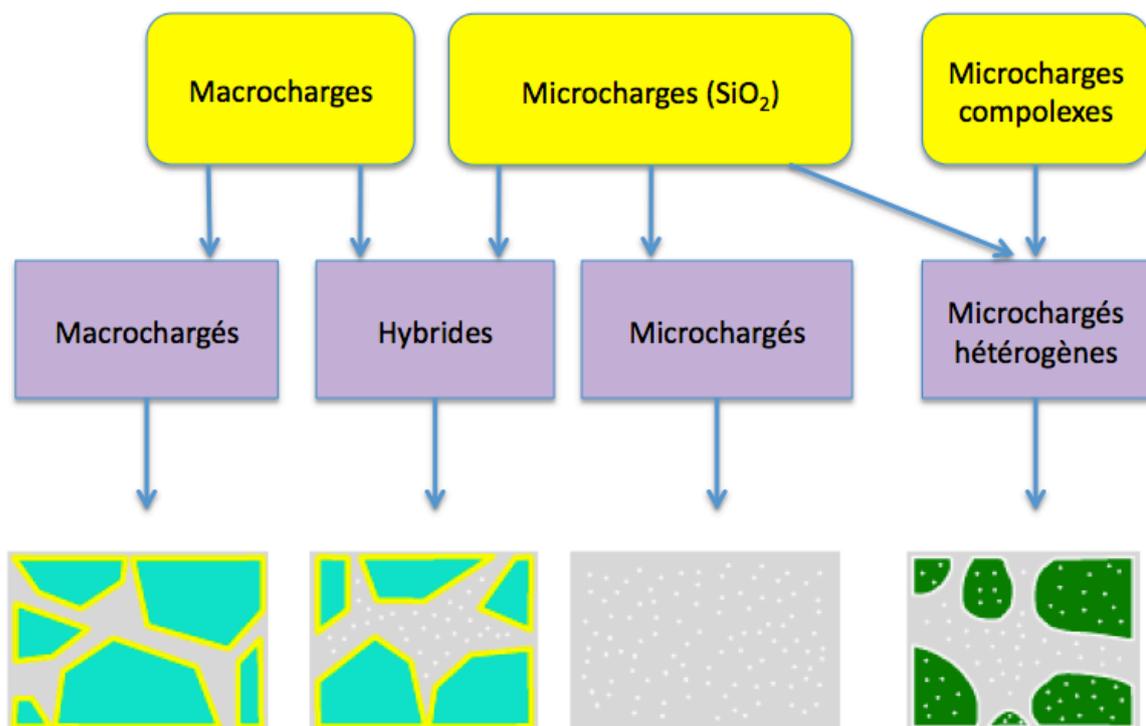
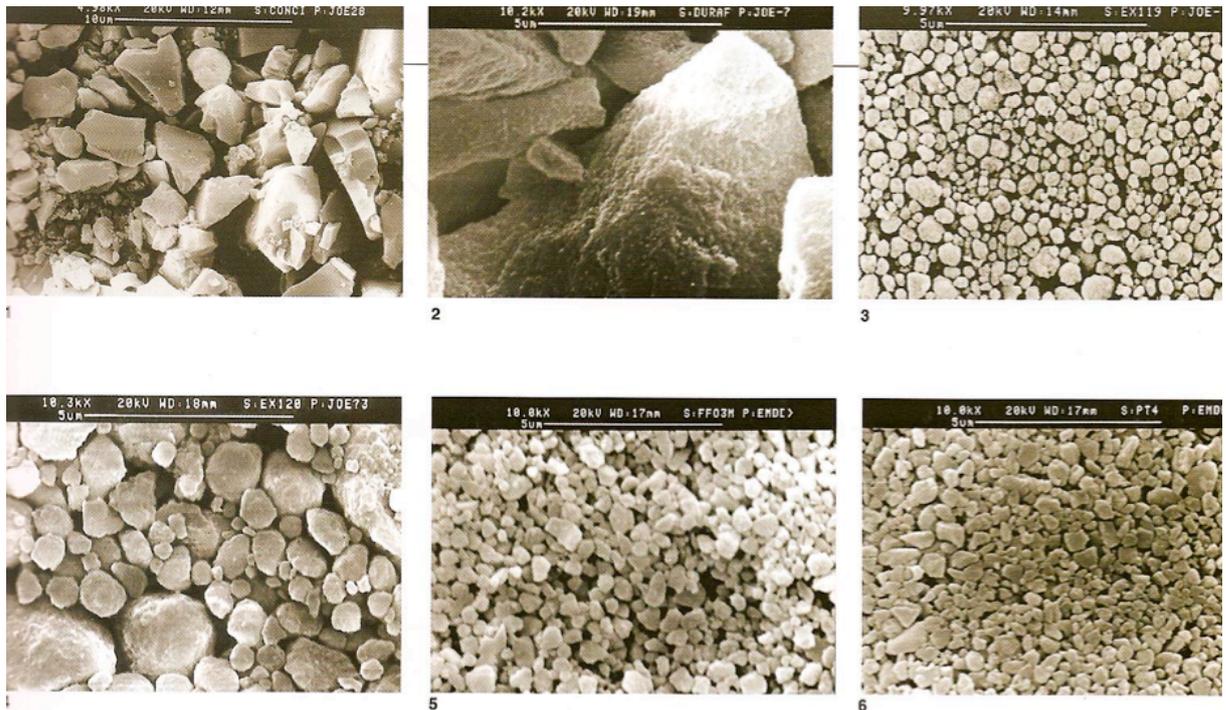


Figure 15 : vision en MEB de différentes structures de charges (Raskin A et coll., 2005)



- 1 : microcharges irrégulières de 1 à 40 μ , quartz
- 2 : microcharges irrégulières prépolymérisées, 20 μ , SiO₂
- 3 : charges sphériques, 0,01 à 3,5 μ , Zr/Si
- 4 : charges sphériques, 0,01 à 6 μ , Zr/Si
- 5 : charges sphériques, 0,01 à 3,5 μ , SiO₂, Ba, TMTP
- 6 : charges sphériques, 0,04 μ , SiO₂, Ba, Al-Si

2.2. Conclusion

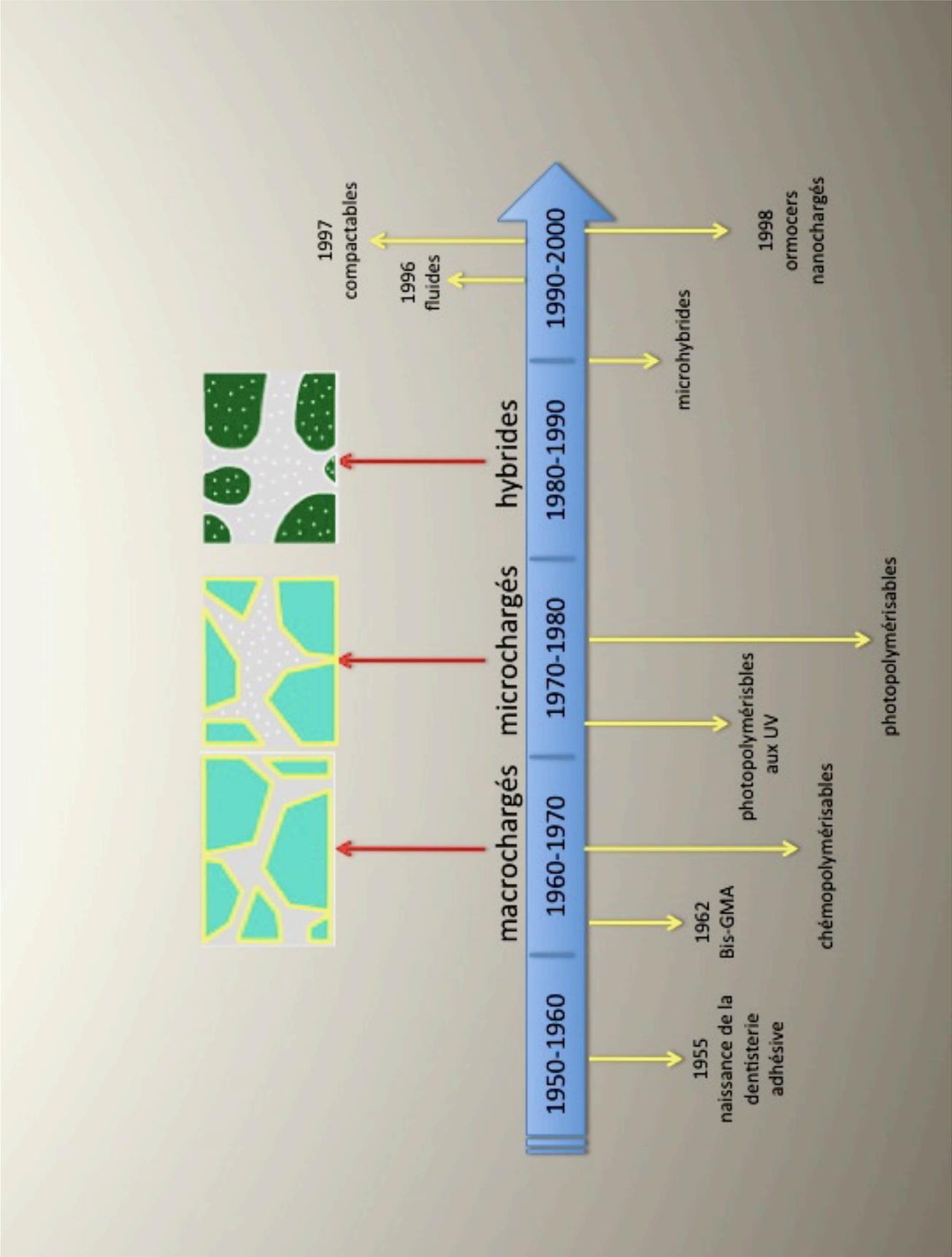
Depuis les années 50, les fabricants de résines composites n'ont cessé de faire évoluer leurs produits, tant au niveau matriciel qu'au niveau des charges. Avec pas moins de 150 composites différents sur le marché, le choix est grand et parfois même difficile.

L'évolution la plus marquante est sans nul doute celle des charges. Ces dernières ont subi de nombreuses évolutions, comme l'augmentation de leur pourcentage au sein du matériau, la diminution de leur taille et de leur dureté, ainsi que la modification de leur forme.

Les agents de couplage ont été grandement améliorés, renforçant ainsi les propriétés mécaniques et esthétiques des composites.

Aujourd'hui les fabricants cherchent de plus en plus à modifier les matrices, responsables du phénomène de rétraction. Les recherches de ces dernières années ont abouti à des matériaux encore peu connus mais avec un avenir potentiellement intéressant comme le Filtek Silorane® de chez 3M ESPE™.

Figure 16 : évolution des résines composites (d'après Raskin A et coll., 2005)



3. La polymérisation

3. La polymérisation

3.1. Introduction

La polymérisation désigne la réaction chimique, ou le procédé, permettant la synthèse de polymères à partir de molécules réactives qui peuvent être des monomères ou des prépolymères linéaires. En général, en présence de réactifs (catalyseurs) et sous l'action de la chaleur, la lumière et/ou de la pression, il se forme des chaînes macromoléculaires constituées de motifs de répétition identiques ou différents, liés de façon covalente. On obtient des polymères de masses molaires éventuellement élevées, ramifiés ou non, ou tridimensionnels.

Traditionnellement, on relève trois stades : A, B et C (cf. figure 17)

Au stade A, la résine de base et le durcisseur ne sont pas mélangés (ou mélangés, ils n'ont pas encore réagi), ils présentent une faible viscosité, une faible masse moléculaire moyenne et une solubilité totale. Stockés correctement ils n'évoluent pas ou peu.

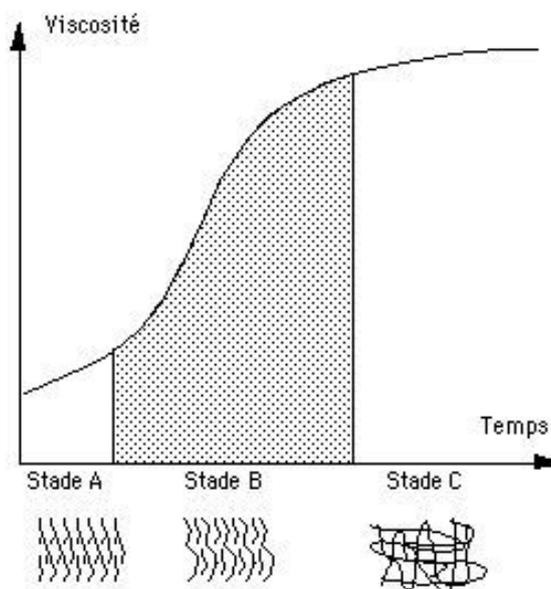
Au stade B, le système (résine + durcisseur) a subi un démarrage de polymérisation (prépolymérisation). Cet état correspond à l'état de gélification. Cet état n'est pas stable et évolue vers l'état C.

Le système, au stade B se caractérise par :

- une bonne aptitude au moulage (viscosité élevée mais matière encore fusible),
- une bonne aptitude à la confection et au drapage,
- une solubilité partielle (parfois encore totale),
- une masse moléculaire moyenne relativement élevée avec peu de monomères résiduels.

Au stade C, le polymère est réticulé. Il se caractérise par une insolubilité et une infusibilité.

Figure 17 : schématisation des différents stades en fonction de la viscosité



Il en résulte cependant un phénomène, au cœur de la polémique concernant les résines composites, celui de la rétraction de prise (cf. partie 4).

Dans ce chapitre, nous étudierons les agents de polymérisation ainsi que les mécanismes, relatifs à ce phénomène.

3.2. Réactions de polymérisation

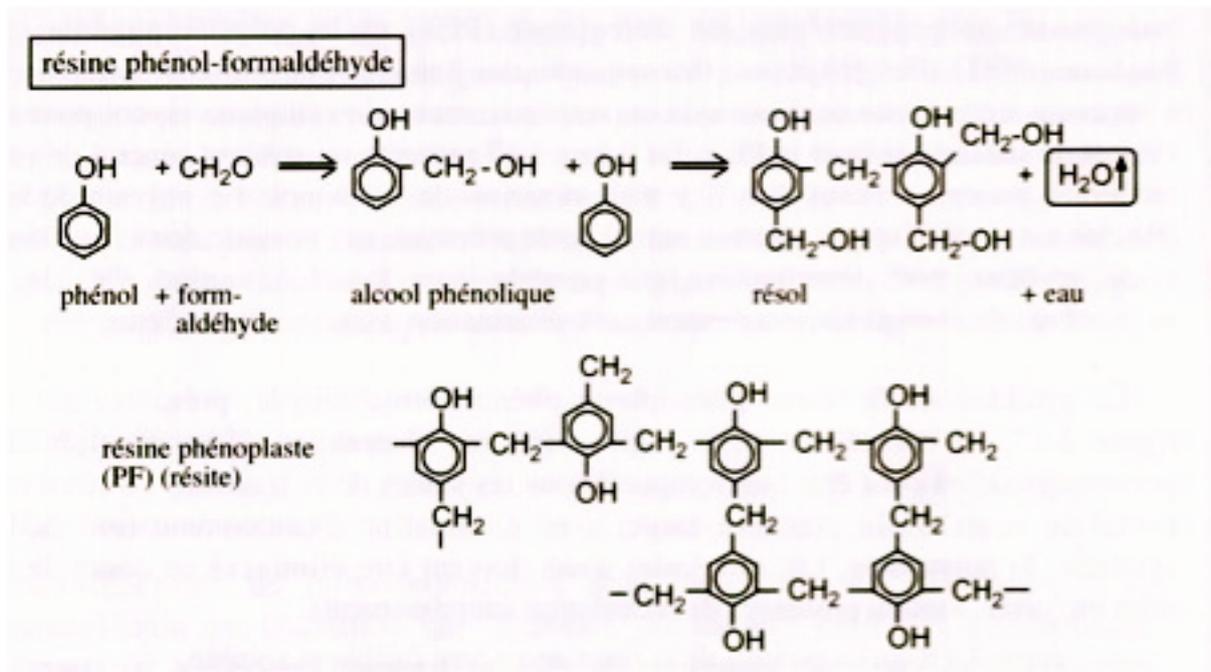
On distingue principalement deux types de réaction de polymérisation : la polymérisation en chaîne et la polymérisation par étape.

3.2.1. La polymérisation par étape

3.2.1.1. Par polycondensation

Contrairement aux autres modes de synthèse macromoléculaire qui procèdent par additions successives de molécules sur un centre actif (réaction de polymérisation en chaîne ou polyaddition), la polycondensation (*step growth polymerization*) est une réaction chimique entre molécules de bases, possédant des groupements fonctionnels différents. Cette réaction mène à l'élaboration de macromolécules nommées polycondensats. Il s'agit d'une réaction par étape dans laquelle la croissance des chaînes résulte de réactions de condensations successives entre les fonctions chimiques des monomères di ou polyfonctionnels. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules telles que l'eau (H₂O) ou l'alcool (-COOH), en fonction des monomères en présence (cf. figure 18) Dans cette voie de polymérisation, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par addition d'oligomères. Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures. Elle est endergonique, c'est à dire que la réaction nécessite un apport d'énergie, ici, la chaleur (on pourra stopper la réaction par suppression de la source de chaleur). L'utilisation de monomères bivalents permettra la croissance des molécules de façon linéaire (macromolécules thermoplastiques), alors que les monomères trivalents ou plus, permettront la création d'un réseau tridimensionnel avec de nombreuses ramifications et réticulations, exemple des élastomères (exemple de polycondensat : le PET, PolyÉthylèneTéréphtalate, utilisé comme contenant des liquides alimentaires)

Figure 18 : réaction de polymérisation par étape : polycondensation



3.2.2. Polymérisation en chaîne

Les réactions en chaîne font intervenir un nombre réduit de centres actifs mais ces derniers sont très réactifs. Il s'établit entre 1000 et 10000 réactions primaires pendant la durée de vie d'un radical (0,1 seconde). Ce type de polymérisation est assez différent de la polycondensation. La principale caractéristique de cette polymérisation en chaîne est qu'elle se déroule en trois phases. Ces dernières ne se déroulent pas les unes à la suite des autres dans le temps mais on assiste à un mélange des étapes.

- La première phase, est la phase d'amorçage :

Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère en centre actif (radical libre ou ion réactif). L'activation d'un monomère M se fait grâce à un amorceur A. Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :



M* est le monomère activé ou centre actif.

- La deuxième phase, est la phase de propagation :

Elle correspond à la propagation (croissance) du centre actif à d'autres monomères, grâce à l'ouverture de la double liaison. L'activité de ce monomère activé se propage ensuite à d'autres monomères.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



Si on met autant de A que de M, tous les monomères sont actifs dès le départ et il ne se passe plus rien car deux centres actifs ne réagissent pas entre eux. En polymérisation en chaîne, tout monomère activé doit réagir avec un monomère désactivé. Il est nécessaire d'avoir une toute petite quantité d'amorceur. Ainsi, la concentration en amorceur A est de l'ordre de 10^{-5} M alors que la concentration en monomère est de l'ordre de 0,5 M.

- La troisième phase, est la phase de terminaison :

L'arrêt de la croissance peut résulter, soit de la combinaison entre des chaînes en croissance (cas de la polymérisation radicalaire), soit de l'ajout d'agents de transfert (agents terminaux). Dans les deux cas, la fonction sera d'éliminer, de saturer les centres actifs des macromolécules en croissance, ainsi que de contrôler la longueur des chaînes.

La polymérisation en chaîne regroupe la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Cette dernière peut être anionique, cationique ou ionique coordinée.

3.2.2.1. Polymérisation radicalaire

C'est le type le plus important des polymérisations en chaîne. Le centre actif qui se propage est un radical avec une structure quasi plane. L'assemblage du maillon suivant se fait aléatoirement, par dessus ou par dessous. En général le polymère obtenu est donc atactique (répartition aléatoire des substituants R). Néanmoins en cas d'encombrement (et en travaillant à basse température), une tendance à la syndiotacticité (les substituants sont répartis alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne) peut apparaître par exemple pour le PMMA.

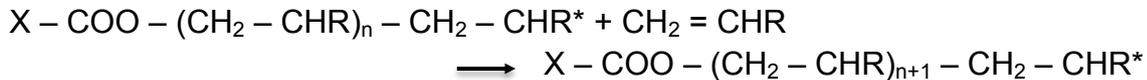
L'amorçage comprend deux réactions successives.

La première correspond à la génération de radicaux grâce à un amorceur.

Trois types d'amorceurs sont possibles :

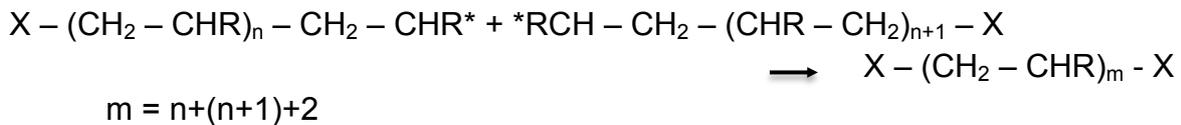
- les amorceurs thermiques, exemple : azobisisobutyronitrile (AIBN),
- les amorceurs photochimiques nécessitant des rayonnements lumineux, comme par exemple le benzile,
- les amorceurs redox (les radicaux résultent d'une réaction d'oxydo-réduction).

La seconde réaction, est une réaction d'addition (cf. figure 19). La propagation est la principale étape de la polymérisation radicalaire et c'est au cours de cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par addition successive d'unités monomériques, selon le mécanisme suivant :

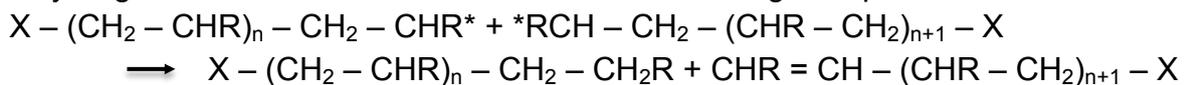


On relève deux types de réaction de terminaison.

Dans le premier cas, la réaction de recombinaison : deux macro-radicaux reforment une liaison covalente :



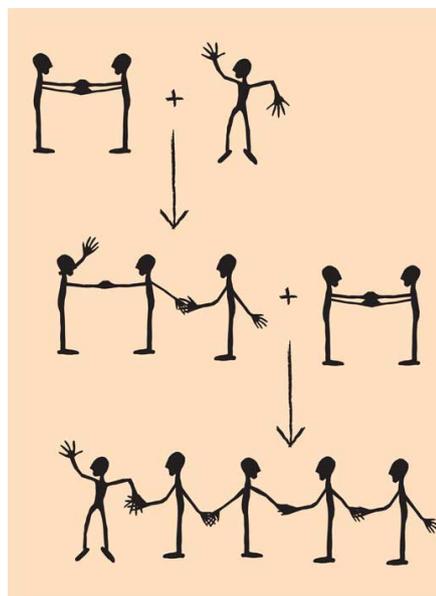
Dans le deuxième cas, il se produit une réaction de dismutation (terminaison unimoléculaire). Les deux macro-radicaux donnent lieu à une réaction de transfert d'hydrogène, suivie d'une recombinaison. Le résultat global peut s'écrire :



La proportion relative de ces deux modes de terminaison dépend essentiellement du type de monomère employé, de l'accessibilité des sites radicalaires c'est-à-dire de l'encombrement stérique des sites actifs.

C'est ce type de polymérisation qui est utilisé pour nos composites dentaires.

Figure 19 : principe de la polymérisation par ouverture de la double liaison (source : www.scienceinschool.org)



3.2.2.2. Polymérisation ionique

La polymérisation en chaîne par voie radicalaire ne permet pas un contrôle de linéarité des chaînes. C'est pourquoi on s'est tourné vers les polymérisations ioniques dès les années 1950. La première étape est toujours l'amorçage, mais avec désormais une rupture hétérolytique, d'où le nom de polymérisation ionique. Selon la polarité du milieu, l'amorceur peut donner naissance à une paire d'ions (cas d'un milieu de faible constante diélectrique) ou à des ions libres solvatés (milieu dissociant). Ensuite vient la propagation, bien plus rapide que pour le mode radicalaire (facteur 100). La croissance se fait par interaction du monomère avec l'ion libre ou la paire d'ions. La différence essentielle avec le mode radicalaire se situe au niveau de la terminaison. En effet les espèces ioniques actives ne réagissent pas entre elles. En l'absence d'échanges avec un solvant, les réactions de terminaison sont très lentes ou inexistantes en polymérisation ionique.

3.2.2.2.1. Polymérisation anionique

La polymérisation anionique est un type de polymérisation en chaîne dans lequel le centre actif est de nature anionique. Les monomères concernés sont ceux qui possèdent des groupements électro-attracteurs. L'amorçage s'effectue donc grâce à un ion et ce, par l'intermédiaire soit d'une base forte comme les hydroxydes, les alcoolates ou les amidures, soit directement par transfert d'électron, formant ainsi un polymère à deux extrémités actives (un dianion). Comme cité ci-dessus, l'étape de terminaison, n'est pas obligatoire dans ce type de réaction, rendant difficile le contrôle de la longueur des chaînes. Les deux extrémités possédant la même charge, il est nécessaire d'ajouter des solvants comme de l'eau, de l'alcool, des acides ou encore des amines pour espérer une terminaison.

3.2.2.2.2. Polymérisation cationique

Ce type de réaction, concerne les monomères possédants des groupements électro-donneurs. Il s'agit donc d'un centre actif de nature cationique (ions libres, liaison polarisée ou paire d'ions). L'amorçage est permis grâce à des solvants acides comme l'acide sulfurique ou triflique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, acide de Brønsted) et éventuellement en présence de coamorceurs (acide de Lewis) comme AlCl_3 ou TiCl_4 . La charge positive ainsi formée est propagée par assemblage successif de monomères en extrémité de chaîne.

3.3. Polymérisation radicalaire et technique de polymérisation

Comme nous l'avons expliqué, la réaction de polymérisation utilisée pour les composites en dentisterie, est radicalaire en chaîne. Cependant, on peut classer ces composites selon leur mode de polymérisation :

- les composites photopolymérisables,

- les composites chémopolymérisables,
- les composites duals.

3.3.1. Les composites chémopolymérisables

Ce sont les composites dont la formation du polymère est engendrée par une réaction chimique (chémo-). Ils sont conditionnés sous forme de deux pâtes (ou liquide / pâte).

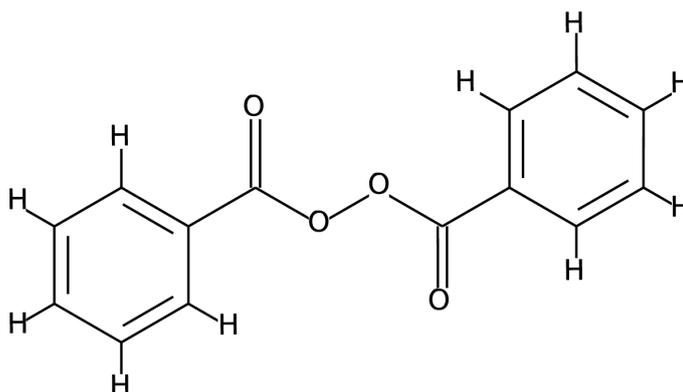
3.3.1.1. Les agents de la chémpolylérisation

3.3.1.1.1. Les initiateurs ou amorceurs chimiques

Les amorceurs de la chémopolymérisation sont principalement représentés par les peroxydes. Le peroxyde de benzoyle est un initiateur classique qui peut être, sous l'action de la chaleur ou de certains produits chimiques (activateurs, accélérateurs, catalyseurs), transformé en radical libre. Le stockage de ce genre de matériaux est des plus important, car le peroxyde de benzoyle est soumis à une décomposition lente et progressive, entraînant un allongement du temps de prise par diminution de sa concentration au sein du matériau. Ce type de résine devra être conservée au frais, à l'abri de la lumière et en dehors de toute contamination, de façon à diminuer au maximum la consommation des initiateurs.

Ce dernier, le peroxyde de benzoyle, joue un rôle défavorable sur la stabilité de la teinte des composites.

Figure 20 : molécule de peroxyde de benzoyle

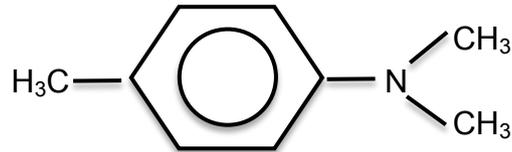


D'autres composés sont utilisés, comme le peroxyde de cumène ou encore le tributylhyperoxyde.

3.3.1.1.2. Les activateurs ou catalyseurs ou accélérateurs

Le catalyseur chimique est généralement représenté par une amine tertiaire aromatique telle que la paratoluidine.

Figure 21 : molécule de diméthyl-paratoluidine



Ces composés vont réagir avec le peroxyde de benzoyle pour initier la polymérisation, par libération de radicaux libres. Ces amines représentent environ 2% des composites autopolymérisants et ont pour inconvénient de brunir en vieillissant, suite à leur oxydation. Ainsi, si on utilise un matériau conservé depuis longtemps, la concentration en benzoyle sera inférieure à celle du catalyseur, laissant donc une quantité d'activateurs n'ayant pas réagi au sein du matériau et qui va s'oxyder, provoquant ainsi une discoloration intrinsèque du composite.

On retrouve également d'autres activateurs comme l'acide para-toluène-sulfonique, les thio-urées substituées où encore l'acide ascorbique.

3.3.1.2. Mécanisme de chémpolymérisation

Ce mode d'activation est le mode utilisé par Bowen lors de la mise au point des premiers composites. Même si cette dernière se fait de plus en plus rare, elle est toujours utilisée à ce jour et reste préconisée par certains auteurs.

La première étape pour initier la polymérisation, consiste en la mise en contact de l'initiateur (I) avec l'activateur (A) en quantité équivalente afin de créer des radicaux libres (plus la quantité d'activateur et d'initiateur sera grande et plus la vitesse de formation des radicaux libres sera importante).



Le radical libre initie l'ouverture de la double liaison monomérique : c'est la phase d'initiation



Vient ensuite la phase de propagation avec la formation du polymère puis la phase de terminaison.

Pendant le temps de travail, le composite ne change quasiment pas de viscosité, puis vient l'étape de prise de la résine, où elle s'épaissit rapidement (vitesse de prise inférieure aux composites photopolymérisable)

3.3.1.3. Avantages et inconvénients de la chémo-polymérisation

Avantages :

- absence de source lumineuse
- réaction faiblement exothermique
- moins onéreux que les composites photopolymérisables
- contrainte de prise moindre, due à une prise plus lente. On aura ainsi une meilleure répartition des contraintes dans le matériau par glissement interne des chaînes polymériques en formation, avant création de nombreux *cross-linkages* bloquant ce phénomène
- polymérisation en couche épaisse et dans les zones à l'abri de la lumière

Inconvénients :

- temps de travail court (1 à 4 minutes à température ambiante) et temps de prise long (1,5 à 6 minutes à température buccale)
- incorporation de bulles d'air (3 à 10% en volume), inhibant la polymérisation et augmentant la rugosité de la surface
- risque élevé de discoloration intrinsèque
- répartition irrégulière des activateurs
- degré de conversion plus faible que celui des composites photopolymérisables
- discoloration à long terme (intrinsèque et extrinsèque)
- propriétés mécaniques et physiques moins bonnes que les composites photopolymérisables
- utilisation déconseillée avec les systèmes auto-mordançants en une étape (SAM1) et les systèmes mordantage-rinçage en 2 étapes (MR2) car ces derniers vont consommer une partie du catalyseur, réduisant le rapport catalyseur sur initiateur.

3.3.2. Les composites photopolymérisables

Ce sont les composites dont la polymérisation est initiée par la lumière, une fois tous les inhibiteurs de prises consommés. Tous les éléments nécessaires à la formation du polymère sont contenus dans un tube.

Les premiers composites photopolymérisables ont été décrits par Buonocore en 1970 et introduits commercialement par la compagnie Caulk (Nuva Seal System®)

3.3.2.1. Les agents de la photopolymérisation

3.3.2.1.1. Initiateurs photosensibles

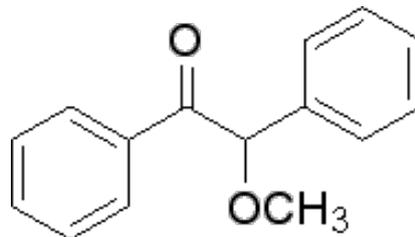
La réaction de polymérisation est ici initiée par des radiations électromagnétiques. Selon le type de radiations (lumière visible ou lumière UV), les

initiateurs seront différents.

Pour les lumières UV (longueur d'onde 365nm), l'initiateur couramment utilisé est le benzoïne méthyléther (0,2%) (cf. figure 22), il absorbe la lumière UV et génère des radicaux libres initiant la polymérisation.

Le système par polymérisation aux rayons UV a cependant rapidement montré quelques défauts. Effectivement, l'utilisation des rayons UV engendre un risque potentiel de lésion, à la fois pour le patient (tissus environnants exposés aux rayons UV) mais également pour le praticien, en particulier avec le risque de lésion de la cornée.

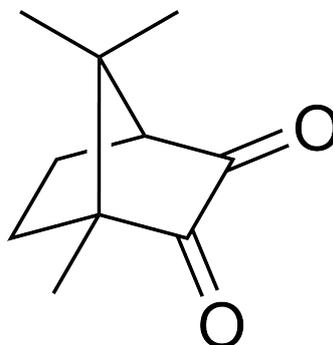
Figure 22 : molécule de benzoïne méthyléther



Pour les lumières visibles (emploi de la longueur d'onde 467nm) on utilisera un dicétane, plus connu sous le nom de camphoroquinone (cf. figure 23), (absorption maximale à 466,5nm), qui jouera un rôle accélérateur de la réaction (car l'initiateur est très peu sensible aux photons) en combinaison avec un amine non aromatique (initiateur) tel que le N, N diméthyl-aminoéthyl-métacrylate (DMAEMA)

D'autres photo-initiateurs sont utilisés par quelques fabricants avec parfois des longueurs d'ondes d'activation bien différents de la camphoroquinone. Il importe donc de bien choisir sa lampe à photopolymériser, de façon à ce que le spectre d'émission de la lampe corresponde au spectre d'absorption de l'initiateur.

Figure 23 : molécule de camphoroquinone



L'initiation par la lumière visible provoque moins de colorations du matériau suite à la suppression de divers produits, modifiant la couleur au cours du temps. Les systèmes utilisant la lumière visible ont permis de pallier en partie les défauts inhérents au système UV.

Les systèmes UV possèdent un très faible taux de pénétration au travers l'émail, tandis que les systèmes à lumière visible, possèdent un fort pouvoir de pénétration, de l'ordre de 3 à 4mm. La durée d'insolation est réduite (10 à 40s). Aucun préchauffage n'est nécessaire à la lampe pour produire sa lumière, produite de façon plus stable que pour les systèmes UV (surveillance de l'intensité d'insolation possible).

3.3.2.1.2. Les photos-activateurs

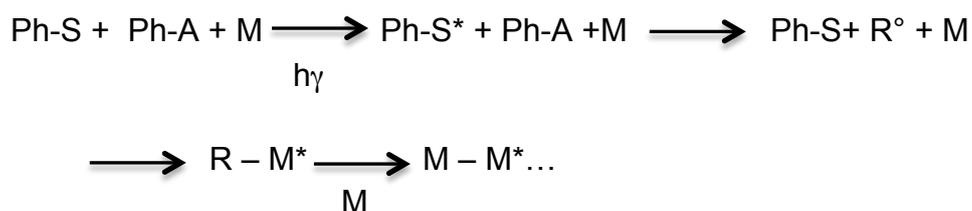
Ils sont représentés par les photons émis par la lumière qui vont créer les radicaux libres nécessaires à la polymérisation.

Figure 24 : spectre des rayonnements lumineux



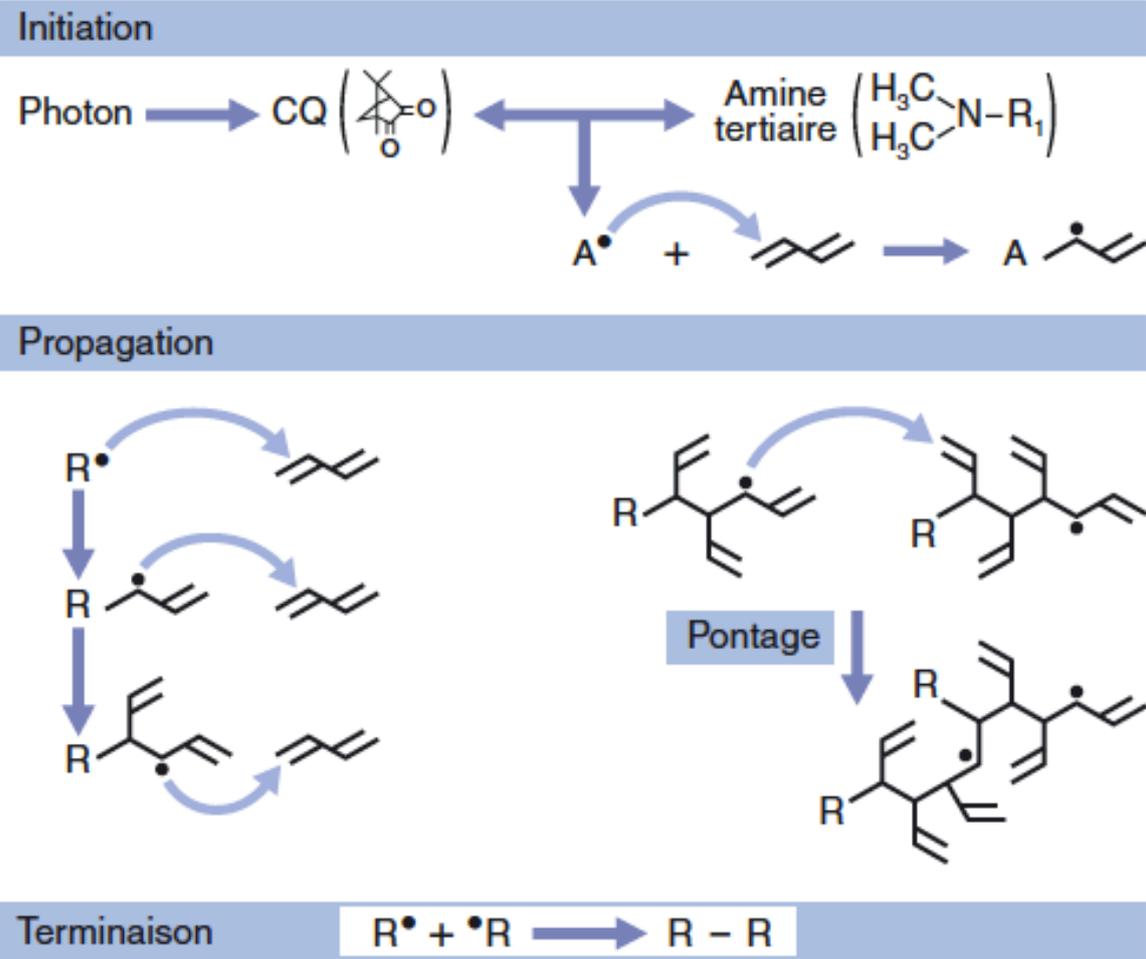
3.3.2.2. Mécanisme de polymérisation (lumière visible)

Le photo-sensibilisateur (Ph-S), communément appelé photo-initiateur (camphoroquinone), présent dans le matériau en phase plastique, aura comme rôle d'accélérer la réaction. Les photo-amorceur (Ph-A) qui est en fait un co-amorceur étant trop peu sensible aux photons, il est nécessaire d'y adjoindre d'autres molécules initiatrices, sans lesquelles la phase d'initiation serait beaucoup trop longue ; on perdrait alors l'un des principaux avantages des composites photopolymérisables. Une fois le photo-sensibilisateur activé par les photons ($h\nu$), celui-ci va alors activer le photo-amorceur (amine) qui va alors céder un atome d'hydrogène à la cétone (camphoroquinone) et devenir un radical libre R° qui va pouvoir activer les monomères (M) par ouverture des doubles liaisons, pour former des polymères :



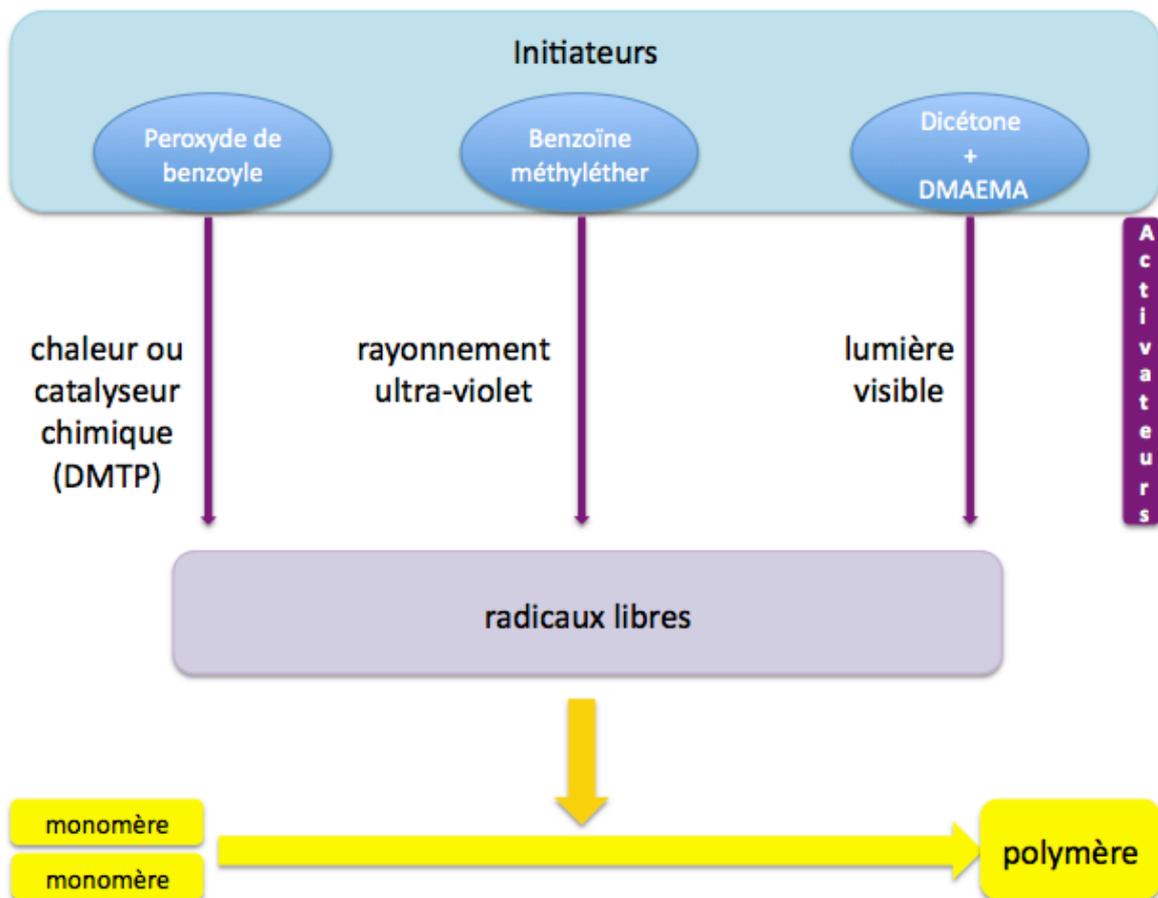
* : activé

Figure 25 : mécanisme de photopolymérisation (Leprince J et coll., 2010)



EMC

Figure 26 : schéma général de polymérisation



3.3.2.3. Sources de lumières visibles

3.3.2.3.1. Les lampes halogènes

Les lampes halogènes furent les premières sur le marché. Utilisées pendant plus de 20 ans, par la plupart des praticiens, elles connaissent aujourd'hui un déclin progressif mais sont encore présentes dans nombres de cabinets dentaires. La lampe halogène est composée d'un filament de tungstène, contenu dans une enveloppe de verre, le bulbe (appelée plus communément « ampoule »), rempli d'un gaz de remplissage (cf. figure 27). Le filament de tungstène est porté à incandescence à très haute température (environ 2200 °C) et va alors émettre une lumière, en réponse à l'énergie reçue. Le filament de tungstène est généralement disposé en position transverse par rapport au grand axe de la lampe. Il est soudé à une feuille de molybdène, elle-même reliée à deux connecteurs en molybdène. L'ensemble est situé dans le bulbe, qui joue un rôle de réflecteur dit « par focus » qui orientera la lumière émise vers l'entrée de la fibre, jouera un rôle dans l'absorption de la chaleur émise et permettra une préfiltration des rayonnements émis.

Ce montage est parfois associé à un guide de lumière. L'ampoule est remplie d'un gaz inerte (argon, krypton ou xénon) mélangé à un gaz halogène qui limite la sublimation (passage d'un corps de l'état solide à l'état gazeux, sans passer par l'état liquide) du tungstène par régénération ainsi que son dépôt sur le verre de l'ampoule. Les molécules de dihalogène présentes à l'intérieur de l'ampoule, sont au contact des atomes de tungstène provenant du filament.

Deux situations sont alors possibles :

- les molécules sont à distance du filament : la température au sein de l'ampoule est faible, un atome de tungstène se combine alors avec plusieurs molécules de dihalogène pour former une grosse molécule qui ne réagira pas.
- à proximité du filament, la température est élevée et va aboutir à la décomposition de cette grosse molécule en molécules de dihalogène et en un atome de tungstène qui va alors se déposer sur le filament.
Les molécules de dihalogène peuvent alors de nouveau se lier à un atome de tungstène pour recommencer un cycle.

On pourrait donc penser, à juste titre qu'un filament de tungstène est éternel étant donné que chaque atome de tungstène destitué du filament lui est restitué par la suite. Toutefois, le tungstène se dépose en un point différent de celui d'où il vient, créant ainsi des zones de faiblesse au sein du filament, sources de ruptures potentielles de ce dernier (cf. figure 28). De plus, ces zones présentent alors une plus forte résistance électrique et forment des points chauds, moins aptes à recevoir de nouveaux atomes de tungstène. A l'inverse, les zones plus froides, correspondant aux extrémités du filament (connexions électriques), réagissent avec les molécules de dihalogène et fragilisent davantage l'ampoule halogène. On estime la durée de vie d'une ampoule halogène à 7000 heures, cependant la diminution progressive de l'intensité lumineuse, amène à changer l'ampoule deux fois par an, soit une durée de vie de 60 heures en moyenne (cf. figure 29).

Figure 27 : ampoule halogène (50 à 100 W) (Pelissier B et coll., 2003)

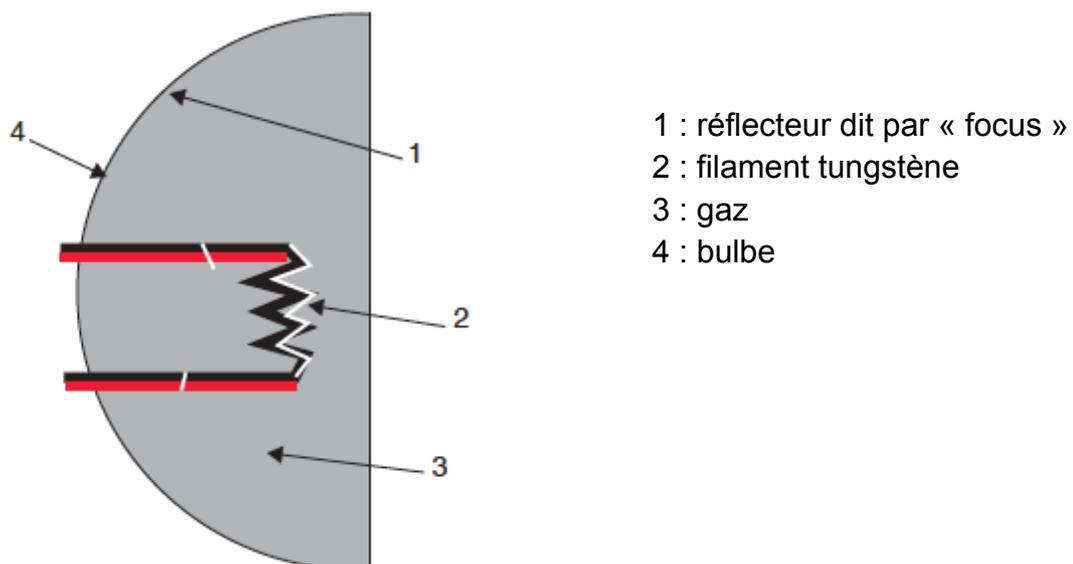


Figure 28 : filament de tungstène en fin de vie (Pelissier B et coll., 2003)

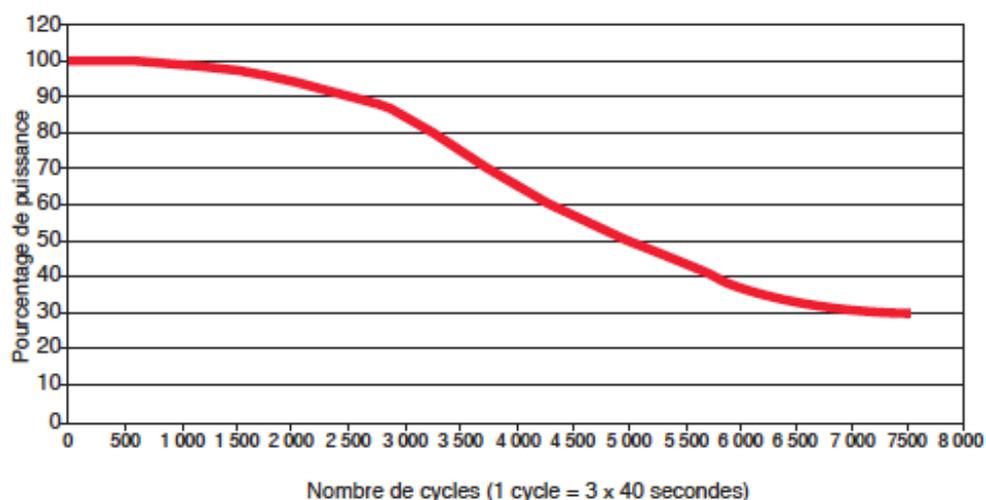


- 1 : filament neuf
- 2 : filament en fin de vie
- a : zone fragilisée après plusieurs cycles

Le spectre de longueur d'onde de ces lampes est très large, entre 350nm et 1200nm (au-delà des infrarouges), il nécessite donc l'utilisation de filtre sélectionnant des longueurs d'ondes entre 400 et 500nm (lumière bleue), de manière à éliminer les longueurs d'ondes trop élevées, génératrices de chaleur (risque de lésions pulpaires irréversibles). Cette sélection met en avant le faible rendement associé à ces dispositifs car on estime à seulement 0,5% de la lumière émise, les longueurs d'ondes utiles (95% de « l'énergie » produite est donc perdue). Cependant, le filtrage transforme la source de lumière en « radiateur » et impose l'utilisation d'un ventilateur associé au système, afin de ralentir le vieillissement de l'ampoule. L'ensemble des éléments décrits ci-dessus est disposé à l'intérieur du pistolet, puis la lumière ainsi créée est transmise par l'intermédiaire d'un embout rigide en quartz ou en verre.

Aujourd'hui, le seul intérêt quant à l'utilisation de ce type de lampe, serait son faible coût.

Figure 29 : diminution du pourcentage de la puissance de la lampe halogène en fonction du nombre de cycles (Pelissier B et coll., 2003)



3.3.2.3.1.1. Paramètres d'insolation

Aujourd'hui, ces lampes à photopolymériser sont munies de programmeurs, grâce auxquels on peut faire varier le temps, l'intensité, la cinétique de l'intensité et la fréquence d'insolation. Ainsi, on peut faire varier le type de polymérisation pour avoir le meilleur compromis entre rapidité de durcissement et degré de rétraction de prise. Certains auteurs préconisent une polymérisation douce et progressive plutôt que rapide et brutale.

Ces lampes sont qualifiées de lampes progressives.

- lampes progressives par palier : l'insolation initiale, est de faible intensité, environ 100 mW/cm^2 pendant environ 5 à 10 secondes (selon le programme et la marque de la lampe) puis à pleine puissance pour le reste du cycle programmé (entre 600 et 1000 mW/cm^2 pendant une période d'environ 20 secondes). Certains modèles de lampes passent par plusieurs paliers.
- lampes progressives en continu : l'intensité lumineuse varie en continu, de 0 à la valeur maximale de l'intensité, sur une période allant de 20 à 40 secondes. La montée en puissance peut être progressive linéaire ou exponentielle (*ramping*). Certaines lampes utilisent les deux méthodes, montée progressive jusqu'au premier palier, puis montée progressive jusqu'à la puissance maximale
- lampes progressives par impulsion : la polymérisation se fait, soit par impulsions successives d'intensité croissante jusqu'à la puissance maximale, soit la puissance est maximale dès le début de l'insolation (la durée de photopolymérisation doit être légèrement augmentée, environ 40 secondes).

Il est possible de créer un mode de polymérisation progressif avec les lampes halogènes traditionnelles en rapprochant progressivement l'embout de la restauration.

Figure 30 : lampe halogène Optilux 501®



3.3.2.3.1.2. Avantages et inconvénients

3.3.2.3.1.2.1. Avantages

- spectre large, permettant la polymérisation de tous les matériaux actuellement commercialisés
- faible coût
- contrôle de la cinétique de prise
- programmable

3.3.2.3.1.2.2. Inconvénients

- perte progressive de puissance de la source lumineuse impliquant une surveillance par le praticien et le remplacement biannuel de l'ampoule
- échauffement de la lampe nécessitant un système de refroidissement par ventilateur, rendant le pistolet lourd, bruyant et peu ergonomique
- faible rendement
- durée de vie limitée

3.3.2.3.2. Laser argon

Les lasers sont encore peu connus par la profession, ils sont pourtant utilisés dans de nombreux domaines de la dentisterie comme la désinfection par photo-activation, l'élimination de lésions carieuses et surtout la photopolymérisation. La lumière produite est bleu-vert et est issue d'atomes d'argon présents à l'intérieur des lampes. On parle de source lumineuse par « radiations amplifiées ». Le spectre lumineux est étroit (longueur d'onde entre 457 et 514 nm) mais reste compatible avec tous les composites dentaires à base de camphoroquinone. Avec une intensité d'environ 1000 mW/cm², les lasers sont très puissants et la polymérisation est très rapide (au détriment d'un faible coefficient de rétraction). Ces systèmes sont très encombrant et nécessitent un système de refroidissement performant (volumineux et bruyant), afin de contrôler le dégagement de chaleur associé au fonctionnement de l'appareil, qui pourrait créer des lésions pulpaires et parodontales irréversibles.

Son coût élevé et son encombrement, en font un système très peu utilisé et retardent son développement.

Figure 31 : laser argon



3.3.2.3.2.1. Avantage et inconvénients

3.3.2.3.2.1.1. Avantage

- temps de polymérisation court

3.3.2.3.2.1.2. Inconvénients

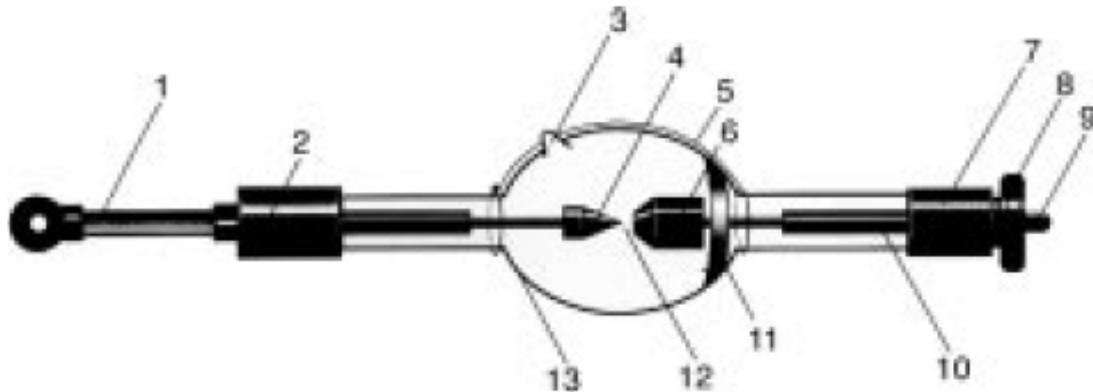
- poids
- encombrement
- protection des yeux
- bruit (ventilateur)
- coût
- rétraction de prise importante

3.3.2.3.3. Lampes xénon ou arc plasma ou PAC light (plasma arc curing light)

Le plasma correspond à un quatrième état de la matière, après les états solides, liquides et gazeux, il décrit un état de la matière constitué de particules chargées où l'on trouve en quantité égale et à très forte concentration, des ions positifs et négatifs, qui ionisent les gaz, permettant ainsi l'émission de lumière, associé à un dégagement de chaleur. On retrouve ce type de lampe dans les projecteurs de cinéma, dans les simulateurs de lumière solaire, les systèmes d'endoscopie ainsi que les appareils de vidéoprojection.

L'ampoule est composée de deux électrodes, d'un corps en céramique ou en verre, d'un amorceur et d'un gaz de remplissage (cf. figure 32).

Figure 32 : lampe plasma (Pelissier B et coll., 2003)



1 : fil de connexion ; 2 : cathode métallique ; 3 : fenêtre d'entrée du gaz ; 4 : cathode ; 5 : fil d'amorçage ; 6 : anode ; 7 : anode métallique ; 8 : écrou ; 9 : connexion filtrée ; 10 : barreau conducteur ; 11 : revêtement réfléchissant ; 12 : espace interélectrodes ; 13 : ampoule

La lumière est générée par arc xénon, émettant une grande quantité d'énergie lumineuse, dans un spectre très étendu, proche de celui émis par la lumière naturelle, allant des ultraviolets aux infrarouges, ce qui impose, encore une fois, l'utilisation de filtre, de façon à réduire la longueur d'onde de la lumière émise entre 400 et 500nm. Cet arc se forme entre les deux électrodes de tungstène disposées dans un gaz (xénon pur) formant un état plasma. Le tube est généralement réalisé en quartz et est entouré d'un réflecteur servant à la fois à orienter la lumière et à faire un préfiltrage des rayons chauffants (particulièrement les infrarouges). L'anode, élément récepteur des électrons, subit une élévation de température, imposant des systèmes de refroidissement très bruyant. Le tube est également pourvu d'électrodes secondaires, qui ont pour fonction, la récupération des impuretés pouvant polluer le gaz xénon qui doit rester pur (état plasma).

3.3.2.3.3.1. Fonctionnement

On peut décomposer le cycle d'allumage de la lampe plasma en trois phases.

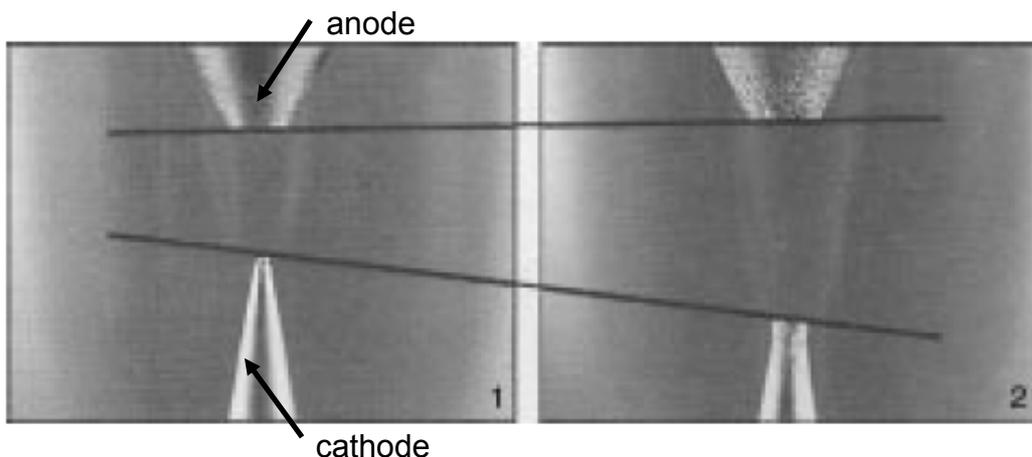
- Amorçage : l'amorçage consiste à appliquer entre les deux électrodes, une décharge électrique de haute tension (15000 à 20000V), pendant une période de 50 nanosecondes). Cette décharge va alors permettre l'ionisation du gaz de remplissage et créer l'état plasma dans l'ampoule.
- Survoltage : l'amorçage permet la formation d'un arc entre les deux électrodes. Le maintien de cet arc, nécessite une tension de 170 volts, pendant une période de 300 millisecondes, de manière à maintenir l'allumage et ne pas

souffler l'arc.

- maintien : le maintien consiste à appliquer un courant continu (entre 12 et 16 volts selon l'usure et la puissance de la lampe) entre les deux électrodes, afin d'assurer le régime de fonctionnement de la lampe

La cathode va émettre des électrons qui vont frapper l'anode au travers de l'arc électrique. Cette émission aura pour incidence au niveau de l'anode, une détérioration progressive avec un élargissement de l'espace interélectrode, rendant l'amorçage de plus en plus aléatoire (plus l'espace augmente et moins l'énergie lumineuse sera intense). La matière ainsi extraite de l'anode va venir se déposer sur l'enveloppe de verre de l'ampoule, diminuant le rendement lumineux de la lampe. L'anode conduit environ 80% de l'énergie thermique générée, ce qui lui impose une masse très importante, quant à la cathode, elle se présente sous forme conique pour que l'arc plasma émis soit centré à l'intérieur de l'ampoule (cf. figure 33)

Figure 33 : détérioration des électrodes (Pelissier B et coll., 2003)

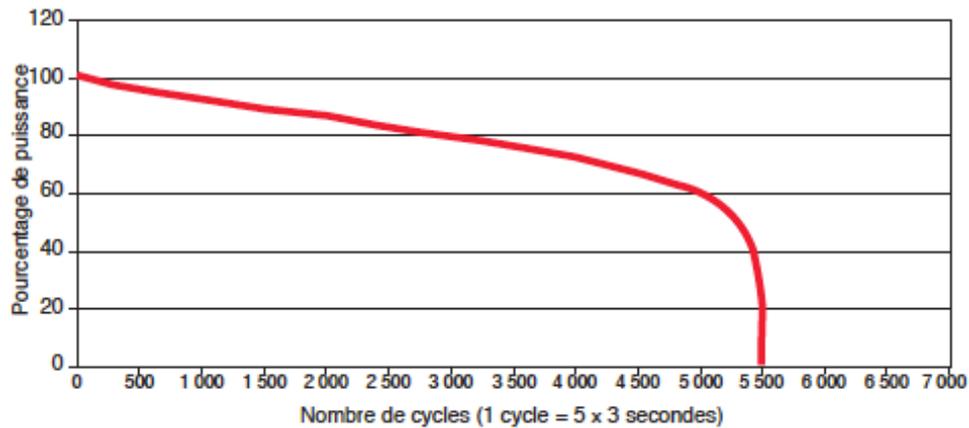


1 : après 5 heures

2 : après 1000 heures

Bien que ces ampoules soient garanties pour 500 heures de fonctionnement, l'usure des ces dernières en cabinet doit être évalué en nombre d'amorçages et non en temps de fonctionnement. La durée moyenne est environ de 50000 amorçages soit environ 24 à 36 mois pour une utilisation en mode continu. La durée de vie est fortement diminuée si la lampe fonctionne en mode pulsé (cf. figure 34).

Figure 34 : diminution du pourcentage de la puissance de la lampe en fonction du nombre de cycles (Pelissier B et coll., 2003)



3.3.2.3.3.2. Avantages et inconvénients

3.3.2.3.3.2.1. Avantages

- efficacité lumineuse pouvant atteindre 2500 mW/cm^2
- polymérisation rapide
- réamorçable à chaud, à tous les stades de refroidissement

3.3.2.3.3.2.2. Inconvénients

- utilisation de filtres
- échauffement des tissus
- coût
- faible degré de conversion des composites
- rétraction de prise importante (polymérisation courte et brutale)
- bruit du ventilateur

Figure 35 : lampe plasma Litex 685®



3.3.2.3.4. Lampes à diode électroluminescente ou LED (*light emitting diode*)

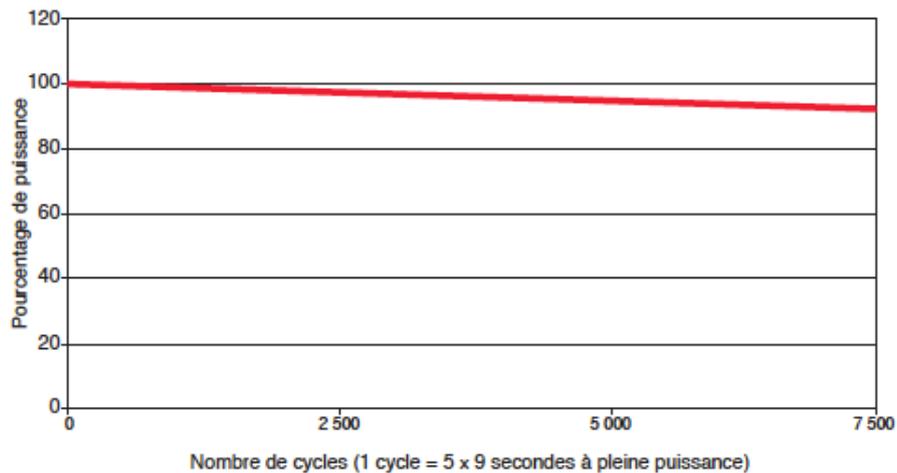
Les LED sont apparues il y a une vingtaine d'années, avec les lampes LED de première génération. Leur fonctionnement repose sur des éléments appelés semi-conducteurs, c'est à dire que leur résistivité se situe entre celle des conducteurs et celle des isolants à température ambiante (la composition chimique du semi-conducteur utilisé, conditionne la couleur de la lumière émise). En faisant réagir ces semi-conducteurs avec des composés chimiques dont les atomes possèdent un électron en plus ou en moins (opération appelée dopage), on va créer des semi-conducteurs positifs (capables de recevoir des électrons) et semi-conducteurs négatifs (capables de fournir des électrons), permettant ainsi un transfert électronique entre les deux pôles ; positif (P) et négatif (N). Une LED sera constituée d'un assemblage de semi-conducteurs de type P et N appelé jonction P-N, siège du rayonnement lumineux, auquel sera adjoint un dispositif optique permettant de collecter et de diffuser la lumière émise ainsi que des connexions électriques (anode-cathode) pour pouvoir y appliquer un champ électrique de basse tension (quelques volts). Ce dernier devra être assez puissant pour passer la barrière de potentiel existant entre les zones P et N et ainsi initier le transfert d'électrons de la région N vers la région P. Les ions positifs, formés par libération d'un électron de la bande de conduction d'un atome, iront de N vers P (les ions positifs sont caractérisés par un « trou » sur la bande de valence). Ce transfert va ainsi provoquer une recombinaison entre les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence (l'électron vient combler le trou), provoquant une libération d'énergie sous forme de lumière (énergie photonique). La basse tension utilisée pour le fonctionnement de celles-ci, permet aux fabricants de garantir leurs lampes entre 50000 et 100000 heures, autrement dit, quasiment à vie (cf. figure 36)

La LED est composé principalement de silicium voire de germanium, qui nécessitent d'être dopés pour permettre le transfert. Ce dopage est à l'origine de la couleur émise.

Classiquement pour un semi-conducteur en silicium on aura :

- oxyde de zinc, gallium, phosphore pour la couleur rouge,
- oxyde de zinc, gallium, phosphore et arsenic pour l'orange et le jaune,
- gallium phosphore ou gallium azote pour le vert et le bleu (entre 440 et 490 nm).

Figure 36 : diminution du pourcentage de la puissance de la lampe à LED en fonction du nombre de cycles (Pelissier B et coll., 2003)



3.3.2.3.5. Evolution des LED

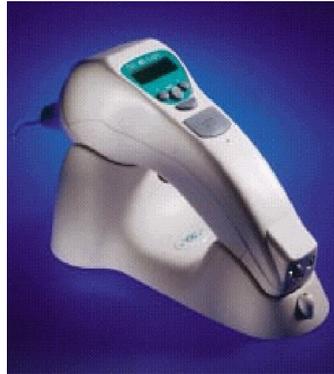
3.3.2.3.5.1. LED de première génération

Les LED de première génération sont très peu puissantes (environ 200 mW/cm²) et le degré de polymérisation engendré par ces dernières est loin d'être satisfaisant. La longueur d'onde de la lumière émise, possède un spectre très étroit 460-470nm (n'imposant pas de filtre), satisfaisant la polymérisation des composites à base de camphoroquinone et limitant la libération de chaleur. Ce spectre très étroit, adjoint à la lampe un facteur multiplicatif de 1,5 pour en faire la comparaison avec des lampes halogène, c'est à dire qu'une lampe LED de 200 mW/cm² équivaut à une lampe halogène de 300 mW/cm² mais cela reste encore bien en deçà de la puissance des lampes halogènes. Pour compenser ce manque incontesté de puissance, les fabricant préconisaient d'augmenter les durées d'insolation, jusqu'à 60 secondes pour certains, allant à l'encontre de l'évolution actuelle, prônant le gain de temps. Ces faibles caractéristiques en limitèrent considérablement les applications cliniques et en donnèrent une image très moyenne.

Ces lampes comptent entre 7 et 20 LED de faible énergie, poussé jusqu'à 64 LED pour la GC-e-light®, qui marqua, avec ses 500 mW/cm², le début de la révolution des lampes LED. La batterie assure une bonne autonomie et est sans fil, donnant à la lampe une grande maniabilité et une quasi absence de dégagement de chaleur. Du fait de l'absence de longueur d'onde calorifique et de l'utilisation de basse tension, ces dernières ne nécessitent pas de ventilateur.

Quelques exemples : Starlight® Mectro™, Aqua Blue® Toesco™, Coolblu® DS™

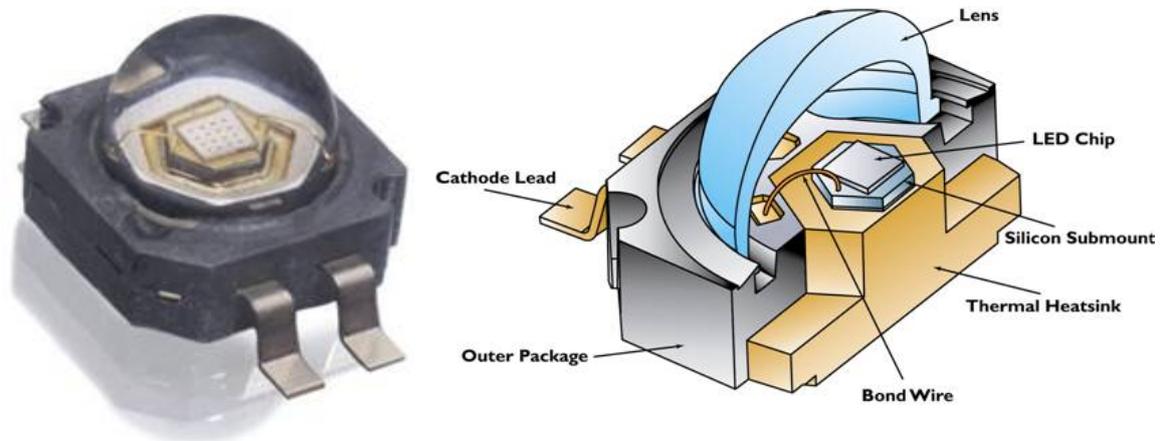
Figure 37 : lampe LED GC-e-light®



3.3.2.3.5.2. LED de seconde génération

La seconde génération de lampes LED est apparue en 2002 avec une LED révolutionnaire la Luxeon® de Limited™ (Blue Rex ® pour la dentisterie), utilisée dès lors par la plupart des fabricants.

Figure 38 : LED Luxeon® de Limited™



Cette dernière est en fait composée de quatre micro-LED permettant de dépasser les 1000 mW/cm^2 et émettant une lumière dont le spectre est compris entre 460 et 480nm. La forte puissance dégagée par cette lampe, permet un étalement de la base du spectre, élargissement ce dernier entre 450 et 585nm, ce qui en fait une lampe tout à fait susceptible de concurrencer les lampes halogène. Vite reconnue et acceptée par la profession ces dernières ont aujourd'hui une place de choix dans les cabinets dentaires.

Les lampes à LED de seconde génération, sont petites, pour la plupart sans ventilateur (absence de bruit), équipées de batteries sans effet mémoire de type lithium-ion (li-ion) ou nickel-métalhydrure (Ni-MH), d'une grande autonomie (plusieurs jours) et offrant un menu simple et convivial, autorisant différents types d'insolations comme par exemple les modes polymérisation rapide (10 secondes à pleine

puissance), le mode polymérisation progressive ou encore le mode pulsé (10 fois 1 seconde). Leur forte puissance a permis le retour des embouts de 7 à 10 mm (angulation de 25 à 45° et diamètres compris entre 5,5 et 8 mm) pour plus de maniabilité.

Quelques exemples de lampes de seconde génération : Freelight 2® 3M Espe™, Bluephase® Ivoclar™, LEDemetron® Kerr™, Radii® SDI™, Ultra-lume® Ultradent™ (précurseur de la troisième génération) ; plus de 30 modèles de lampes existent sur le marché.

Figure 39 : lampe Freelight 2® 3M ESPE™



La critique majeure que l'on peut faire sur ces lampes de seconde génération, est sans conteste, pour certaines d'entre elles, le retour aux ventilateurs (Bluephase® Ivoclar™) avec les nuisances sonores et le risque d'infection croisée associés.

Figure 40 : lampe Bluephase® Ivoclar™



3.3.2.3.5.3. LED de troisième génération

La troisième génération des LED est le fruit de 15 années de recherche, associées à 8 années d'utilisation quotidienne des LED par les cliniciens. Ces 8 années de pratique, ont permis aux praticiens utilisant les LED d'établir un cahier des charges très précis des exigences attendues pour ces lampes.

Ces LED sont en réalité un assemblage de plusieurs LED, émettant chacune à des longueurs d'ondes identiques, complémentaires ou totalement différentes, autorisant ainsi un spectre d'émission très large, avec une concentration autour de 445 à 475nm (60 à 70%), (cf. figure 42). Les 30 à 40% restants sont répartis entre 390 et 440nm pour 20 à 30% et entre 480 et 510nm pour le reste (la lumière émise par ces LED irait de 310 nm à plus de 850nm).

Une des particularités de ces lampes, réside dans le fait que le spectre peut être sélectionné, les fabricants peuvent de ce fait choisir une forte puissance avec un spectre étroit ou diminuer la puissance et élargir le spectre. La puissance de ces lampes est telle qu'il semblerait judicieux d'étaler le spectre d'émission, afin de polymériser tous les composites photosensibles.

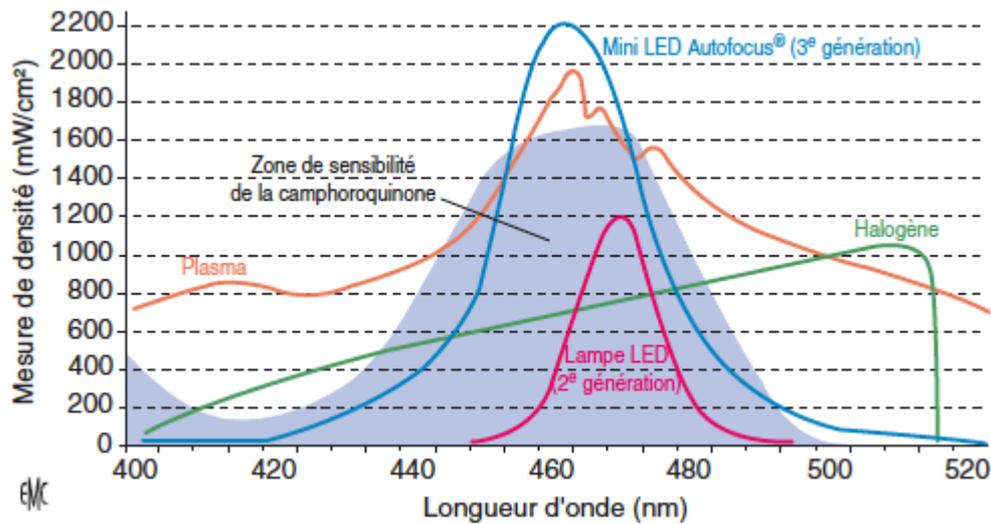
Leur puissance atteint 6000mW, (soit 6 fois plus que les lampes de seconde génération), ce qui correspond à des densités de puissance allant jusqu'à 25000 mW/cm² (soit 20 à 25 fois la puissance d'une lampe halogène). Ces lampes peuvent fournir la quantité d'énergie désirée, au moment désiré, on peut demander une puissance de 100 mW/cm² par exemple, pour procéder à la polymérisation d'une fine couche de composite ou 20000 mW/cm², pour procéder par exemple à la pose de braquets orthodontiques (rapidité de prise assurant un bon positionnement de l'élément orthodontique par polymérisation en système flash de 0,5 secondes).

Mis à part ce nouveau système de LED, ces lampes n'ont connues que peu d'évolutions comparé aux lampes de deuxième génération, qui elles, différaient totalement des premières générations. Les praticiens étant satisfaits des secondes générations, le design n'a guère changé (stylo avec ou sans fibre optique, pistolet), le principe de la mono-LED a été conservé et les batteries sont passées de 2000 à 2500 mA/h soit une autonomie de 10 à 15% supérieure aux lampes de seconde génération.

Figure 41 : lampe LED Autofocus® de troisième génération de Satelec™



Figure 42 : spectre d'émission des lampes halogène, plasma et LED de deuxième et troisième générations (Pelissier B et coll., 2009)



3.3.2.3.5.4. Avantages et inconvénients des LED

3.3.2.3.5.4.1. Avantages

- rendement, fournit 95% de l'énergie utilisée
- batterie sans fil de 2000 A/h suffit au bon fonctionnement de la lampe (2 heures d'utilisation à 5000 mW/cm²), alimentation basse tension
- faible consommation (5 à 10 fois moins qu'une lampe halogène et 20 fois moins qu'une lampe plasma)
- rechargeable à l'infini
- absence d'échauffement, préservant le tissu pulpaire et les tissus environnants
- stabilité dans le temps, durée de vie presque illimitée
- puissance et spectre modulable pour la 3^{ème} génération
- absence de filtre
- puissance élevée pour la 3^{ème} génération
- absence de bruit (pas de ventilateur pour la plupart)
- légèreté (environ 200g), maniabilité

3.3.2.3.5.4.2. Inconvénients

- spectre étroit, ne concernant pas tous les composites (pour la seconde génération)
- coût, surtout pour la 3^{ème} génération

3.3.2.4. Avantages et inconvénients de la photopolymérisation

3.3.2.4.1. Avantages

- degré de conversion élevé (50 à 60%)
- temps de travail long
- temps de prise court
- propriétés physiques, mécaniques et esthétiques supérieures aux résines chémopolymérisables (stabilité colorimétrique, état de surface, etc.)
- gestion du degré de rétraction grâce aux techniques de stratification par apposition en faible couche, inférieure à 2mm)

3.3.2.4.2. Inconvénients

- retrait de polymérisation
- sensibilité à la lumière ambiante
- élévation de température (sauf pour les LED)
- profondeur de polymérisation limitée

3.3.3. Les composites duals

La polymérisation nécessite le mélange de deux composants qui vont permettre une initiation chimique de la réaction et qui après la phase de mise en œuvre clinique du matériau est accélérée par irradiation photonique venant exciter le ou les photo-initiateurs.

3.4. Conclusion

L'évolution actuelle des lampes à photopolymériser et des composites va dans le sens de la photopolymérisation. Bien que certains auteurs soient encore de fervents adeptes de la chémopolymérisation, cette dernière connaît aujourd'hui un déclin certain, laissant place à des matériaux photopolymérisables de plus en plus performants, tant en termes de propriétés mécaniques, que d'esthétiques. Toutefois, l'utilisation de ce type de matériau dans des conditions optimales, nécessite, d'une part la connaissance du matériau, c'est à dire, nature organique et inorganique de ce dernier, et d'autre part, de connaître le fonctionnement du générateur de lumière utilisé afin d'en tirer un maximum de profit. Effectivement, comme nous l'avons vu précédemment le type de polymérisation doit être adapté à la situation clinique (profondeur de cavité, teinte, nombre de murs dentaires, etc.) afin de limiter le retrait de prise et de préserver les propriétés du matériau.

Actuellement, les lampes LED et halogènes semblent les mieux adaptées à la polymérisation de nos résines composites

4. Etude de la contraction de polymérisation

4. Etude de la contraction de polymérisation

4.1. Introduction

Le phénomène de rétraction de polymérisation se manifeste par une variation de volume entre le matériau mis en place en phase plastique au sein de la cavité et le matériau après polymérisation. Au cours de l'établissement du réseau polymère, les liaisons covalentes C-C qui se mettent en place au détriment des liaisons électrostatiques de Van der Waals préexistantes sont des liaisons plus courtes : on passe d'une distance intermoléculaire de l'ordre de 4Å à une distance de 1,5Å (Rees et Jacobson, 1989 ; Watts et Cash, 1991 ; Attin et Coll., 1995 ; Davidson et Feilzer, 1997 ; Yap et coll. ; 2000). Il en résulte alors une contraction du matériau. Autant, un fort taux de conversion est un élément favorable en termes de qualité mécanique du matériau, autant il engendre un retrait de polymérisation important (Venhoven et coll., 1996).

La recherche de l'obturation « parfaite » sous-entend l'utilisation de matériaux possédant une stabilité dimensionnelle immédiate de façon à obtenir l'interface dent/matériau la plus étanche possible, et ce, également à moyen et à long termes. Ces matériaux à base de résine, du fait d'une part, des phénomènes de polymérisation et d'autre part, entre autres, des phénomènes d'absorption/solubilité, sont instables dans le temps. Cette contraction de prise se déroulant dans le volume confiné d'une cavité et sachant que le matériau est collé, le développement de contraintes internes au matériau ou à l'interface ou encore au niveau des tissus dentaires est à redouter.

Le degré du retrait de polymérisation dépend de différents facteurs extrinsèques et intrinsèques. Les facteurs extrinsèques (Althoff et Hartung, 2000 ; Santos et coll., 2006), opérateurs dépendants, influencent d'une façon non négligeable le retrait de polymérisation. Cela passe par entre autre, le type de source lumineuse (lampe halogène, lampe arc-plasma, laser, lampe LED), la puissance de la lampe (plus une lampe sera puissante, plus sa capacité à activer les molécules de camphoroquinone sera importante et plus la rétraction sera grande d'où l'intérêt, en théorie, d'utiliser des modes progressifs), la forme et le diamètre de l'embout (il transforme la puissance pure de la lampe en densité de puissance), la densité de puissance ou intensité (exprimé en mW/cm^2 , elle dépend de la surface à l'extrémité du guide de lumière) et l'émission éventuelle de chaleur. La distance embout-matériau est également à considérer comme un facteur important. Cette distance doit être la plus faible possible, de sorte qu'un maximum d'énergie soit transmis au matériau et qu'un minimum soit dissipé dans le milieu (sachant que l'intensité lumineuse diminue avec le carré de la distance).

Un troisième facteur extrinsèque est à noter : la durée d'exposition. Les différentes études s'accordent à dire qu'une durée d'insolation comprise entre 20 et 40 secondes est suffisante pour les lampes halogènes. Cependant cette durée dépend, non seulement de l'intensité lumineuse, mais également de la couleur de la résine composite utilisée. Il faut garder à l'esprit que plus le temps d'insolation sera

élevé, plus le taux de conversion des monomères en polymères sera important, jusqu'à une certaine mesure et plus le matériau sera biocompatible (diminution des monomères libres) mais plus le retrait de polymérisation sera potentiellement élevé. Les laboratoires ont mis au point des lampes avec des modes de photopolymérisation divers, permettant d'adapter l'insolation en fonction du cas clinique considéré et ainsi de limiter la rétraction. Il est un dernier facteur extrinsèque, et non des moindres, celui de l'épaisseur de l'incrément. Ce facteur, simple à maîtriser est souvent peu considéré par les chirurgiens dentistes, qui pour des raisons de simplifications cliniques préfèrent pratiquer des obturations coronaires en un seul apport. L'obturation doit être effectuée en plusieurs incréments d'une épaisseur maximale de 2mm en essayant d'avoir un minimum de murs dentinaires en contact avec la résine. C'est ce qu'on appelle le facteur de configuration (rapport du nombre de surfaces collées sur le nombre de surfaces non collées) ou facteur C (ce facteur est fortement lié à la géométrie de la cavité). En pratique, on essaiera de ne pas dépasser 2 murs. Plus le facteur C sera élevé (exemple cavité de classe V de Black), plus le coefficient de rétraction sera important (cf. figure 43). De plus, l'apposition de composite en couches fines, permet une meilleure diffusion de la lumière au travers du matériau et donc un taux de conversion plus élevé, augmentant les propriétés finales du composite.

Les facteurs intrinsèques, pour leurs parts, dépendent exclusivement de la nature chimique et de la structure de la résine composite. Le type de matériaux utilisé affectera la profondeur de polymérisation : plus les particules seront petites et plus la lumière sera diffractée (taille similaire aux longueurs d'ondes), plus la couleur sera saturée et plus la transmission de la lumière sera atténuée (nécessitant une augmentation de la durée d'insolation). Par ailleurs, la température du composite lors de la polymérisation aura également une incidence, ainsi, si un composite est à basse température, sortant du réfrigérateur par exemple, la polymérisation sera retardée et incomplète pour une même durée d'insolation. Le taux, la taille et le type de charges (Feilzer et coll., 1988), la présence d'agents de couplage (Condon et Ferracane, 2002), la concentration en photo-initiateurs (Venhoven et coll., 1996) sont donc autant de facteurs intrinsèques qui jouent un rôle dans le retrait de polymérisation.

La contrainte interne maximale apparaît durant la phase initiale de la polymérisation après le point gel et diminue ensuite avec le temps (Feilzer et coll., 1990a ; Alster et coll., 1997). Après ce point, les contraintes ne peuvent plus se dissiper au sein du matériau comme en phase plastique et vont donc potentiellement se transmettre aux parois de la cavité, risquant d'engendrer fêlures ou fractures du matériau et /ou des tissus dentaires pouvant aboutir à une perte significative de l'étanchéité.

Actuellement, la recherche de matériaux aux contractions et contraintes de polymérisation minimales reste un objectif majeur pour les fabricants (Chen et coll., 2006 ; Dewaele et coll., 2006) : ainsi le Filtek Silorane® de chez 3M ESPE™ a été conçu dans cet esprit. Ce nouveau matériau est totalement différent des composites conventionnels fondés sur la chimie des bases méthacrylates. Il repose sur la

récente technologie des siloranes avec ouverture d'anneaux (cf. figure 45 et 46). Le nom de silorane est une contraction des termes chimiques siloxanes et oxiranes. Les siloxanes sont connus dans différentes applications industrielles pour leur hydrophobie marquée. En incorporant les siloxanes dans la résine dentaire Silorane®, cette propriété a été transférée au matériau. Les oxiranes, quant à eux, confèrent au matériau ses propriétés mécaniques, en particulier sa résistance et sa stabilité face aux forces et influences physiques et physico-chimiques, et sont destinés à réduire le retrait de prise. Ces derniers ont été utilisés pendant de nombreuses années dans des domaines techniques pour lesquels une résistance mécanique élevée est requise comme par exemple dans la fabrication d'équipements sportifs (raquettes de tennis ou skis) ou dans les industries automobiles et aéronautiques. Ainsi, la polymérisation n'est plus radicalaire et diffère totalement de celle des résines méthacrylates. Ici, avec le matériau Silorane®, l'ouverture des anneaux au cours de la polymérisation permettrait de compenser en grande partie ce retrait. En effet, en théorie, ce procédé autoriserait un gain d'espace et une limitation de la perte de volume qui se produit au moment de la formation des liaisons chimiques entre les monomères.

D'autres alternatives éventuelles, à l'apparition des contraintes existent, comme par exemple l'utilisation d'un composite à basse viscosité (composite « flow » ou fluide) en tant que substitut dentinaire. Cette technique, visant à former une couche intermédiaire entre l'adhésif et la résine composite, aurait comme conséquence, du fait des propriétés élastique de la résine « flow », d'absorber en partie la contrainte engendrée par la contraction de prise, limitant ainsi les effets sur le tissu dentaire (Condon et coll., 2000 ; Montes et coll., 2001)

De nombreuses méthodes ont été décrites pour mesurer le retrait de polymérisation. Bowen en 1963, rapporte l'utilisation d'un dilatomètre à mercure, De Gee et coll. en 1981, améliorent le procédé pour l'adapter aux matériaux photopolymérisables. Brandyopadhyay en 1982, Goldman en 1983 et Rees et Jacobsen en 1989, utilisent des dilatomètres à eau. Watts et coll. en 2000 proposent une application du principe d'Archimède pour mesurer les variations dimensionnelles de plusieurs matériaux après leur prise dans différentes conditions. Simon et coll. en 2008, décrivent une méthode originale par vidéo-métrie.

Notre travail consiste à étudier et à comparer le retrait de polymérisation de deux matériaux : le Filtek Silorane® (SIL) et le Filtek P60® (P60) du laboratoire 3M Espe™ (cf. tableau 6), nos trois sujets d'études concerneront ces deux matériaux.

Pour la détermination du retrait de polymérisation, nous utilisons la technique dite de la déflexion d'une lame de verre décrite par Watts et Cash en 1991, qui consiste en la mesure du déplacement d'un capteur LVDT au cours de la polymérisation d'un disque de matériau.

Figure 43 : schéma représentant le facteur de configuration (De Gee et coll., 2006)

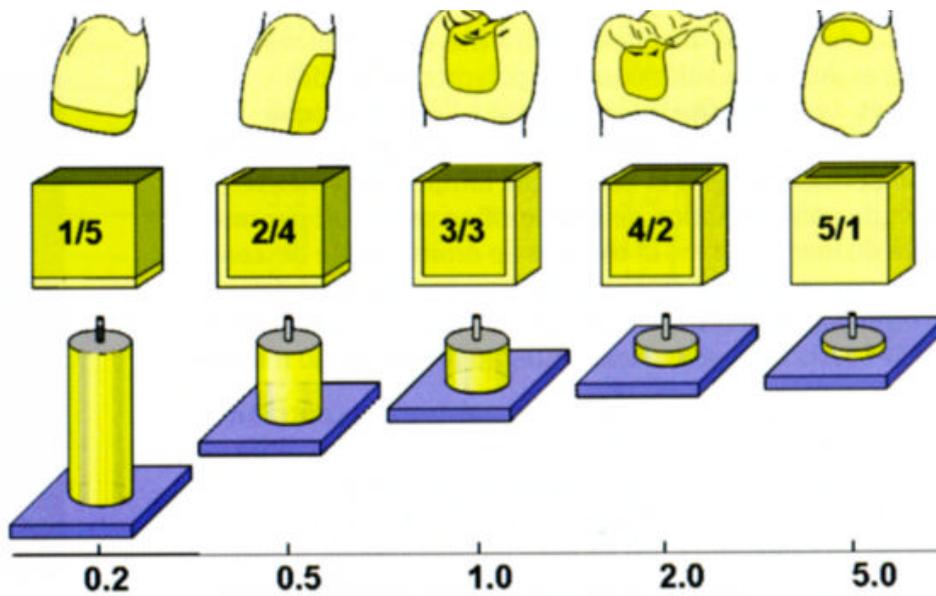


Figure 44 : schématisation du point gel (Meyer JM, 2009)

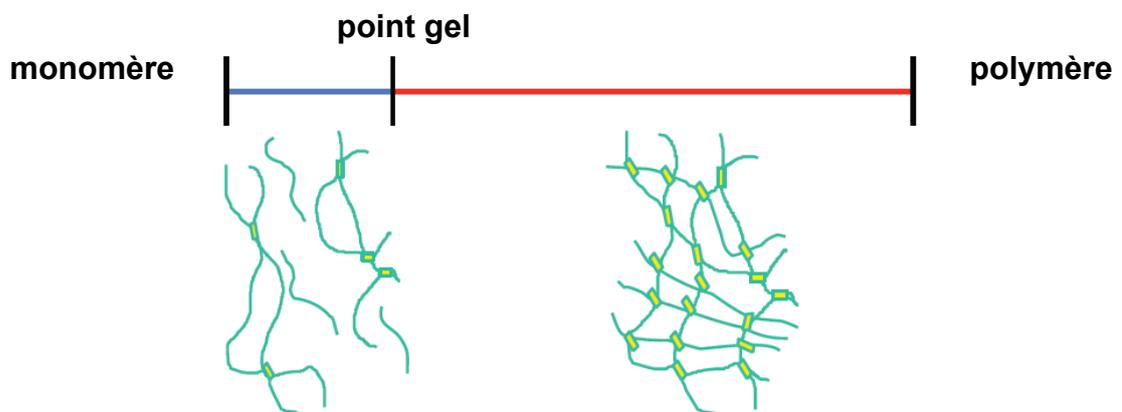


Figure 45 : schématisation de la réaction de polymérisation d'une résine méthacrylate

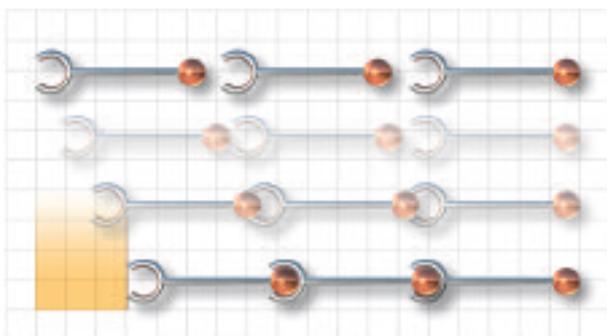


Figure 46 : schématisation de la réaction de polymérisation d'une résine Silorane®

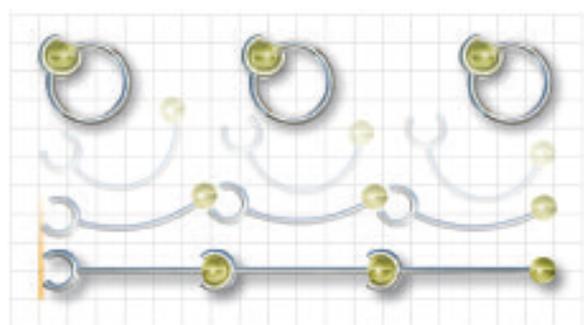


Tableau 6 : description des matériaux utilisés

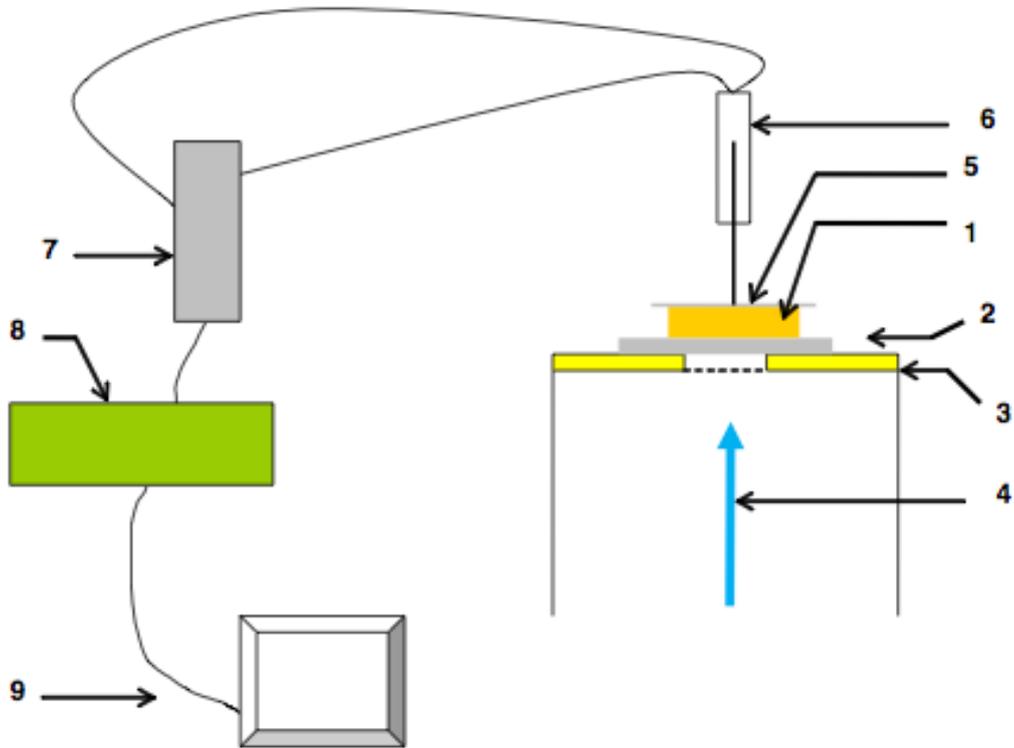
matériaux utilisés*				
nom commercial	laboratoire	composition	teinte	lots
Filtek Silorane®	3M ESPE™ (St.Paul.MI. USA)	<i>monomères</i> : oxirane, siloxane <i>charges</i> : (55% du volume, 76% en poids) : particules de quartz et de fluorures d'yttrium (particules de 0,1 à 2 µm)	A3	7BB
Filtek P60®	3M ESPE™ (St.Paul.MI. USA)	<i>monomères</i> : UDMA, TEGDMA, Bis EMA <i>charges</i> : (61% du volume, 81% du poids) : particules de ZrSiO ₄ (particules de 0,01 à 3,5 µm)	A3	9AN
UDMA= uréthane diméthacrylate ; TEGDMA= triéthylène glycol diméthacrylate Bis-EMA= polyéthylène glycol diéther diméthacrylate de bisphénol A				

* les compositions sont issues des documentations techniques internes du laboratoire 3M ESPE™

4.2. Matériel et méthode

- ❑ Les manipulations sont réalisées sous lumière inactinique.
- ❑ Un disque de matériau non polymérisé de 7mm de diamètre est placé dans un anneau de bronze de 1,16mm de hauteur et de 15mm de diamètre.
- ❑ L'anneau est positionné sur une plaque de verre maintenue elle-même sur une plaque en laiton fenêtrée (fenêtre de 10mm de diamètre) pour positionner une lampe à polymériser. La plaque de verre recevant le matériau est micro-sablée de façon à ce que ce dernier adhère au verre (cf. figure 47).
- ❑ Sur l'anneau de bronze et au contact de la surface du disque de matériau, est placée une lame de verre de 0,1mm d'épaisseur (lame élastique dont la résistance à la flexion est négligeable) qui reçoit une sonde (Linear Vertical Displacement Transducer LVDT GTX 2500, RDP Electronics, GB) reliée à un conditionneur générant un courant continu (Transducer-Conditionner OD 5, Solartron Metrology). Le déplacement de la sonde engendre une différence de potentiel (ddp) au niveau du conditionneur. Le signal est alors envoyé à un convertisseur analogique/numérique (High Resolution Data Logger ADC-16, Pico Technology Ltd.) qui le transforme de façon à ce qu'il soit lisible par le logiciel d'acquisition (Bioman, université de Manchester, GB).
- ❑ Pour que cette ddp soit convertie en μm , une étape de calibrage initial est nécessaire à l'aide d'un micromètre qui fait bouger la sonde de $40\mu\text{m}$ en $40\mu\text{m}$ toutes les 20 secondes durant 400 secondes. Ainsi la constante C peut être déterminée. On peut donc ensuite écrire : $U \text{ (mV)} \times C = d \text{ (}\mu\text{m)}$.
- ❑ La photopolymérisation du matériau est effectuée à l'aide d'une lampe LED 3M Espe Elipar Freelight 2®, en mode continu, à pleine puissance durant 20 secondes.
- ❑ Le déplacement de la sonde centrée sur le disque lié à la déflexion de la lame de verre est enregistré durant 180 secondes.
- ❑ La formule de conversion du déplacement de la sonde en pourcentage de retrait de polymérisation à un temps t est : $[(U_{\text{initiale}} \times C) - (U_t \times C)] \times (100/h)$, h étant la hauteur du disque de matériau en μm , U la ddp en mV et C la constante de calibrage.
- ❑ Les valeurs des contractions sont relevées pour les temps : 10s, 20s, 40s, 80s et 180s
- ❑ Trois disques de chaque matériau (Filtek Silorane® et Filtek P60®) sont ainsi testés.
- ❑ Les résultats sont analysés statistiquement à l'aide de tests non paramétriques de Kruskal-Wallis, suivis des tests multiples de comparaison de moyennes.

Figure 47 : représentation schématique de l'installation utilisée



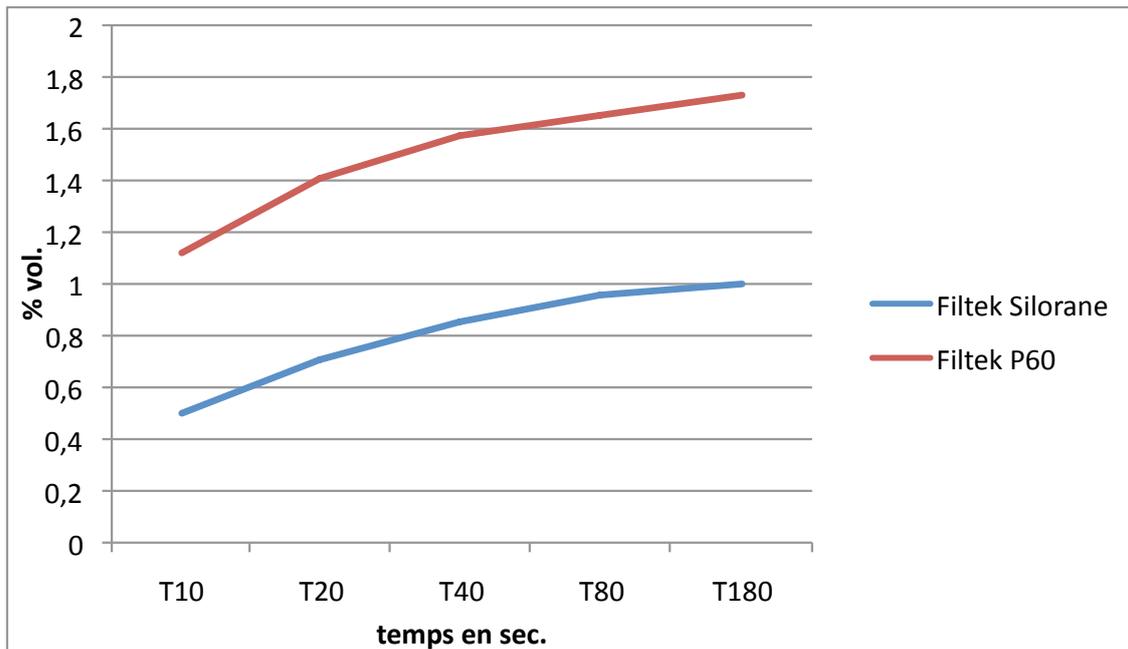
1 : anneau de bronze dans lequel est placé le disque de matériau ; 2 : plaque de verre support ; 3 : plaque de laiton fenêtrée ; 4 : rayon lumineux ; 5 : lame de verre de 0,1mm en contact du matériau ; 6 : capteur de déplacement (centré sur le matériau) ; 7 : conditionneur ; 8 : convertisseur ; 9 : traitement informatique

4.3. Résultats

Tableau 7 : pourcentage de retrait volumique

Moyenne du pourcentage de retrait volumique (\pm écart type) en fonction du temps					
Matériau (n=3)	T=10s	T=20s	T=40s	T=80s	T=180s
Filtek Silorane®	0,50 \pm 0,05 ^a	0,70 \pm 0,05 ^a	0,85 \pm 0,05 ^a	0,95 \pm 0,05 ^a	1,00 \pm 0,05 ^a
Filtek P60®	1,12 \pm 0,02 ^b	1,40 \pm 0,02 ^b	1,57 \pm 0,02 ^b	1,65 \pm 0,03 ^b	1,73 \pm 0,03 ^b
des exposants identiques dans chacune des colonnes indiquent des résultats non significativement différents					

Figure 48 : courbes du pourcentage de retrait volumique



Le tableau 7, rapporte la moyenne et l'écart-type des pourcentages de contraction volumique des 3 disques de chacun des matériaux testés à 10, 20, 40, 80 et 180 secondes.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des moyennes significativement différentes ($p < 0,05$) dans leur ensemble à tous les temps indiqués. On constate que le Filtek P60® présente la contraction de prise significativement la plus élevée (1,73% à 180s) tandis que le Filtek Silorane® présente la contraction de prise significativement la plus faible (1,00 % à 180s). On notera également de façon intéressante que la cinétique de retrait diffère entre les deux matériaux. Ainsi à la 10^e seconde de polymérisation, le Filtek Silorane® s'est contracté à hauteur de 50% de sa contraction à 180s ; à la 20^e seconde il s'est contracté à hauteur de 70% de la contraction finale mesurée. Pour le Filtek P60® le retrait à la 10^e et à la 20^e secondes de polymérisation sont respectivement de 65 et 81% de la contraction finale mesurée. Le Filtek Silorane® connaît donc une cinétique de contraction plus lente que le Filtek P60®.

La figure 48, rapporte ces valeurs sur un graphique, la pente plus importante du Filtek P60® permet d'objectiver la cinétique de contraction plus rapide pour ce dernier.

4.4. Discussion

Le retrait de polymérisation est une caractéristique délétère connue des résines composites sur laquelle travaillent la plupart des fabricants. Deux axes de recherche s'offrent à eux : modifier les composites déjà existants ou mettre au point de nouveaux monomères comme c'est le cas pour le Filtek Silorane®.

La méthode décrite par Watts et Cash (1991) utilisée ici repose sur la géométrie de l'échantillon testé. La forme en disque permet une direction de retrait de polymérisation guidée par la configuration de l'échantillon plutôt que par la direction du rayon lumineux (Watts et Al Hindi, 1999). Le retrait de polymérisation selon la direction radiale est négligeable tandis que le retrait maximal se fait selon la direction axiale. En conséquence, les mesures enregistrées sont assimilables à des mesures de retrait volumétrique (Davidson et Feilzer, 1997 ; Watts et Al Hindi, 1999). Cette technique ne mesure que le retrait de polymérisation après le point gel. Par ailleurs, l'épaisseur réduite de l'échantillon permet un taux de conversion équivalent entre sa face supérieure et sa face inférieure.

Dans notre étude, les valeurs de retrait de polymérisation des différents matériaux s'inscrivent dans une fourchette de résultats (entre 1,00 et 1,73%, cf. tableau 7) habituellement trouvées dans la littérature (Davidson et Feilzer, 1997 ; Kleverlaan et Feilzer, 2005 ; Gerdolle et coll., 2008). Le Filtek P60® est le matériau qui présente la contraction la plus importante (cf. tableau 7). D'un point de vue matriciel, le P60 contient du TEGDMA, jouant le rôle de diluant des monomères de plus haute viscosité (Bis-EMA et UDMA). La plus faible viscosité et le plus faible poids moléculaire du TEGDMA aboutissent à une augmentation du retrait : la taille réduite des monomères de TEGDMA favorise en effet la mobilité moléculaire, facilitant ainsi la formation d'un plus grand nombre de liaisons covalentes et donc une rétraction supérieure. Cette dilution s'avère cependant indispensable, car seuls, les monomères d'UDMA et de Bis-EMA, du fait de leur moindre mobilité ne sont capables que d'une faible mise en place de liaisons C-C (Lovell et coll., 1999a ; Lovell et coll., 1999b, Mendes et coll., 2005). Le Filtek Silorane® quant à lui, présente la contraction la plus faible, allant dans le sens des données annoncées par le fabricant. La géométrie des monomères en phase plastique, puis l'ouverture des molécules en forme d'anneaux avant leur assemblage par étirement puis emboîtement (cf. figure 46) permet une relative compensation du retrait de prise, justifiant ainsi que ce dernier se rétracte moins que le Filtek P60® à base de résine méthacrylate.

Le taux et le type de charges importent également. En effet, à volume de composite équivalent, plus faible est le volume de charges, plus important est le volume de matrice ; comme les charges minérales sont des solides ne se contractant pas, c'est la résine du fait de la conversion des monomères en polymères et de la déformation physique due à sa transition de gel à solide qui se contracte (Aw et Nicholls, 2001). Cependant, dans le cadre de notre étude, les matériaux choisis ont des taux de charges en volume très proches, 55% pour le Filtek Silorane® et 61% pour le Filtek P60®, rendant difficile l'imputabilité du taux des charges dans la

différence de retrait observée. Ainsi, si le taux de charges ne peut expliquer cette différence, le type de charges quant à lui jouera certainement un rôle dans ce phénomène. Effectivement, comme nous avons déjà pu le mentionner dans le chapitre sur les composites, le type de charges et plus encore la taille des charges, jouent un rôle dans ce retrait. Ainsi, pour un volume de résine composite donné, plus les particules seront petites, moins il faudra de résine pour les entourer et plus le volume de résine entre les particules sera faible ; alors qu'à l'inverse, de grosses particules nécessitent un volume de résine inter-particulaires plus élevé, initiant la formation d'un plus grand nombre de liaisons et des chaînes plus longues, générant plus de contraction (Feilzer et coll., 1988; Aw et Nicholls, 2001). De plus, des particules de grosse taille permettraient un meilleur passage du rayon lumineux au travers du matériau et de ce fait, une meilleure polymérisation et une contraction plus élevée (Li et coll., 1985). L'utilisation de charges hétérogènes permettrait un comblement des espaces entre les grosses particules par de plus petites. Cette configuration limiterait les distances inter-particulaires et la quantité de résine et donc la rétraction.

Le Filtek P60® est constitué de charges dont les tailles sont très hétérogènes, de 0,01 à 3,5µm, pouvant influencer à la baisse le coefficient de rétraction. Les charges du Filtek Silorane®, elles, certes moins hétérogènes voient leur diamètre maximal inférieur à celui du Filtek P60®, permettant certainement une meilleure homogénéité dans la disposition des charges.

Cependant, il semble qu'ici ; les facteurs type et taille de charges ne soient pas les facteurs prépondérants dans l'explication du différentiel de rétraction. On peut, sans doute penser que c'est la composition matricielle qui influe principalement sur ce dernier. D'une part, la présence de TEGDMA dans le P60, reconnue, du fait de sa petite taille et de sa mobilité comme majorant le retrait de prise et d'autre part, l'absence de réaction radicalaire liée à la non utilisation de méthacrylate dans le Silorane semblent une explication valable. L'utilisation d'une matrice à base d'oxiranes, avec des monomères en formes d'anneaux, qui en s'ouvrant, au début de la polymérisation, engendre une augmentation relative du volume matricielle. Cette dernière sera compensée ensuite par la mise en place des liaisons entre les monomères aboutissant à la formation des chaînes polymériques. Certes l'ouverture des anneaux ne permet pas de compenser entièrement la rétraction, mais les valeurs de l'ordre de 1% trouvées à 180 secondes dans notre expérimentation confirme l'intérêt de l'utilisation des oxiranes dans la volonté de diminuer le retrait de prise.

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la vitesse de polymérisation, que ce soit en rapport avec la structure interne du matériau, ou avec le type d'insolation, influencerait le coefficient de rétraction de prise. Il devient alors tout à fait intéressant d'explorer cette caractéristique avec nos deux matériaux.

La figure 48 ci-dessus, représentant les courbes du pourcentage de retrait volumique montre que la cinétique du retrait de Filtek Silorane® est plus lente que celle du Filtek P60®. Or, d'après de nombreuses études sur ce sujet, on sait que plus la cinétique de prise est lente et plus les contraintes auront potentiellement le

temps de se dissiper au sein du matériau. Effectivement, une cinétique plus lente autorisera, tant que le réseau polymère le permettra, c'est à dire tant que le taux de conversion ne sera pas trop élevé et n'aura pas engendré une trop grande rigidification, une relative relaxation des contraintes à l'intérieur même du composite. Ce qui en plus de diminuer les contraintes, limiterait possiblement le retrait de prise. Cette faible cinétique expliquerait en partie la faible génération de contraintes et le faible taux de rétraction annoncés par le fabricant. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'utilisation d'un système initiateur particulier, disposant de sels d'iode et de donneurs d'électrons générant des espèces cationiques réactives capables de déclencher la polymérisation par l'ouverture des anneaux, en plus de la camphoroquinone. Il semblerait que ce système d'initiation permette de ralentir la cinétique de polymérisation et donc, dans une certaine mesure, la diminution des contraintes.

Nos résultats vont dans le sens des données du fabricant, en termes de retrait de polymérisation. Ce dernier prônait un matériau se rétractant à moins de 1%, ce qui s'est révélé exact dans notre étude. Toutefois, bien d'autres propriétés, mécaniques, physico-chimiques et esthétique, restent encore à étudier afin de caractériser au mieux ce matériau.

Nous nous proposons donc de continuer à étudier ce dernier, toujours en comparaison avec le Filtek P60® en termes d'absorption/solubilité et d'étanchéité.

5. Etude de l'absorption d'eau et de la solubilité

5. Etude de l'absorption d'eau et de la solubilité

5.1. Introduction

Les matériaux d'obturation coronaire, placés au sein de la cavité buccale, sont en relation étroite avec les différents éléments constituant ce milieu. Ce dernier doit être considéré comme un espace circonscrit (dents, langue, lèvres, joues, palais, plancher de bouche, gencives, muqueuses), siège de nombreuses interactions entre ses constituants. Ce milieu complexe, est baigné par les sécrétions salivaires, les produits apportés par le fluide gingival, la flore microbienne résidente ou en transit, les aliments de passage ou retenus, il contient également des cellules épithéliales desquamées, des bactéries, de nombreux électrolytes d'origine plasmatique, des éléments sanguins, l'air inspiré et expiré etc. (Humphrey et Williamson, 2001). Des interactions entre tous ces éléments dépendent l'état physiologique ou pathologique des dents, du parodonte et des muqueuses et par conséquent la pérennité de nos restaurations. La salive est composée à 99% d'eau, le 1% restant est représenté par des constituants organiques et inorganiques et son pH varie physiologiquement entre 5,3 et 7,8 chez l'homme, d'où l'importance d'étudier le comportement de ces matériaux en termes d'absorption d'eau et de solubilité.

De nombreuses études s'accordent à dire que les composites absorbent des quantités significatives d'eau, autour de 2% en poids mais ce chiffre peut rapidement augmenter selon le type de matériau utilisé. Ce phénomène est progressif, de plusieurs jours à plusieurs semaines, voire plusieurs mois. Effectivement, un composite avec une faible concentration en charges, par opposition à un composite hautement chargé en volume (avec un volume matricielle moindre) absorbera plus d'eau, car cette dernière pourra plus aisément s'infiltrer dans le polymère et y jouer son rôle de plastifiant.

Ces phénomènes de dégradation hydrique sont marqués par l'hydrolyse, décrite comme la réaction de l'eau sur les chaînes de polymère, pouvant entraîner la scission de ces chaînes. Cependant, l'influence de l'eau sur les propriétés des composites, se manifeste dès l'étape de mise en forme du matériau, d'où l'intérêt de leur mise place sous champ opératoire, limitant de fait, toute contamination hydrique, y compris celle de l'air exhalé. La présence d'eau dès cette étape, aurait des répercussions sur la densité, la cristallinité, la température de transition vitreuse « Tg » (intervalle de température à travers lequel la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux, solide), l'absorption d'eau et de colorants, en somme, sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et esthétiques du matériau.

L'absorption d'eau se manifeste par une expansion volumétrique, dont on pourrait penser qu'elle compense la contraction de prise, permettant ainsi une augmentation potentielle de l'étanchéité à l'interface dent/matériau (Feilzer et coll., 1990 ; Kanchanasita et coll., 1997 ; Huang et coll., 2002). Cependant, cette expansion et donc, la variation dimensionnelle du matériau ne peut être considérée comme un phénomène de compensation superposable au retrait de polymérisation

tant en termes de localisation géographique qu'en terme chronologique. De plus, des phénomènes de « surcompensation » sont à craindre car affectant possiblement la qualité de l'interface dent/matériau. Autrement dit, ce phénomène étant progressif, il ne peut compenser l'endommagement des liaisons dent/matériau dû à la rétraction de prise et encore moins récupérer l'accroche micromécanique perdue. La prise d'eau et la solubilité des résines polymères auront, d'un point de vue clinique, plusieurs conséquences. Parmi celles-ci, on retrouve : une diminution de la résistance à la flexion et à l'usure, une diminution du module d'élasticité et des propriétés optiques, l'augmentation du fluage (déformation progressive et permanente d'un matériau soumis à une charge occlusale), l'apparition de colorations à des degrés divers selon les individus car si le composite est capable d'absorber de l'eau, il fixera également les pigments des liquides colorés (café, thé, vin...) entraînant des dyschromies dans la masse du composite. Il est aussi une conséquence non négligeable de cette dégradation hydrique : il s'agit de la libération d'espèces chimiques potentiellement nocives dans la cavité buccale, voire même, à distance, dans l'organisme (Oysaed et Ruyter, 1986 ; Ferracane et coll., 1987 ; Cattani-Lorente et coll., 1999 ; Ortengren et coll., 2000).

Outre les phénomènes d'érosion et autres usures mécaniques (Geurtzen, 1998) qui libèrent des composants de la résine, l'eau elle même engendre également la libération d'espèces chimiques au pouvoir nocif, soulevant le problème de la biocompatibilité de nos restaurations (Oysaed et coll., 1988 ; Ferracane, 1994 ; Geurtsen, 1998 ; Hamid et coll., 1998 ; Geurtsen et coll., 1998 ; Polydorou et coll., 2007). Ce phénomène résulte en grande partie d'une polymérisation incomplète, laissant libres des espèces chimiques n'ayant pas réagi au sein du matériau polymérisé. Des monomères résiduels (Tanaka et coll., 1991 ; Palmer et coll., 1999 ; Ortengren et coll., 2000 ; Sideriou et coll., 2003), des charges (Soderholm, 1990), des activateurs et des inhibiteurs de polymérisation (Rathburn et coll., 1991) ou encore des produits de dégradation tel que du formaldéhyde (Oysaed et coll., 1988) ou de l'acide méthacrylique (Munksgaard et Freund, 1990) ont été identifiés comme pouvant filtrer à partir de matériaux à base de résine. Ces divers composants sont potentiellement agressifs pour l'environnement tissulaire et cellulaire. Plusieurs études ont mis en avant, leur cytotoxicité sur les fibroblastes (Geurtsen, 1998 ; Moharamzdeh et coll., 2007) ou sur les odontoblastes (Mac Dougall, 1997) ainsi que leurs effets allergènes, mutagènes ou génotoxiques (Stanley, 1992 ; Katsuno et coll., 1995 ; Heil et coll., 1996 ; Soderholm et coll., 1999 ; Darmani et coll., 2006 ; Samuelsen, 2008 ; Knezevic et coll., 2008). Les travaux de Jontell et collaborateurs, datant de 1995 ont rapportés que les monomères ainsi libérés, peuvent être à l'origine d'une diminution du potentiel immunitaire de la pulpe et provoquer une inflammation pulpaire chronique (Gwinnett et Tay, 1998).

La diffusion des molécules d'eau dans les polymères s'effectue par saut de site hydrophile en site hydrophile avec une fréquence et une longueur de saut différente d'un polymère à l'autre (Fritz et Hofmann, 1997 ; Kucukpinar et Doruker, 2003). Si la phase cristalline d'un polymère peut être détruite par l'eau et que de l'eau peut interagir à la surface des cristaux (Laporta et coll., 1999), il est

généralement admis que l'absorption d'eau se passe dans la phase matricielle d'une résine composite. Toutefois, si tous les auteurs s'accordent à dire que l'eau est présente dans les polymères sous différentes formes, ou plutôt sous différents modes d'interaction, les auteurs ne s'accordent pas sur la nature de ces interactions. La gamme des « populations d'eau » présentes au sein du matériau peut être ainsi décrite : eau libre, eau liée par une ou deux liaisons hydrogènes (liaison H) au polymère, eau formant une liaison H avec le polymère et une liaison H avec une autre molécule d'eau, ou encore l'eau en *clusters* (en chaîne).

Cependant, il semblerait que le degré d'absorption d'eau et la solubilité soient également liés à l'acidité des fluides environnants (Nicholson et Czarnecka, 2004). Le pH de la salive, le catabolisme des glucides, la fermentation bactérienne induisant la production d'acide lactique (Shimizu et coll., 2008), la consommation de boisson acide (type Coca Cola® d'un pH environ égal à 3,5), etc. sont autant de facteurs qui vont pouvoir potentialiser ces phénomènes.

L'absorption d'eau et la solubilité sont donc deux facteurs prépondérants qui influencent la qualité du matériau mais aussi la qualité de l'interface (joint dent/matériau), ce qui conditionne pour une grande part, la qualité de la restauration et sa pérennité.

Notre étude a pour objectif d'évaluer ces deux paramètres par mesure des différentiels de masse après un séjour dans l'eau, pour deux matériaux (Filtek P60® et Filtek Silorane®) d'obturation à base de résine. Parallèlement à ce travail, la même expérimentation est menée en milieu acide (acide lactique à 0,01M) de manière à se rapprocher le plus possible des conditions cliniques.

5.2. Matériel et méthode

- Le matériel utilisé est :
 - Un moule en poly-tétra-fluoro-éthylène (PTFE) dont les dimensions internes sont de 15 ± 1 mm de diamètre et $1 \pm 0,1$ mm d'épaisseur (fabriqué sur mesure par Loraplast®, Essey lès Nancy, France) (cf. figure 49)
 - Une plaque en polyméthacrylate (Plexiglas®) d'environ 0,5 mm d'épaisseur
 - Deux plaques métalliques de dimensions supérieures à celle du moule
 - Un serre-joint
 - Une lampe à photopolymériser (lampe LED 3M Elipar Freelight 2 de 1000 mW.cm^{-2})
 - Une étuve (Firlabo®, France)
 - Du gel de silice (granulés de 2 à 5 mm avec indicateur de saturation, Silicagel®, Prolabo, Rhône Poulenc, France) conservé dans un four à 150°C
 - Une balance électronique d'une précision au $10^{\text{ème}}$ de milligramme (Denver Instrument M-120®, Denver Instr. Co., USA)
 - Un pied à coulisse électronique précis au $100^{\text{ème}}$ de millimètre (FACOM® 1300, norme DIN 862, identification 281747)
 - De l'eau distillée (eau distillée 5 fois, lot 51670 Stalabo Coopération Pharmaceutique Française®)
 - Solution d'acide lactique 0,01 M (Préparation du Docteur Gilles Chabrier, BRUYERES, lot n°10003)
 - Deux matériaux d'obturation, le Filtek Silorane® et le Filtek P60® (cf. tableau 6)

- Deux lots de 5 disques de chaque matériau, sont confectionnés selon le protocole suivant (cf. figure 50)
 - Le moule est rempli de matériau légèrement en excès
 - La plaque de polyméthacrylate est positionnée sur le moule au contact du matériau
 - Une plaque métallique est placée sur la plaque de polyméthacrylate, l'autre sous la face inférieure du moule
 - L'ensemble est serré à l'aide du serre-joint afin de faire fuser l'excédent
 - Les plaques métalliques sont ôtées, une première polymérisation de 40 secondes est effectuée au centre du disque
 - La plaque de polyméthacrylate est enlevée, une polymérisation de 160 secondes en 8 points différents (soit 8×20 secondes) est effectuée (cf. figure 51)
 - Le disque de matériau est démoulé, la face non exposée à l'irradiation lumineuse est polymérisée selon le même protocole
 - Les excédents de matériaux sont supprimés délicatement à l'aide d'une lame n°15 puis les bords du disque sont légèrement polis à la main avec un papier abrasif d'une granulométrie de $15\mu\text{m}$ (P1200 ISO 6344)

□ Les disques sont soumis à une dessiccation afin de déterminer leur masse **M1** selon le protocole suivant :

- Les disques sont placés dans un dessiccateur accompagnés de gel de silice préalablement sorti du four
- Le tout est stocké dans une étuve à $37 \pm 1^\circ\text{C}$
- Tous les 7 jours, les disques sont pesés : pour cela ils sont préalablement sortis de l'étuve et placés dans un second dessiccateur avec des grains de silice dans une étuve à $23 \pm 1^\circ\text{C}$ deux heures avant la pesée
- Cette procédure est menée tous les 7 jours jusqu'à ce que la masse demeure constante d'une semaine sur l'autre à $\pm 1\mu\text{g}$ près
- Au 35^{ème} jour de dessiccation (5 semaines), la masse demeurant constante est notée **M1**
- Les disques sont mesurés avec le pied à coulisse électronique ; le diamètre estimé (DIAM M) est la moyenne de deux diamètres mesurés en deux directions différentes (midi / 6 heures et 9 heures / 3heures) ; l'épaisseur estimée (EP M) est la moyenne de 5 mesures en cinq points différents (au centre du disque, à midi, à 3, 6 et 9 heures) (cf. figure 51) ; le volume **V** en mm^3 de chaque disque est déterminé par la formule $[(\text{DIAM M})/2]^2 \times \pi \times (\text{EP M})$

□ Cinq disques de chacun des matériaux sont placés dans l'eau distillée et une deuxième série de cinq disques est placée dans l'acide lactique pendant une semaine dans l'étuve à 37°C , afin de déterminer leur masse **M2** selon le protocole suivant :

- Les disques sont immergés dans l'eau distillée ou dans l'acide lactique dans des cubes d'immersion de 30/30/20 mm (l/L/h)
- Après 7 jours, les disques sont sortis de l'eau distillée ou de l'acide, rincés brièvement à l'eau, légèrement tamponnés avec du papier absorbant et agités 15 secondes dans l'air puis immédiatement pesés
- A l'issue des 7 jours, la masse **M2** est déterminée

□ Les disques sont à nouveau soumis à dessiccation selon le même protocole que celui utilisé pour déterminer **M1**. Au bout de 35 jours, la masse constante **M3** est relevée

□ L'absorption est calculée pour chacun des disques en $\mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$ avec la formule :
$$\text{Absorption} = (\mathbf{M2} - \mathbf{M3}) / \mathbf{V}$$

□ La solubilité de chaque disque est calculée en $\mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$ avec la formule :
$$\text{Solubilité} = (\mathbf{M1} - \mathbf{M3}) / \mathbf{V}$$

□ Le pourcentage de gain de masse lié à l'absorption est calculé ainsi :
$$(\mathbf{M2} - \mathbf{M3}) / \mathbf{M2}$$

- Le pourcentage de perte de masse liée à la solubilité est calculé ainsi :
 $(M1 - M3) / M1$

- Les résultats sont analysés statistiquement à l'aide du test non paramétrique de Kruskal- Wallis suivi de tests *t* de comparaison multiple ajustés par Bonferroni.

Figure 49 : moule en PTFE (Téflon®) de 50mm de diamètre au total, en son centre un cylindre creusé de 15mm de diamètre et de 1mm de profondeur

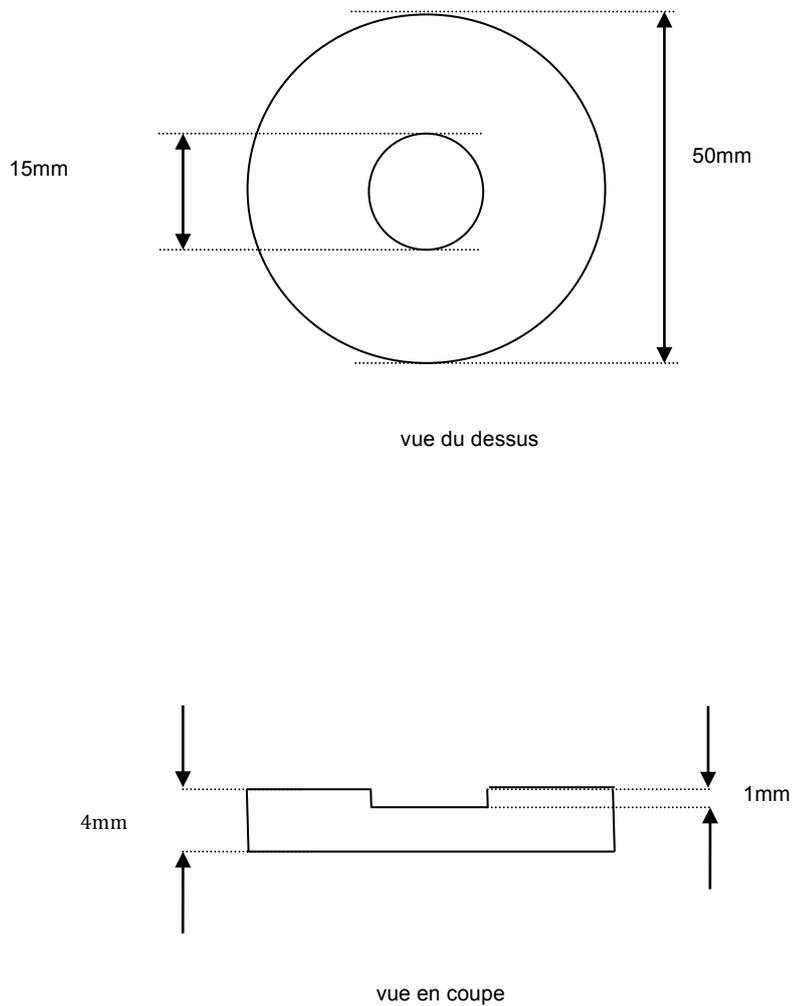
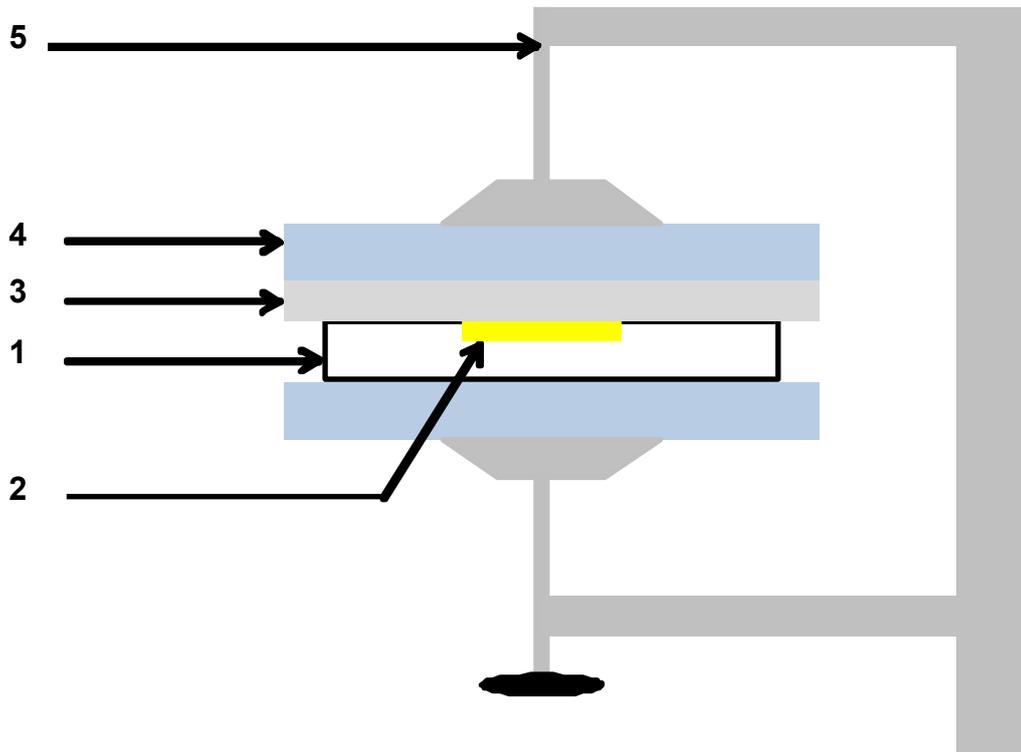
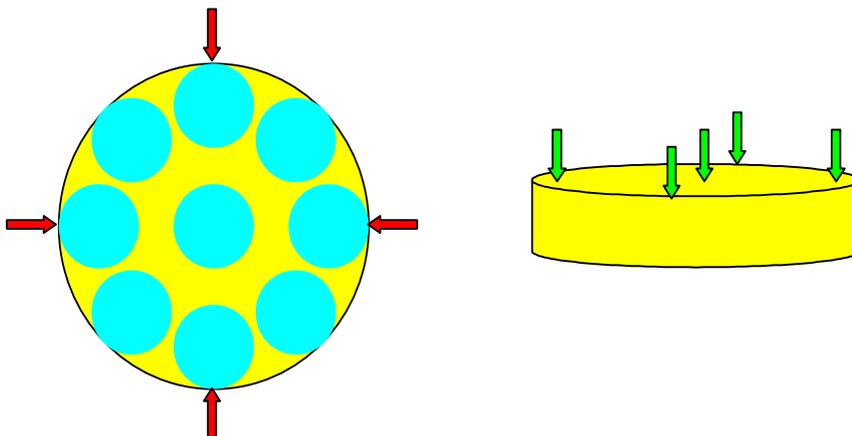


Figure 50 : représentation schématique du matériel utilisé pour la réalisation des disques



1 : moule PTFE ; 2 : matériau ; 3 : plaque en polyméthacrylate ; 4 : plaques métalliques ; 5 : serre-joint

Figure 51 : schématisation des zones de photopolymérisation



Les zones bleues correspondent aux 9 zones de polymérisation par face, les flèches rouges montrent les 2 mesures du diamètre du disque et les flèches vertes les 5 localisations des mesures d'épaisseur.

5.3. Résultats

Les résultats de nos mesures sont présentés dans les tableaux 8 à 15.

En bleu correspondent les tableaux des échantillons en immersion dans l'eau et en jaune correspondent les échantillons en immersion dans l'acide lactique.

Tableau 8 : masses relevées au cours de la première dessiccation (g)
(échantillons destinés à une immersion dans l'eau distillée)

Echantillon (eau)	1ère dessiccation à 37°C (g)					
	27/10/08	03/11/08	10/11/08	17/11/08	24/11/08	01/12/09
	J0	J7	J14	J21	J28	J35
SIL1	0,4486	0,44917	0,44922	0,44941	0,44942	0,44935
SIL2	0,42586	0,42646	0,42655	0,42669	0,42675	0,4267
SIL3	0,42802	0,42854	0,42863	0,42875	0,42876	0,42868
SIL4	0,44125	0,44181	0,44189	0,442	0,44201	0,44194
SIL5	0,43813	0,43872	0,43891	0,439	0,43905	0,43902
P601	0,4703	0,46971	0,46951	0,4695	0,46943	0,46932
P602	0,45897	0,45825	0,45806	0,45801	0,4579	0,45777
P603	0,42485	0,4242	0,42405	0,42403	0,42396	0,42386
P604	0,46385	0,46331	0,46319	0,46317	0,46315	0,46305
P605	0,46425	0,46376	0,46362	0,46363	0,46357	0,46348

Tableau 9 : masses relevées au cours de la première dessiccation (g)
(échantillons destinés à une immersion dans l'acide lactique)

Echantillon (ac lactique)	1ère dessiccation à 37°C (g)					
	27/10/08	03/11/08	10/11/08	17/11/08	24/11/09	01/12/09
	J0	J7	J14	J21	J28	J35
SIL1	0,479	0,47956	0,47975	0,47977	0,47983	0,47979
SIL2	0,4689	0,46944	0,4696	0,46968	0,46978	0,46973
SIL3	0,43551	0,43613	0,43622	0,43626	0,43636	0,43632
SIL4	0,47385	0,47445	0,4746	0,47466	0,47476	0,4747
SIL5	0,42076	0,42127	0,42141	0,42149	0,42153	0,42147
P601	0,45038	0,44973	0,44955	0,4495	0,44952	0,44939
P602	0,4784	0,47767	0,47741	0,4774	0,47741	0,47728
P603	0,42719	0,42663	0,4265	0,42641	0,42642	0,42629
P604	0,44754	0,44687	0,44669	0,44664	0,44663	0,44642
P605	0,45987	0,45932	0,45915	0,45911	0,45911	0,45897

Tableau 10 : détermination du volume des échantillons destinés à une immersion dans l'eau (mm³)

Echantillon (eau)	Mesures des échantillons (mm)									VOLUME
	DIAM1	DIAM2	DIAM M	EP1	EP2	EP3	EP4	EP5	EP M	
SIL1	15,35	15,45	15,4	1,36	1,26	1,2	1,34	1,33	1,298	241,77
SIL2	15,42	15,44	15,43	1,25	1,21	1,14	1,17	1,34	1,222	228,5
SIL3	15,1	15,09	15,1	1,17	1,23	1,39	1,18	1,2	1,234	220,84
SIL4	15,22	15,05	15,14	1,22	1,41	1,27	1,28	1,25	1,286	231,36
SIL5	15,06	15,03	15,05	1,33	1,25	1,29	1,29	1,29	1,29	229,33
P601	15,02	15,03	15,03	1,39	1,27	1,31	1,4	1,3	1,334	236,52
P602	14,94	14,96	14,95	1,34	1,36	1,31	1,3	1,27	1,316	231,01
P603	15,13	15,06	15,1	1,17	1,26	1,2	1,15	1,16	1,188	212,6
P604	15,02	15	15,01	1,28	1,27	1,29	1,29	1,28	1,282	226,85
P605	15,03	15,05	15,04	1,3	1,37	1,42	1,23	1,42	1,348	239,48

Tableau 11 : détermination du volume des échantillons destinés à une immersion dans l'acide lactique (mm³)

Echantillon (ac lactique)	Mesures des échantillons (mm)									VOLUME
	DIAM1	DIAM2	DIAM M	EP1	EP2	EP3	EP4	EP5	EP M	
SIL1	15,13	15,17	15,15	1,38	1,47	1,34	1,37	1,38	1,388	250,21
SIL2	15,18	15,08	15,13	1,37	1,37	1,29	1,4	1,34	1,354	243,44
SIL3	15,34	15,37	15,36	1,22	1,32	1,3	1,16	1,18	1,236	228,88
SIL4	15,26	15,08	15,17	1,44	1,5	1,38	1,47	1,34	1,426	257,74
SIL5	15,44	15,36	15,4	1,35	1,2	1,19	1,15	1,35	1,248	232,46
P601	15,05	15,11	15,08	1,24	1,32	1,37	1,32	1,22	1,294	231,11
P602	15,07	15,09	15,08	1,29	1,32	1,3	1,33	1,3	1,308	233,61
P603	15,13	15,17	15,15	1,15	1,14	1,23	1,17	1,22	1,182	213,08
P604	14,97	14,94	14,96	1,3	1,24	1,27	1,29	1,25	1,27	223,08
P605	15,03	15,03	15,03	1,25	1,35	1,28	1,25	1,23	1,272	225,68

Tableau 12 : masses relevées après la phase d'immersion de 7 jours dans l'eau (g)

Echantillon (eau)	Immersion dans l'eau bidistillée (étuve à 37°C)(g)
	08/12/08
	J7
SIL1	0,45108
SIL2	0,42846
SIL3	0,43042
SIL4	0,44399
SIL5	0,44074
P601	0,47275
P602	0,46113
P603	0,42708
P604	0,46642
P605	0,46683

Tableau 13 : masses relevées après la phase d'immersion de 7 jours dans l'acide (g)

Echantillon (ac lactique)	Immersion dans l'acide lactique (étuve à 37°C)(g)
	08/12/08
	J7
SIL1	0,48199
SIL2	0,47171
SIL3	0,4382
SIL4	0,47712
SIL5	0,42386
P601	0,45295
P602	0,48081
P603	0,42976
P604	0,44968
P605	0,46232

Tableau 14 : masses relevées au cours de la seconde dessiccation (g)
(échantillons ayant été placés dans l'eau distillée)

Echantillon (eau)	2ème dessiccation à 37°C (g)			
	15/12/09	29/12/09	05/01/09	12/01/10
	J7	J21	J28	J35
SIL1	0,44963	0,44954	0,44953	0,44944
SIL2	0,42699	0,4269	0,42693	0,42686
SIL3	0,4289	0,42883	0,42883	0,4288
SIL4	0,4421	0,442	0,44201	0,44192
SIL5	0,43936	0,43924	0,43925	0,4392
P601	0,46982	0,46922	0,46912	0,46899
P602	0,45811	0,4576	0,4575	0,45755
P603	0,42406	0,42362	0,4235	0,4235
P604	0,46352	0,46304	0,46297	0,46292
P605	0,46392	0,4634	0,46335	0,46331

Tableau 15 : masses relevées au cours de la seconde dessiccation (g)
(échantillons ayant été placés dans l'acide lactique)

Echantillon (ac lactique)	2ème dessiccation à 37°C (g)			
	15/12/09	29/12/09	05/01/09	12/01/10
	J7	J21	J28	J35
SIL1	0,4803	0,48	0,48005	0,48
SIL2	0,4701	0,46998	0,47002	0,47
SIL3	0,43663	0,43658	0,43659	0,43655
SIL4	0,47524	0,47499	0,47499	0,47493
SIL5	0,42187	0,42166	0,42168	0,42171
P601	0,44976	0,4491	0,44908	0,44898
P602	0,478	0,47723	0,47723	0,47708
P603	0,42674	0,42612	0,4261	0,42597
P604	0,44669	0,4461	0,44604	0,44589
P605	0,45938	0,45865	0,45863	0,45851

Figure 52 : graphique des variations de masse du Filtek Silorane dans l'eau et dans l'acide (g)

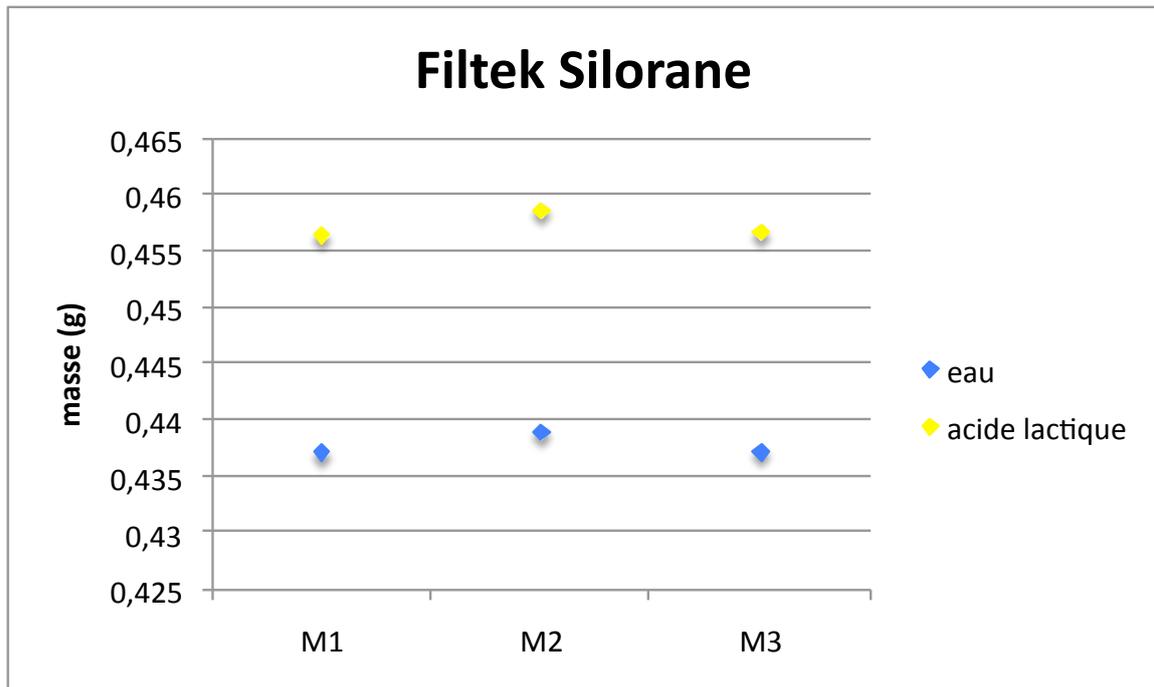


Figure 53 : graphique des variations de masse du Filtek P60 dans l'eau et dans l'acide (g)

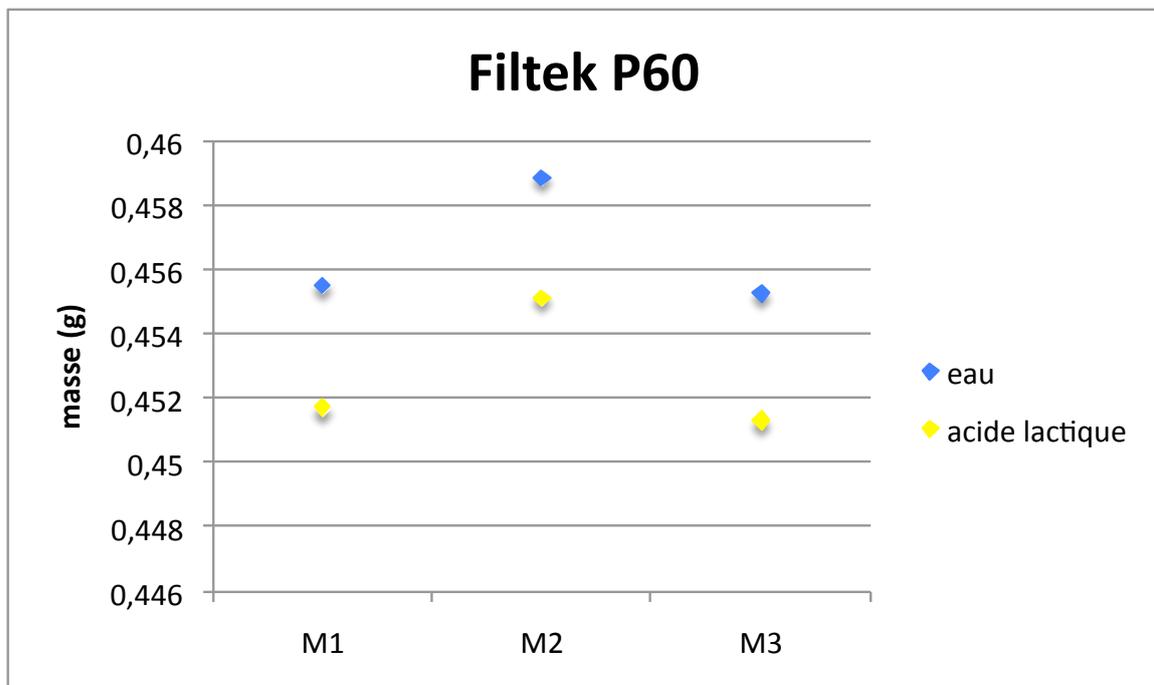
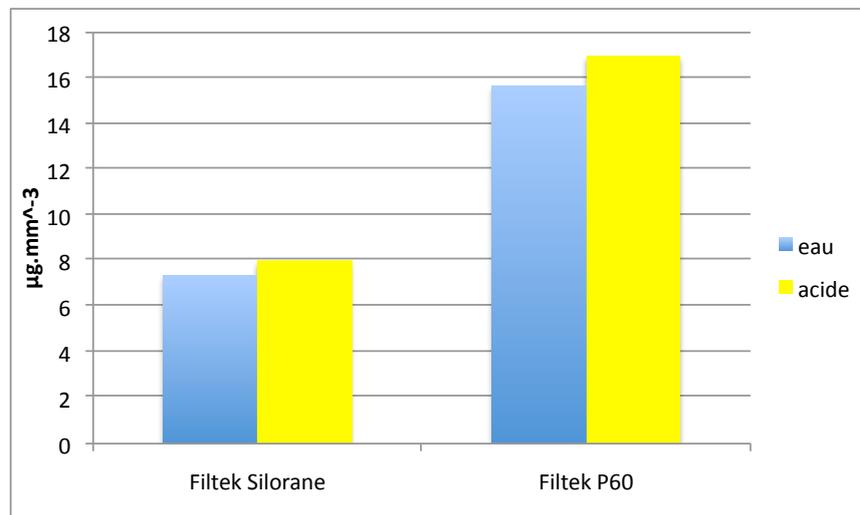


Tableau 16 : absorption moyenne des matériaux dans l'eau et dans l'acide lactique

absorption moyenne exprimée en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ (\pm écart type) dans l'eau distillée (n=5) et dans l'acide lactique (0,01M) (n=5)				
matériau	absorption (eau)	% de gain de masse	absorption (acide)	% de gain de masse
Filtek Silorane	$7,36 \pm 0,9^a$	0,39	$7,99 \pm 0,9^a$	0,42
Filtek P60	$15,67 \pm 0,8^b$	0,78	$16,96 \pm 0,7^b$	0,84

dans chaque colonne les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents
dans chaque ligne les résultats avec le même symbole ne sont pas statistiquement différents

Figure 54 : histogramme de l'absorption dans l'eau et dans l'acide lactique



Les tests non paramétriques de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$) indiquent des résultats pour les matériaux significativement différents dans leur ensemble pour l'absorption.

Les tests non paramétriques de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$) indiquent des résultats pour l'acide lactique et l'eau non significativement différents dans leur ensemble pour l'absorption pour chacun des matériaux.

Le test t multiple ajusté de Bonferroni indique que P60 absorbe dans l'eau et l'acide lactique significativement plus que SIL.

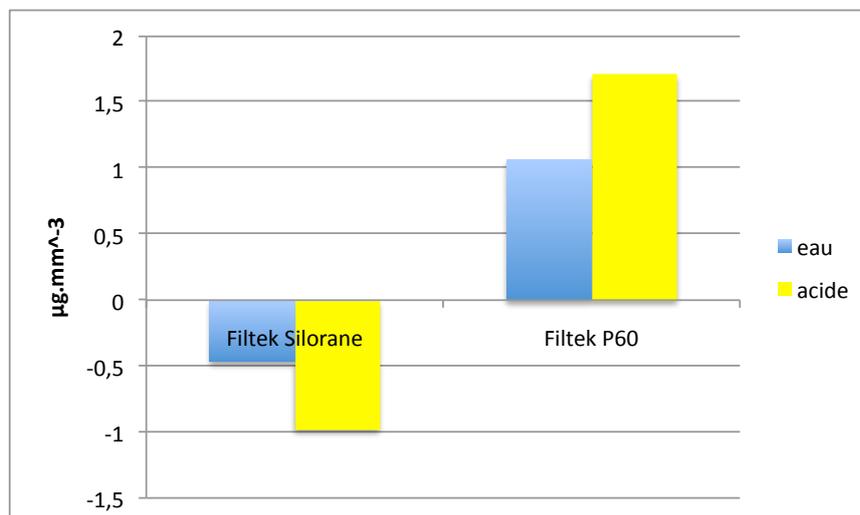
Le test t multiple ajusté de Bonferroni indique que SIL et P60 n'absorbent pas significativement plus dans l'acide lactique que dans l'eau.

Tableau 17 : solubilité moyenne des matériaux dans l'eau et dans l'acide lactique

solubilité moyenne exprimée en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ (\pm écart type) dans l'eau distillée (n=5) et dans l'acide lactique (0,01M) (n=5)				
matériau	solubilité (eau)	% de perte de masse	solubilité (acide)	% de perte de masse
Filtek Silorane	$-0,46 \pm 0,3^{a\gamma}$	- 0,02	$-0,98 \pm 0,1^{a\gamma}$	- 0,05
Filtek P60	$1,06 \pm 0,5^{b\phi}$	0,05	$1,7 \pm 0,6^{b\phi}$	0,08

dans chaque colonne les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents
dans chaque ligne les résultats avec le même symbole ne sont pas statistiquement différents

Figure 55 : histogramme de la solubilité dans l'eau et dans l'acide lactique



Les tests non paramétriques de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$) indiquent des résultats pour les matériaux significativement différents dans leur ensemble pour la solubilité.

Les tests non paramétriques de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$) indiquent des résultats pour l'acide lactique et l'eau non significativement différents dans leur ensemble pour la solubilité pour chacun des matériaux.

Le test t multiple ajusté de Bonferroni indique que P60 se solubilise dans l'eau et l'acide de manière significative, alors que SIL ne se solubilise pas.

Le test t multiple ajusté de Bonferroni indique que P60 ne se solubilise pas significativement plus dans l'acide que dans l'eau. SIL quant à lui ne se solubilise pas ; ni dans l'eau, ni dans l'acide.

5.4. Discussion

L'absorption d'eau et la solubilité sont deux caractéristiques non négligeables de nos obturations. La solubilité intervient dans la dégradation des restaurations et dans leur biocompatibilité du fait de la libération de différentes espèces chimiques. L'absorption d'eau engendre des variations dimensionnelles et des colorations internes. Le milieu buccal est un milieu composé à 99% d'eau, il est donc important de savoir comment évoluent nos restaurations dans de telles conditions. Aussi ces propriétés sont-elles intéressantes à quantifier puisqu'elles participent pleinement à l'évaluation de l'aptitude clinique du matériau.

Avec un rayon d'environ 0,158nm, les molécules d'eau sont capables de diffuser au travers des polymères du fait de leur taille inférieure à la distance existant entre les chaînes desdits polymères de la matrice résineuse (Tamai et coll., 1995). Du point de vue moléculaire, les mécanismes de diffusion sont une migration par étapes des atomes de site en site (Callister, 1994). En réalité, deux approches sont mentionnées dans la littérature pour expliquer la diffusion d'eau dans un réseau de polymères. Dans la théorie du volume disponible (*free volumetric theory*), la concentration d'eau à l'équilibre est liée aux micro-vides ou à d'autres défauts morphologiques dans lesquels l'eau diffuse sans aucun lien chimique avec la structure du matériau. Une autre théorie (*interaction theory*) propose d'expliquer la diffusion d'eau par la formation de proche en proche de liaisons entre les molécules d'eau et des groupements polaires des chaînes de polymères, principalement celles pouvant former des liaisons hydrogènes et en particulier les groupements hydroxyles. Les deux théories sont actuellement acceptées (Bellenger et coll., 1989), les deux mécanismes pouvant se produire simultanément. Toutefois, les polymères absorbent l'eau à des degrés divers selon leurs microstructures et leurs particularités moléculaires (Venz et coll., 1991) : ainsi la polarité de la structure moléculaire, la présence de groupements hydroxyles disponibles, la longueur et la structure tridimensionnelle des chaînes de la matrice, la présence d'espèces chimiques résiduelles hydrophiles ou encore la taille, le volume et le type de charges incorporées dans la matrice sont susceptibles d'influencer la capacité d'absorption des matériaux (Marcovich et coll., 1999).

Dans notre étude, P60 a la capacité d'absorption la plus élevée. Or, on sait qu'à volume équivalent, moins un matériau est chargé, plus grand est son volume matriciel et plus il peut absorber (Oysaed et coll., 1986). Cependant, dans le cas de notre étude, on ne peut, du fait d'un pourcentage de charges très proche, considérer le paramètre taux de charges comme étant une des causes justifiant cette différence. Par ailleurs, il est également à noter que la nature et la qualité, ici inconnues, des liens entre charges et matrice jouent un rôle dans ces phénomènes : en effet une éventuelle adhésion limitée entre ces éléments peut déterminer des voies de pénétration capillaires acheminant et logeant l'eau (Kalachandra, 1989 ; Oysaed et coll., 1986) influençant la capacité d'absorption. Ainsi, Venz et Dickens, en 1991, décrivent une absorption d'eau plus importante rapportée à un volume matriciel équivalent pour des résines expérimentales à base de Bis-GMA et TEGDMA

chargées que pour les mêmes résines expérimentales non chargées. En éliminant le facteur «composition de la matrice», ces auteurs démontrent que la seule présence de charges peut déterminer des voies de pénétration dans les matériaux. L'intrusion d'eau est alors susceptible d'engendrer une hydrolyse du silane, une décohésion charges/matrice et d'aggraver le phénomène en promouvant des microfissures (Santos et coll., 2002). En effet, les charges minérales, pour être incorporées dans le réseau polymère et ne pas se comporter comme des défauts ou des concentrateurs de contrainte, sont rendues organophiles au cours d'une intervention appelée ensimage grâce à l'utilisation d'un agent de couplage bi-fonctionnel présentant un pôle organophile et un pôle minéralophile. Les organo-silanes comme le méthacryloxypropyl-triméthoxysilane, l'octyltriméthoxy-silane ou l'acryloxypropyl-triméthoxy-silane sont généralement utilisés à cet effet. Ainsi, à une extrémité, un atome de silice est lié à trois groupements hydroxyles qui interagissent avec les fonctions OH libres de la surface de la charge ; à l'autre extrémité un groupement méthacrylate réagit avec la résine matricielle pendant la polymérisation.

Deux études récentes montrent que le silane est, en milieu hydrique, secondairement susceptible d'être hydrolysé, majorant ainsi la capacité à loger de l'eau dans le matériau du fait de la décohésion en résultant entre éléments minéraux et composés organiques (Monticelli et coll., 2006 ; Karabela et Sidériou, 2008).

L'origine de cette différence est davantage à rechercher dans la nature de la matrice résineuse. Le P60, en plus des monomères d'UDMA et de Bis-EMA connus pour leurs caractères peu hydrophiles, contient du TEGDMA qui est une molécule aliphatique de bas poids moléculaire, qui tend à créer un réseau polymère plus dense que celui qui pourrait être engendré par le Bis-EMA ou l'UDMA. Hors, il a été montré que les réseaux plus denses sont aussi des structures plus hétérogènes (Rey et coll, 2002) et que cette hétérogénéité tend à augmenter la capacité d'absorption du fait des microporosités existant entre les grappes (*clusters*) de polymères. La matrice du Filtek Silorane®, quant à elle, est composée de deux éléments caractéristiques : le siloxane et l'oxirane. Le siloxane est connu pour son caractère hydrophobe, ce qui explique sans doute pour une grande part cette différence entre les deux matériaux.

Certains travaux indiquent aussi l'influence de bulles accidentellement incluses dans l'obturation comme libérant un volume potentiel d'absorption (Oysaed et Ruyter, 1986). Ce à quoi s'oppose une étude (Alster et coll., 1992) précisant qu'une bulle dans un matériau encapsule de l'air sous pression ne permettant pas l'infiltration de fluides. Ici, nos échantillons ont été réalisés à l'aide de moules en PTFE selon une technique dont on peut penser qu'elle minore tant que possible l'apparition accidentelle de bulles, par opposition à la mise en place du matériau en clinique. Il n'en reste pas moins vrai que le facteur inclusion de bulles reste difficile à maîtriser, comme nous le verrons dans notre sixième partie.

Il est important de souligner que nos mesures ont été effectuées après immersion dans de l'eau distillée. En théorie, on peut donc penser que nos valeurs d'absorption sont majorées du fait d'une pression osmotique plus forte par rapport à divers fluides biologiques (Kanchanasavita et coll., 1997 ; Yap et Lee, 1997 ; Cattani-

Lorente et coll., 1999). Cela étant nous avons veillé à respecter le cadre normatif ISO 4049 permettant une comparaison inter-étude. Il serait cependant intéressant de réaliser cette même expérimentation dans d'autres milieux comme de la salive artificielle.

La solubilité des différents matériaux est mesurée après l'absorption, suite à une seconde dessiccation. On comprend aisément cette nécessité expérimentale ayant pour objectif la détermination de l'absorption «vraie» d'une part et de la solubilité «vraie» d'autre part, mais elle ne doit pas laisser penser que ces deux phénomènes ne peuvent avoir lieu concomitamment. Certaines études ne montrent aucune corrélation apparente entre absorption et solubilité (Yap et Lee, 1997) tandis que d'autres auteurs pensent que le matériau, une fois placé dans un liquide, libère des charges et des composés solubles formant des «micro-vides» permettant la diffusion rapide de ce même liquide au travers de sa structure (Akashi et coll., 1999).

La solubilité d'une résine composite est en grande partie due à la libération de monomères résiduels non polymérisés. Ici donc, à volume équivalent, moins un matériau est chargé, plus la matrice résineuse est importante et peut potentiellement libérer des monomères non convertis. Cela signifie aussi qu'un autre facteur de la solubilité d'une résine composite est le taux de conversion des monomères : un taux plus faible favorise la solubilité (Pearson et Longman, 1989 ; Yap et Lee, 1997). Pour explorer plus avant cette piste, une analyse en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour juger du taux de conversion pourrait s'avérer intéressante. Cela étant, au vu du temps de photopolymérisation extrêmement long (400s par échantillon), on peut penser que la conversion a été optimisée pour chaque matériau, tout en n'excluant pas les différences de taux de conversion en fonction de la nature et de la proportion des mélanges de monomères (Ferracane, 1994 ; Yap et Lee, 1997).

D'autres paramètres entrent en ligne de compte et notamment la composition en monomères. Plusieurs études indiquent que plus un matériau est riche en TEGDMA, plus il est potentiellement soluble (Braden et coll., 1981 ; Inoue et coll., 1982 ; Tanaka et coll., 1991 ; Geurtsen, 1998 ; Vaubert et coll., 1999 ; Ortengren et coll., 2001). Ceci pourrait être expliqué par la petite taille du monomère de TEGDMA, plus mobile et donc plus facilement libéré qu'un monomère de poids moléculaire plus important (Gedde, 1995). Ceci expliquerait donc la plus forte solubilité de P60 par rapport à SIL, chez qui les oxiranes ont la propriété de stabiliser le matériau face aux contraintes physico-chimiques, dont l'eau et l'acide font partie. Les valeurs de la solubilité moyenne de SIL sont négatives. Il paraît intéressant ici, de se pencher sur les conditions expérimentales. En premier lieu, la balance utilisée nous donne des valeurs à 10^{-5} g avec une précision à 10^{-4} g. Par ailleurs, si l'on obtient des valeurs négatives, c'est du fait des valeurs M3 obtenues à l'issue de la seconde dessiccation, légèrement supérieur aux valeurs M1 déterminées après la première dessiccation. Enfin, l'écart-type obtenu pour la solubilité de SIL dans l'eau apparaît comme très important du fait d'un échantillon pour lequel la masse M3 est inférieure à la masse M1.

Deux explications éventuellement combinées nous paraissent dès lors plausibles afin d'expliquer nos résultats. Tout d'abord, un éventuel déficit de précision de la balance utilisée au vu des très faibles masses à déterminer pourrait en être une des causes et nous donner des valeurs négatives tandis que ces dernières tendent vers zéro. Pour autant, les valeurs obtenues dans la même expérimentation pour le P60, sont, elles, tout à fait en accord avec les valeurs habituellement trouvées dans la littérature (Mortier et coll., 2004 ; Mortier et coll., 2005), ce qui tend à laisser penser que le manque potentiel de précision de la balance est un facteur à peu d'influence. Parallèlement, la configuration spatiale des chaînes polymères, pourrait entrer en ligne de compte. On peut imaginer que la structure polymère spécifique du Silorane® se soit liée avec des molécules d'eau, la logeant et l'emprisonnant. Autrement dit, l'eau absorbée par le matériau au cours de la phase d'immersion ne pourrait être entièrement supprimée, expliquant ainsi les valeurs négatives obtenues.

La présence de bulles dans le matériau pourrait également jouer un rôle : en effet, une bulle dans le matériau emprisonne de l'oxygène qui inhibe la polymérisation diminuant ainsi le taux de conversion et favoriserait la solubilité (Oysaed et Ruyter, 1986). A l'inverse, ces bulles peuvent également jouer le rôle de réceptacle d'eau, maintenue dans la structure polymérique jouant un rôle de cage. A ce titre, les images en nanotomographie (cf. partie 6.5.), nous montre un matériau Silorane® riche en bulles de volume important.

Le taux de charges, nous l'avons vu, mais aussi leurs natures et leurs liens avec la matrice jouent un rôle important dans la solubilité. Cela étant, là encore, si le réseau de polymères entourant les charges joue efficacement son rôle protecteur, la solubilité théorique de ces éléments ne se traduit pas par une perte de masse du matériau (Oysaed et Ruyter, 1986).

Au cours de notre étude, nous avons aussi évalué l'absorption et la solubilité de ces deux matériaux dans l'acide lactique à 0,01M (pH=3,4) afin d'approcher plus exactement les conditions cliniques et de tirer des expérimentations des informations plus significatives. En effet, la fermentation bactérienne présente dans la plaque dentaire induit une production d'acides permanente et notamment d'acide lactique en forte quantité.

Dans certaines études, les variations de masses et la libération d'ions à partir de composites semblent plus importantes dans un milieu acide que dans l'eau (Nicholson et coll., 2003 ; Nicholson et Czarnicka, 2004).

Dans notre travail, nous constatons une différence non significative d'absorption entre ces deux milieux. Même si la différence n'est pas significative pour l'ensemble des matériaux, nous observons une augmentation de la valeur absolue de l'absorption et de la solubilité pour chacun des deux matériaux. Ceci semble donc montrer une influence de l'acide sur les composites. Cela étant, on peut penser que l'acidité du milieu est rapidement tamponnée en présence du matériau (Nicholson et coll., 2003). Le protocole ISO 4049 prévoit une immersion pendant 7 jours dans la même solution : les matériaux ne sont donc vraisemblablement soumis à une solution acide que pendant un temps inférieur aux 168 heures prévues. Cette différence serait peut-être significative si le milieu environnant était renouvelé chaque

jour. En milieu buccal, ces matériaux d'obturation sont en effet sans cesse soumis à des variations de pH. A chaque apport de nourriture, les sucres cariogènes présents sont métabolisés par certaines bactéries provoquant ainsi une production d'acide lactique. La répétition des prises alimentaires rend alors le milieu environnant cycliquement acide ce qui tend à accentuer l'absorption et la solubilité des matériaux. Notons enfin la présence d'autres acides tels que l'acide citrique présent dans les agrumes ou encore l'acide phosphorique présent dans les boissons sucrées. Ceux-ci auraient un impact encore plus important sur les matériaux (Nicholson et coll., 2004) et augmenteraient ainsi l'absorption et la solubilité dans le milieu buccal.

Notons que le protocole ISO 4049 n'est de toute façon pas justifié en soi par un fondement scientifique puisqu'il a été démontré que l'absorption se prolonge au-delà de 168h, mais qu'il s'agit d'un protocole visant à harmoniser les travaux de façon à faciliter les comparaisons inter-études.

6. Interface tissus dentaires/matériau et étanchéité

6. Interface tissus dentaires/matériau et étanchéité

6.1. Introduction

L'interface dent/composite, aussi appelée « joint », revêt une importance majeure dans la pérennité de nos restaurations.

Plusieurs techniques d'observation sont à ce jour disponibles pour en étudier les caractéristiques. Parmi ces dernières, on retrouve :

- l'étude de la pénétration de colorants en microscopie optique
- l'étude de la pénétration de marqueurs radioactifs en microscopie optique
- l'étude de la pénétration de bactéries en microscopie optique
- l'étude de la pénétration d'air comprimé en microscopie optique
- la microscopie électronique à balayage
- la microscopie électronique à balayage environnementale
- la microscopie laser confocal
- la microscopie à force atomique
- la microscopie par génération d'harmoniques
- la tomographie rayon X à haute résolution assistée par ordinateur

Nous détaillerons les techniques de microscopie optiques et électroniques, plus indiquées pour le type d'observation désirée puis nous décrirons la technique d'observation par tomographie rayon X à haute résolution.

6.2. Les méthodes de pénétration de colorants

Ces méthodes d'observation nécessitent d'être reproductibles, la préparation des échantillons et leur analyse doivent répondre à un protocole strict dont voici les étapes selon la norme ISO 11405 :

- ❑ Conservation des dents une semaine dans de la chloramine T à 0,5% puis dans de l'eau distillée. Préalablement les tissus mous résiduels ont été supprimés au bistouri et les dents nettoyées à l'aide d'une brosse et d'une pâte prophylactique. Une semaine avant leur utilisation, les dents sont conservées à température ambiante.
- ❑ Réalisation de 2 cavités de classe V par dent, une linguale et une vestibulaire. Les cavités sont reproductibles et mesurent 4,6mm de large, 2,3mm de haut et 1,8mm de profondeur, elles sont à joints vifs, le bord occlusal est situé dans l'émail et le bord cervical sous la jonction amélo-cémentaire (cf. figure 56).
- ❑ Les cavités sont obturées avec les matériaux et leurs adhésifs associés, en respectant les instructions des fabricants (cf. figure 57).
- ❑ Après obturation, les dents sont conservées 24 heures dans l'eau distillée à température ambiante, puis polies sous spray à l'aide de disques abrasifs.
- ❑ Les dents sont ensuite séchées délicatement avec du papier absorbant. Les apex sont obturés avec une résine composite photopolymérisable (cf. figure 58).
- ❑ Une couche de colle cyanocrylate est déposée au pinceau sur les apex obturés.

- ❑ Les dents sont alors recouvertes de 2 couches successives de vernis à ongle sur toute leur surface afin d'assurer l'étanchéité sauf au niveau de l'obturation plus un millimètre tout autour (cf. figure 59).
- ❑ Deux échantillons témoins sont réalisés : un témoin négatif consistant en une dent obturée intégralement recouverte de deux couches de vernis et un témoin positif consistant en une dent taillée non obturée non recouverte de vernis.
- ❑ Les dents sont alors immergées 48 heures dans du bleu de méthylène à 1% et stockées à température ambiante (cf. figure 60).
- ❑ Après 48h, les dents sont rincées à l'eau distillée et séchées à l'aide de papier absorbant.
- ❑ Les dents sont ensuite sectionnées d'abord selon leur dimension mésio-distale.
- ❑ Les hémidents obtenues sont alors coupées avec la même instrumentation dans le sens vestibulo-lingual, afin d'obtenir des coupes de 700µm exploitables (cf. figure 61)
- ❑ Chaque coupe sur chacune de ses faces est observée sous un microscope optique. La pénétration du colorant est alors évaluée et notée selon les critères suivants (cf. figure 62) :
 1. pas de pénétration de colorant,
 2. pénétration limitée à la partie amélaire de l'obturation pour l'observation de l'interface occlusale, et limitée au premier tiers de l'hémipérimètre interfacial au niveau cervical de l'obturation,
 3. pénétration du colorant jusqu'à 2/3 de la distance surface-centre de la cavité,
 4. pénétration du colorant au-delà des 2/3 de la distance surface-centre de la cavité.

Figure 56 : cavité de classe V



Figure 57 : dent obturée



Figure 58 : obturation des apex



Figure 59 : échantillon recouvert de 2 couches de vernis préservant l'obturation et 1mm autour de l'obturation



Figure 60 : immersion dans du bleu de méthylène à 1% durant 48h

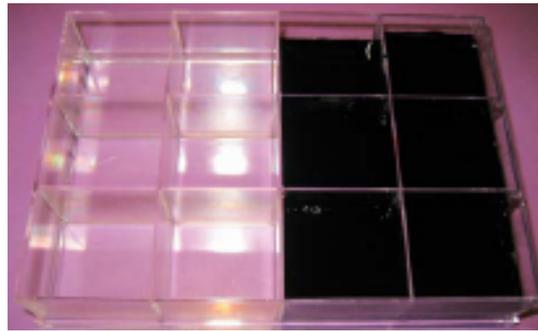


Figure 61 : exemples de coupes observables en microscopie optique

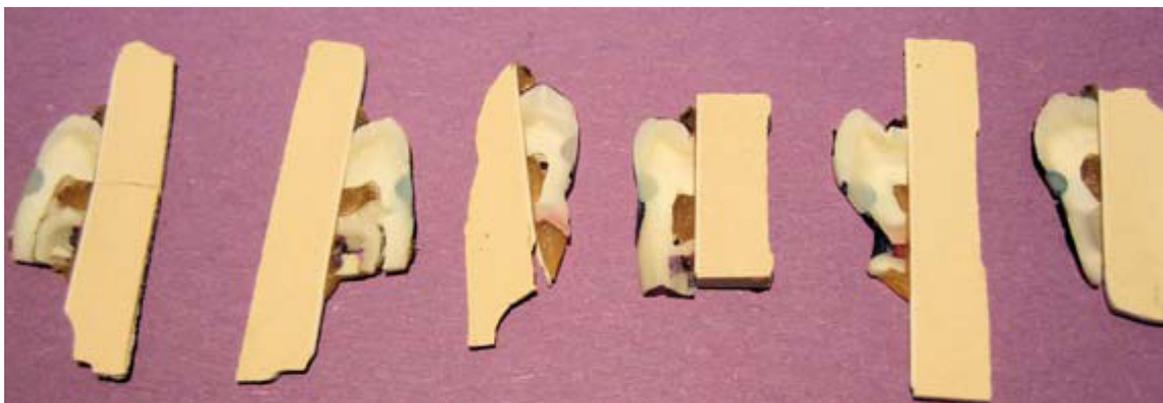
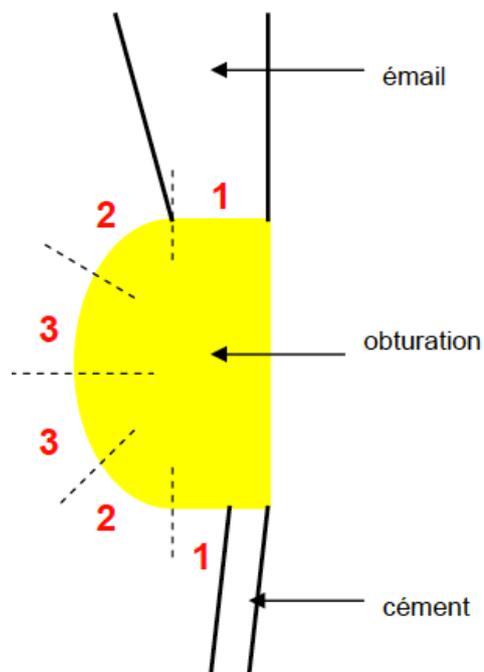


Figure 62 : schématisation de l'échelle de notation utilisée pour mesurer la pénétration de colorant



Cette technique d'observation permet d'objectiver l'étanchéité de l'obturation en fonction de la profondeur d'infiltration mais présente des limites du fait du faible grossissement maximal que l'on peut obtenir et de la faible profondeur de champ optique. De plus, il semblerait que l'emploi de différents colorants puisse engendrer des différences d'interprétation dans les résultats (Charlton et Moore, 1992). Certains auteurs ont démontré l'insuffisance de cette technique ne prenant en compte qu'un nombre restreint de zones d'observation (3 coupes de 700 μ), au vu du caractère tridimensionnel de la pénétration de colorant (Gale et coll., 1994). Toutefois, ce type d'expérimentation, d'un point de vue qualitatif, est riche en informations (cf. figures 63 à 66). Ainsi de nombreuses études montrent que la pénétration de colorant est significativement supérieure à l'interface cémentaire par rapport à l'interface amélaire (Cortes et coll., 1998 ; Campanella et Meiers, 1999 ; Wilder et coll., 2000 ; Beznos 2001 ; Meiers et coll., 2001, Korkmaz et coll., 2007 ; Ozel et coll., 2008 ; Ramos Lloret et coll., 2008, Heintze et coll., 2008). Juste en arrière du ciment, une dentine pauvre en tubulis et peu perméable aux adhésifs résineux même après mordantage en est sans doute l'explication (Cagidiaco et coll., 1997). Au niveau du ciment en lui-même, une large pénétration au-delà de l'interface dans la dentine en direction de la pulpe laisse envisager des défaillances de la couche hybride (cf. figure 65) ; il semblerait pourtant qu'une couche hybride soit susceptible de se former du type de celle retrouvée sur la dentine périphérique (Tay et coll., 1994a et b)

La microscopie optique ne permet pas de vérifier si la pénétration du colorant est liée exclusivement à un manque d'intégrité marginale ou si elle est également associée dans certains cas, à des phénomènes de « nanoleakage » (déficit d'étanchéité lié à la non-imprégnation totale de la dentine déminéralisée libérant des nano-espaces autour des fibrilles de collagènes au cœur de la couche hybride, autorisant des infiltrations (Sano et coll., 1995, Li et coll., 2000, Awliya et El-Sahn 2008). Récemment dans la littérature, les tests de pénétration de colorants ont faits l'objet de critiques quant à leurs capacités prédictive du comportement clinique des matériaux (Amarante de Camargo et coll., 2006 ; Heintze, 2007 ; Ernst et coll., 2008). L'utilisation de fuchsine (Hosoya et coll., 2004 ; Peutzfeld et coll., 2002) ou de nitrate d'argent (Cardoso et coll., 2002 ; Peris et coll. 2003) est parfois préférée à l'utilisation du bleu de méthylène fréquemment décrite (Deliperi et coll., 2004 ; Loguercio et coll., 2004 ; Gallato et coll., 2005). Il semblerait que l'emploi de différents colorants puisse engendrer des différences d'interprétation des résultats (Charlton et Moore, 1992). La concentration des colorants fait aussi l'objet de discussions ; le temps d'immersion des échantillons dans la solution est encore débattue (Hilton, 1998 ; Ernst et coll. 2008). Il apparaît donc au vu de la littérature, une grande difficulté à pouvoir tirer des conclusions quantitatives suite aux résultats obtenus d'un test de pénétration de colorant. Du point de vue qualitatif, en revanche, ces tests apportent indéniablement des informations : l'étanchéité à l'interface est difficile à obtenir même dans des conditions in vitro a priori plus favorables que dans des conditions cliniques, et ce, particulièrement à l'interface cémentaire.

Ce manque de précision, invite donc à observer les échantillons, en microscopie électronique à balayage et plus particulièrement, en microscopie électronique à balayage environnementale.

Figure 63 : échantillon de P60 ;
pénétration du colorant à l'interface
cémentaire et propagation dans
la dentine



Figure 64 : échantillon de P60 ;
décohésion à l'interface
amélaire fracture au sein
du matériau

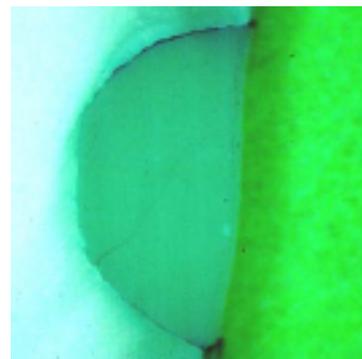


Figure 65 : échantillon d'Admira® (voco™) ;
pénétration du colorant à l'interface
cémentaire et propagation dans
la dentine

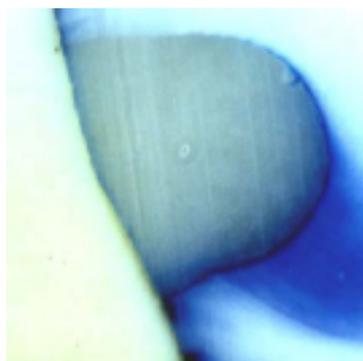


Figure 66 : échantillon de P60 ;
absence de pénétration de
colorant



6.3. Observation en microscopie électronique

6.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique de microscopie est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse, réémet certaines particules. Le nombre de particules réémises varie en fonction de la topographie, la composition et la texture de la surface observée. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Depuis les années 60, date des premières commercialisations, ces microscopes ont beaucoup évolués et sont maintenant équipés de détecteurs d'électrons secondaires avec une résolution se situant entre 0,4nm et 20nm. Grâce à cette technologie, Tay et coll. en 1995 distinguèrent cinq zones dans la morphologie de l'interface, dans lesquelles une pénétration peut avoir lieu. Il est difficile de déterminer si les pénétrations dans ces différentes zones sont toutes liées au manque d'intégrité marginale ou à des phénomènes de nanoleakage en raison de la méthode choisie et des artefacts possibles.

Le marqueur n'est plus un colorant, comme en microscopie optique mais un traceur métallique (généralement du nitrate d'argent AgNO_3) qui pénètre dans l'interface et génère un contraste sous l'effet du flux d'électrons, par un procédé d'acquisition d'image. Cette substance devra se fixer au tissu afin que le séchage dentinaire n'engendre pas de pénétration liquidienne ultérieure. En effet, les échantillons doivent être absolument secs et ne comporter aucune trace d'eau car les molécules d'eau contenues dans l'échantillon risqueraient de détruire les cellules en s'évaporant ou de polluer la chambre d'observation. Il existe différentes méthodes pour y parvenir suivant la nature de l'échantillon biologique : séchage à l'air, par contournement du point critique ou par déshydratation chimique.

Suite à l'exposition des échantillons d'études, des colloïdes métalliques d'argent ancrés se forment. Les échantillons sont ensuite coupés, de tel sorte que le plan de l'interface soit perpendiculaire au plan de coupe. Après que l'échantillon a été suffisamment séché et qu'une couche de métal liquide d'environ 30nm environ (métallisation) a été déposée, on obtient une image des électrons réfléchis, par analyse MEB. Le nombre atomique de l'atome d'argent étant relativement élevé par rapport aux composants élémentaires des substances de la dent, un contraste entre les substances est généré dans l'image électronique réfléchie, l'argent pénétré est donc visible. La détermination des profondeurs maximales de pénétration à partir de la surface de l'obturation permet de quantifier l'étendue de l'infiltration. Les inconvénients de ce procédé sont les artefacts dus au séchage, la création de fractures et de délaminations. Un avantage est le haut pouvoir de résolution.

Figure 67 : schématisation d'un MEB

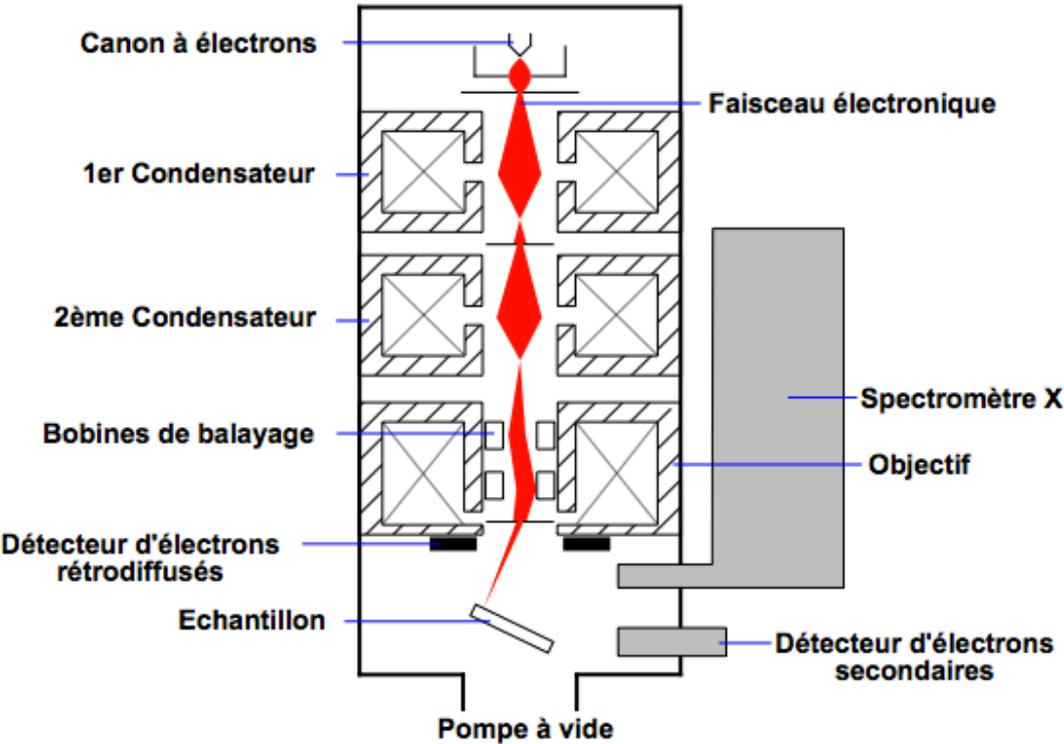


Figure 68 : microscope électronique à balayage SU-70 HITACHI



6.3.2. Microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE)

La microscopie électronique à balayage environnementale est un mode de microscopie électronique à balayage permettant d'étudier des échantillons dans leur état naturel (non-conducteur), à des conditions de pression et de température contrôlées.

Le mode « environnemental » supprime totalement les effets des charges électroniques sur la surface de l'échantillon analysé et permet d'observer les échantillons sans aucune préparation préalable (évitant les métallisations à l'or ou au carbone, la déshydratation ou encore la désolvation, indispensables en mode classique) et ainsi de préserver leur structure et leur teneur naturelle en eau. Ce mode est obtenu grâce à un système de pompage différentiel de la colonne traversée par le faisceau d'électrons, avec des pressions croissantes à partir du canon (partie supérieure de la colonne) jusqu'à la chambre d'observation. Un détecteur de signaux des électrons secondaires en phase gazeuse (GSED), placé à une distance comprise entre 7 et 10mm de l'échantillon, remplace le système de détection du MEB classique. Il est également possible d'observer des matériaux en atmosphère gazeuse de composition donnée (enrichie en azote, vapeur d'eau, gaz réducteur ou oxydant). Par ailleurs, grâce à un système de microanalyse et à un détecteur d'électrons rétrodiffusés, il est possible d'effectuer des analyses chimiques non destructives (sous forme de spectrogrammes ou de cartes de répartition). Cette technique se rapproche davantage de la microscopie optique et permet de supprimer les inconvénients cités ci-dessus ainsi que l'observation d'être vivants.

Très souvent utilisée pour l'étude des biomatériaux, pour sa simplicité d'utilisation et sa qualité d'observation, cette technique reste sensible et doit répondre à un protocole strict dont voici un exemple :

- ❑ Utilisation de dents saines, récemment extraites, conservées une semaine dans de la chloramine T à 0,5% puis dans de l'eau distillée. Préalablement les tissus mous résiduels ont été supprimés au bistouri et les dents nettoyées à l'aide d'une brosse et d'une pâte prophylactique. Une semaine avant leur utilisation, les dents sont conservées à température ambiante.
- ❑ Les faces vestibulaires des dents, afin d'obtenir des surfaces planes et reproductibles, sont polies sous eau courante avec du papier abrasif de 15µm à l'aide d'une machine de polissage. Au moins 16mm² de dentine sont exposés.
- ❑ Un contrôle au microscope permet de s'assurer que l'émail est bien supprimé et qu'il n'y a pas d'exposition pulpaire.
- ❑ La surface dentinaire doit rester constamment humide, dès la fin du polissage les dents sont replacées dans l'eau distillée à température ambiante.
- ❑ Les dents sont conservées 24 heures dans l'eau.
- ❑ Dans la zone des 16 mm² de dentine, les cavités sont réalisées. Les cavités mesurent environ 4,6mm x 2,3mm x 1,4mm et ont un angle cavo-superficiel vif de 90°.

- ❑ Un contrôle au microscope permet de s'assurer que la cavité est bien exclusivement intradentinaire.
- ❑ Les cavités sont obturées avec les matériaux et leurs adhésifs associés, en respectant les instructions des fabricants, puis polymérisés.
- ❑ Les dents sont conservées 24 heures dans de l'eau distillée à température ambiante puis les obturations sont polies sous spray à l'aide de disques abrasifs. changés toutes les 4 cavités et de cupules à finir changées au bout de 10 cavités.
- ❑ Les échantillons sont alors conservés 48 heures dans de l'eau distillée à température ambiante.
- ❑ Un dixième de millimètre de dentine et de surface de l'obturation sont éliminés avec un papier abrasif de 8 μ m, puis les dents sont rincées sous l'eau courante.
- ❑ Les dents sont délicatement séchées à l'aide de papier absorbant juste avant observation à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental.

Figure 69 : schématisation du fonctionnement d'un MEBE

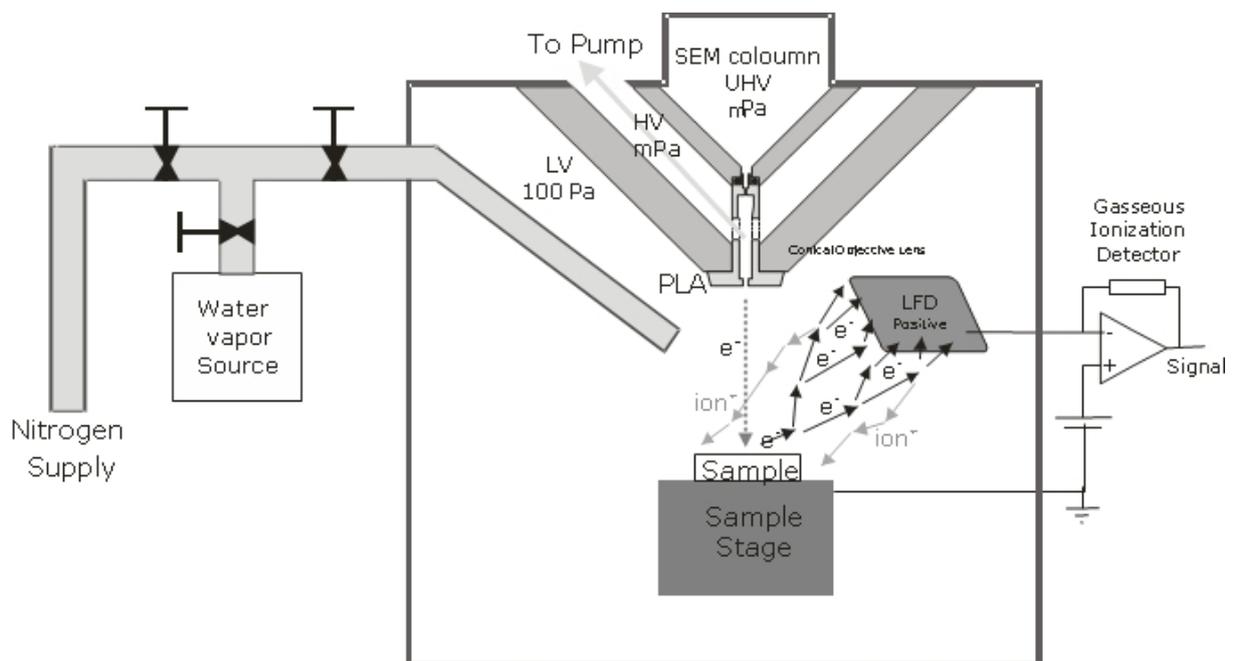


Figure 70 : MEBE Quanta 200



Figure 71 : P60 1000x, absence de solution de continuité (document : E.Mortier)

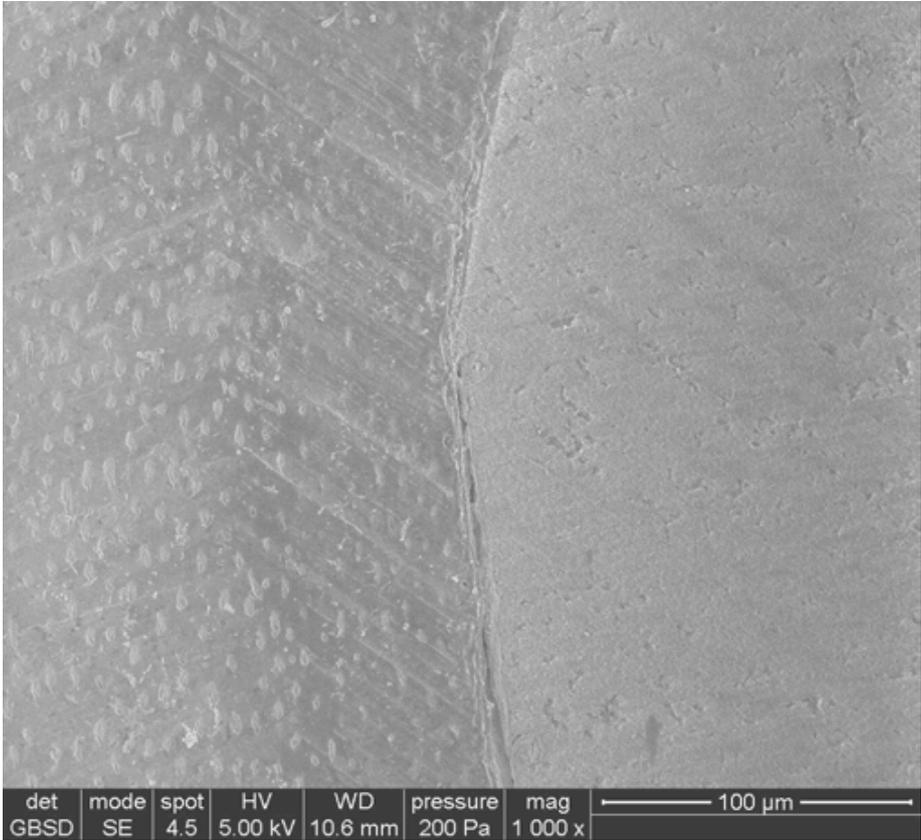


Figure 72 : P60 3000x, fracture au sein de la couche d'adhésif
(document : E.Mortier)

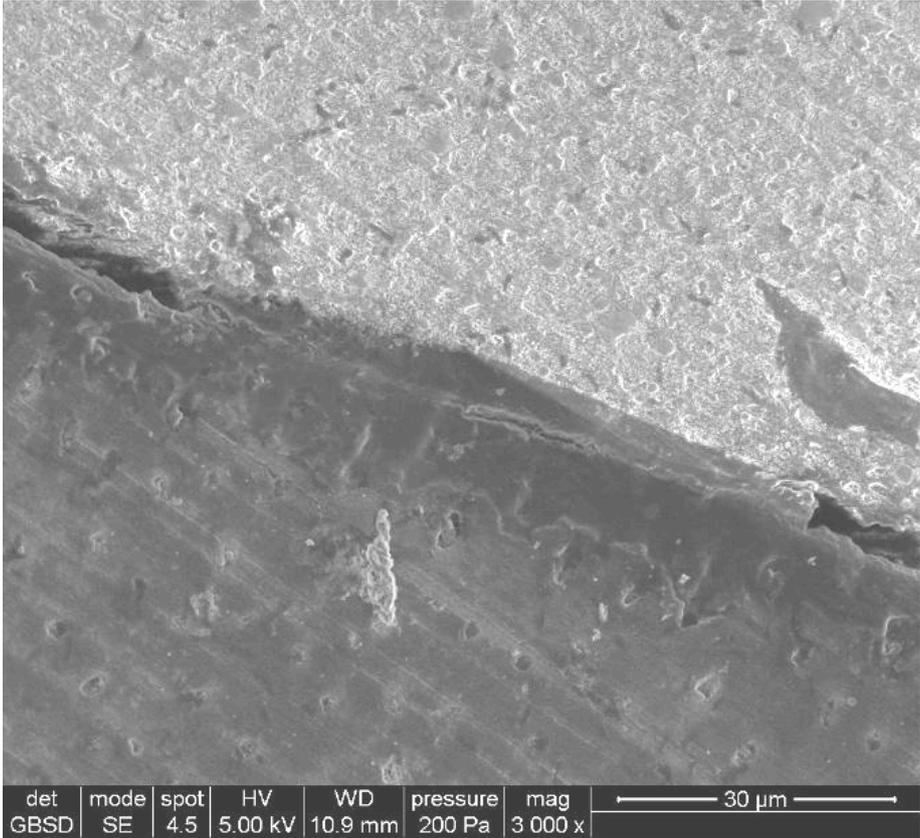


Figure 73 : P60 3000x, fracture au sein de la couche d'adhésif
(document : E.Mortier)

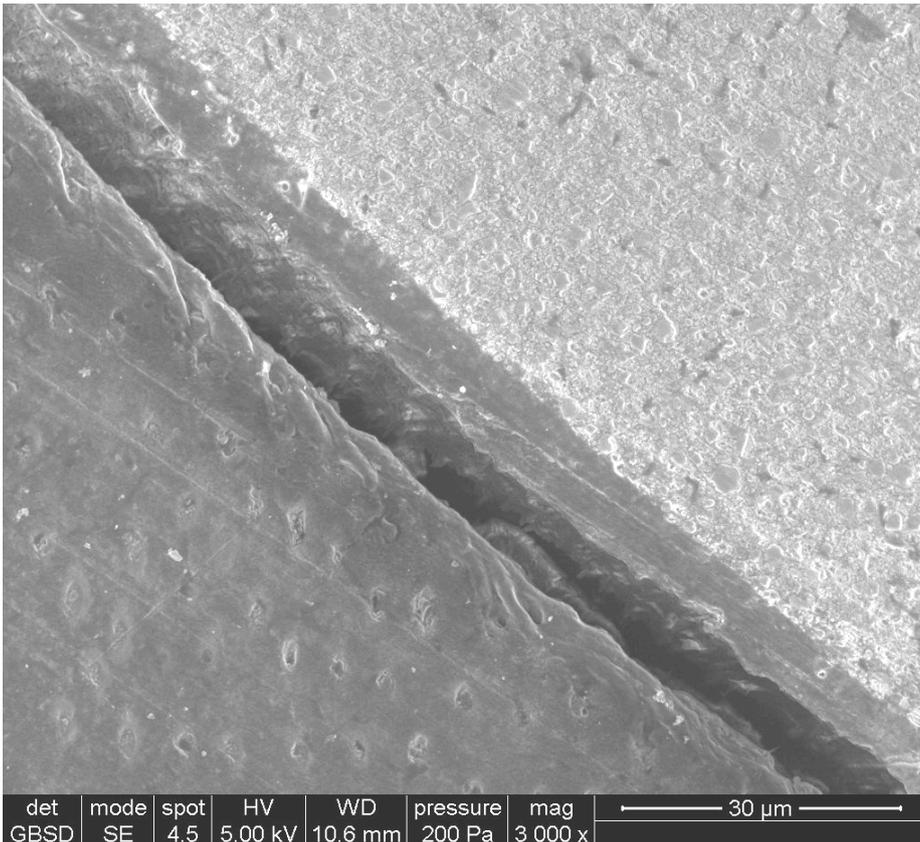
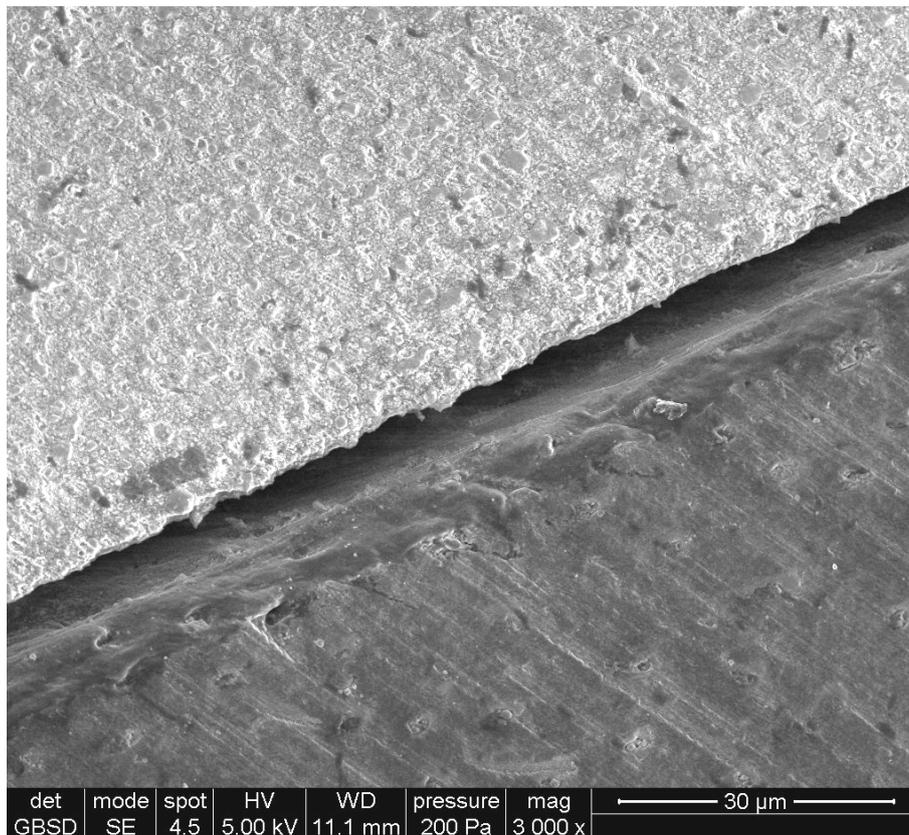


Figure 74 : P60 3000x, décohésion entre la matériau et son adhésif
(document : E.Mortier)



L'observation de images ci-dessus révèle régulièrement une fracture interfaciale se situant au sein de la couche adhésive (cf. figures 72 à 74). D'autres ont également fait ce constat (Goracci et coll., 1995) minimisant son importance en concluant que la couche hybride malgré cette fissure continue à jouer son rôle de joint hermétique. Mais c'est ne pas tenir compte de la possibilité d'un déficit d'étanchéité lié à la non-imprégnation totale de la dentine déminéralisée libérant des nano-espaces autour des fibrilles de collagènes au cœur de la couche hybride (Sano et coll., 1995, Li et coll., 2000, Awliya et El-Sahn 2008). Ces espaces pourraient autoriser des infiltrations («*nanoleakage*») de bactéries ou de fluides oraux hydrolysant soit la résine adhésive soit le collagène dans la couche hybride et mettant en péril l'adhésion de l'ensemble (Eick et coll., 1997).

Cela étant, les protocoles utilisés ici en MEB environnementale ne permettent qu'une vue partielle des résultats : en effet rien ne permet d'indiquer que l'interface observée est représentative des phénomènes ayant pu se produire dans une zone plus profonde de la cavité. De plus, la réalisation des coupes d'observations est potentiellement à l'origine de dégradations de l'interface et donc de constats éventuellement erronés.

Aujourd'hui, l'utilisation de la tomographie à haute résolution, nous permet d'étudier nos échantillons sans réaliser de coupe, avec un protocole grandement simplifié et nous paraît donc fortement indiqué dans ce type d'étude.

6.4. La tomographie rayon X à haute résolution assistée par ordinateur

La tomographie (du grec *tomos* = couper) est une technique permettant l'observation des coupes d'un échantillon dont le volume a été reconstruit virtuellement à partir de projections radiographiques.

Cette technique d'observation repose sur le principe suivant : un rayonnement se trouve plus ou moins atténué, suivant la densité et l'épaisseur des matériaux qu'il traverse (loi de Beer-Lambert). Il suffit donc de placer l'objet à étudier entre la source de rayons X et le détecteur (CCD) et de réaliser un grand nombre de radiographie pour les différentes positions angulaires de l'échantillon qui tourne sur 360° (cf. figure 76). L'intensité reçue sur chaque pixel du capteur correspond à l'intensité initiale du faisceau atténuée par le milieu traversé. L'absorbance globale étant la moyenne pondérée de l'absorbance des différents matériaux traversés.

Cette étape d'acquisition est ensuite suivie d'une reconstruction. Pour cela, un logiciel de reconstruction combine les différentes projections 2D pour reconstituer une image 3D de la pièce, par l'intermédiaire d'un algorithme de reconstruction (cf. figures 77). Ces opérations permettent de passer des mesures projectives globales, aux valeurs locales. On pourra ainsi, séparer les différents milieux, grâce à leur différence de densités, caractériser avec précision la forme du contour, le volume etc. Grâce aux rayonnements pour sonder la matière et à l'informatique, les systèmes d'imagerie tomographiques fournissent des coupes virtuelles à travers les échantillons analysés, à partir de la reconstruction 3D, sans avoir recours à des moyens destructifs. On obtient ainsi une représentation virtuelle de la réalité, dans l'intimité de sa composition. En plus de faciliter l'exploitation des données, les échanges et le stockage d'informations, cette technique permet de détecter la présence de défauts au sein même de l'échantillon, d'identifier les structures internes, d'étudier leurs formes et leurs positions, de quantifier des variations de densité et de modéliser les composants internes.

La résolution dépend du grandissement qui correspond au rapport des distances de la source de rayons X à l'échantillon et de la source de rayons X au détecteur. Cette résolution est limitée par la projection de la taille de la source, pour un grandissement donné, sur le détecteur (cf. figure 78). Ainsi une pièce de taille moins importante pourra être positionnée plus près de la source de rayonnement pour que la résolution soit améliorée.

Cette technique d'imagerie est bien connue dans le secteur médical, où depuis une vingtaine d'années, les scanners explorent le corps humain. La reconstruction 3D est parfaite pour un nombre de projections infini et permet l'acquisition d'images de grande qualité à partir d'échantillons non dénaturés en amont par une préparation délétère.

Figure 75 : Nanotom® de la société Phoenix X-Ray™



Figure 76 : schématisation globale de l'acquisition 3D (document : HIVER JM, Ecole des Mines de Nancy)

Acquisition des projections à pas de progression ($< 1^\circ$) pour un angle total de 360°

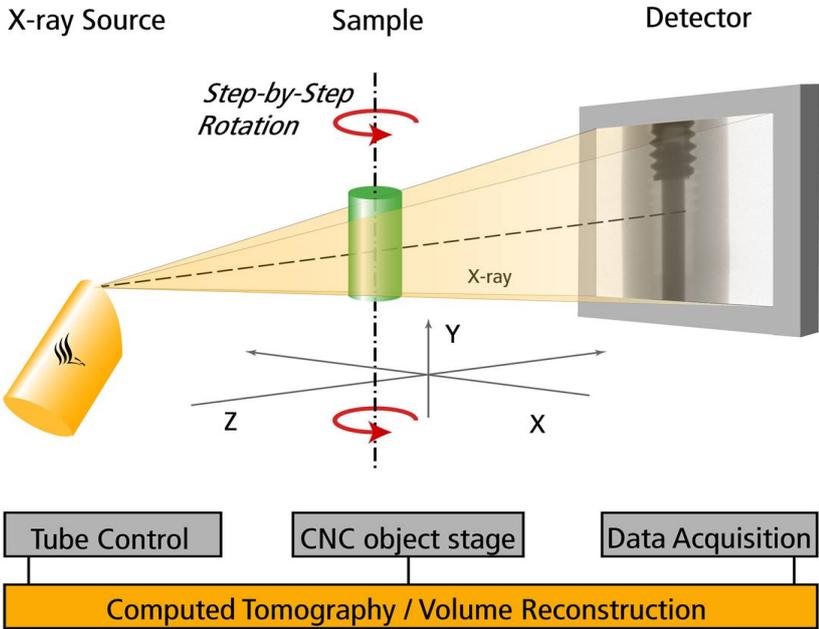
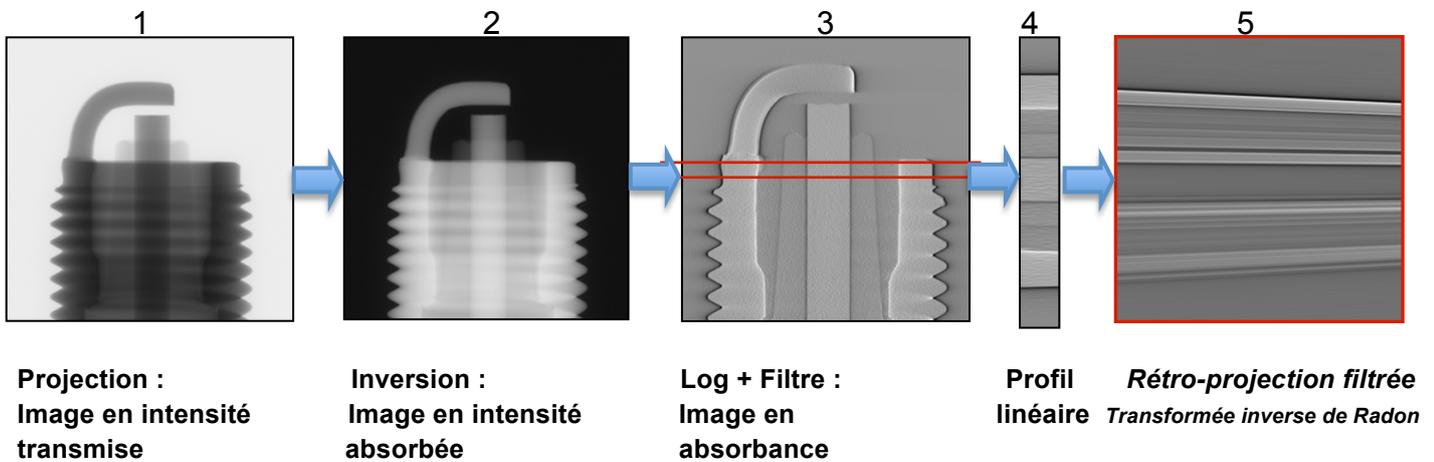


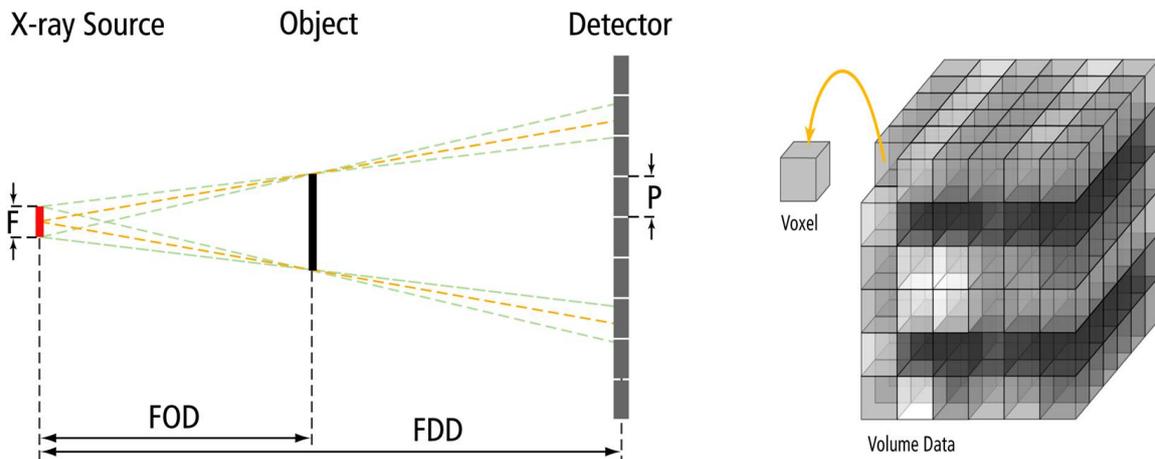
Figure 77 : algorithme de reconstruction à l'aide d'une bougie d'allumage
 (document : HIVER JM, Ecole des Mines de Nancy)



Résultat: superposition de toutes les rétro-projections

Figure 78 : principe de fonctionnement et résolution
 (document : HIVER JM, Ecole des Mines de Nancy)

Résolution = Taille du Voxel



Taille du Voxel $V =$ Taille du Pixel P du détecteur divisée par le grandissement M : $V = P / M$; ($M = FDD / FOD$)

La résolution pour un grandissement élevé est limitée par le diamètre du foyer F

6.5. Etude de l'interface tissus dentaires/matériau en tomographie 3D

6.5.1. Introduction

La naissance de la dentisterie adhésive, a fait naître avec elle, une polémique encore d'actualité : l'étanchéité des obturations à base de résines composites. Effectivement, la recherche de matériaux d'obturations irréprochables, tant au niveau mécanique, qu'esthétique pousse les fabricants à étudier ce phénomène délétère pour nos restaurations. Ce dernier est lié pour une grande part, à la contrainte de prise, à l'origine de la rupture d'une partie des liaisons formées entre la dent et le matériau, initiant la formation d'un hiatus plus facilement colonisable. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la qualité du joint, outre des caractéristiques intrinsèques du matériau (plasticité, adaptabilité aux parois de la cavité, stabilité dimensionnelle, absorption, solubilité, potentiel corrosif, facilité de manipulation) dépend des conditions de mise en place de l'obturation, de la structure des tissus dentaires (émail, dentine), du mode de polymérisation mais également de l'environnement buccal du patient. Au delà même de l'endommagement interfacial engendré immédiatement par la photopolymérisation, différents éléments intervenants ultérieurement dans la vie du matériau sont à prendre en ligne de compte. Plusieurs facteurs sont alors à considérer, comme les finitions/polissages de l'obturation (rétention de plaque), l'hygiène orale d'un point de vue général (alimentation, brossage etc.), les stress mécaniques et thermiques, les mouvements des fluides dentinaires, le flux et la composition salivaires, les changements de pH et de température de l'environnement buccal, l'occlusion et les habitudes masticatoires du patient, car influençant les interactions entre structures dentaires et matériaux. L'hygiène bucco-dentaire est d'autant plus importante que si l'on considère les phénomènes d'expansion (absorption d'eau) alors certains hiatus ne sont que temporaires (Brännström, Mattsson et Torstenson, 1991) car compensés à plus ou moins longs termes par l'expansion volumétrique de la restauration. De ce fait, une hygiène correcte limitera le risque de percolation bactérienne puis l'enfermement de certains constituants potentiellement nocifs à l'intérieur du matériau (Abdallah et Davidson, 1993 ; Van Meerbeck et coll., 1992).

Les conséquences sont multiples, aussi bien dentaires que parodontales (rétention de plaque). Le hiatus ainsi formé, va ouvrir une brèche entre le matériau et les tissus dentaires permettant la circulation des fluides oraux. Ces phénomènes dynamiques de percolation, entraînent le passage de composants salivaires, d'ions, de molécules puis de bactéries et de leurs toxines, favorisant ainsi la contamination au niveau de l'interface dent/restauration (Cox, 1992 ; Camps et coll., 2000 ; Bergenholtz et coll., 1994)

D'un point de vue esthétique, la formation du hiatus, conduit à la création d'un liseré coloré sur tout le pourtour de la restauration, la rendant disgracieuse (cf. figures 79 et 80). Ce phénomène s'accroît davantage avec le temps, donnant un aspect en relief à l'obturation, par destruction des tissus dentaires, favorisant la rétention de plaque.

D'un point de vue bactériologique, ces défauts sont des niches à bactéries susceptibles de coloniser le hiatus dès que celui-ci atteint 2 μ et peuvent provoquer des récurrences carieuses aussi appelées « caries secondaires » (principale cause d'échec des restaurations) par libération d'enzymes et de toxines au sein même du hiatus. D'autres conséquences cliniques sont à redouter, comme des douleurs postopératoires persistantes, des hypersensibilités dentinaires, initiés par des mouvements hydrodynamiques suite à l'ouverture des tubulis (Brännström, 1967) et surtout des pathologies pulpaires. La dentine étant un tissu perméable, il est à craindre, un envahissement tubulaire, permettant la diffusion des bactéries et de leurs toxines vers le tissu pulpaire (Bergenholtz, 1990). Les tubulis deviennent alors des zones de développement bactérien, où la concentration en toxines devient significativement plus importante que celle que l'on peut retrouver dans le milieu buccal. A ce propos, plusieurs études ont rapporté que les réactions inflammatoires, les nécroses et les irritations pulpaires sont dues principalement à l'absence ou au défaut d'étanchéité des matériaux plutôt qu'aux matériaux proprement dits et à leurs composants chimiques. La préservation pulpaire dépend donc de la capacité de la restauration à prévenir la diffusion bactérienne et donc de son étanchéité (Hebling et coll., 1999). Certains auteurs rapportent que les monomères de résine peuvent affecter le système immunitaire et induire une immunosuppression, engendrant ainsi une diminution de la résistance face aux agents infectieux. Par conséquent, l'immunosuppression du système pulpaire, due aux composants résineux augmente la capacité destructive des bactéries (Lemons et coll., 1990) et donc le risque de nécrose pulpaire. Mount en 1995, démontrait qu'en l'absence d'invasion bactérienne, aucun matériau utilisé et manipulé dans le respect du protocole opératoire et des indications cliniques, ne provoquait d'inflammation pulpaire irréversible. Sasafuchi et coll. rapportent en 1999, qu'une obturation non étanche est responsable d'une plus forte invasion bactérienne qu'une cavité préparée non obturée.

Notons l'importance de la nature du tissu dentaire en périphérie de la cavité. En effet l'émail, la dentine et le cément n'ont pas les mêmes aptitudes au collage. On préférera un collage sur l'émail, fortement minéralisé d'où l'intérêt de réaliser des biseaux amélaire pour augmenter la zone de collage et donc étanchéfier au maximum l'obturation. Le collage sur la dentine nécessite un système adhésif, initiant la formation d'une couche hybride du fait d'une dentine fortement hydratée, on parlera de « wet bonding » ou collage en milieu humide, permettant avec les techniques de préparation de surface actuelles un collage de qualité. Néanmoins, la porosité de la dentine, importe grandement dans l'étanchéité de l'interface et ce, indépendamment du système adhésif. Bien que le système adhésif ait un rôle important dans l'étanchéité marginale, celle-ci dépend également de la structure du matériau composite utilisé. Quant au cément, sa structure poreuse et humide n'est que peu propice au collage.

De nombreuses techniques de visualisation de la micro-infiltration à l'interface dent/obturation, sont aujourd'hui disponibles. (cf. paragraphe 6.1)

Notre étude consiste en l'observation des deux matériaux précédemment cités, en tomographie 3D à haute résolution.

Figures 79 et 80 : composites infiltrés sur 12, 11, 21, 22 en vue vestibulaire et palatine (source : www.dentisfuturis.com)

Figure 79 : vue vestibulaire



Figure 80 : vue palatine



6.5.2. Matériel et méthode

- ❑ Dix dents de sagesse mandibulaires saines extraites depuis moins de 6 mois, conservées 1 semaine dans de la chloramine T à 0,5% puis dans de l'eau distillée (Cooper-Rhône-Poulenc-Rohrer, France) à 4°C sont utilisées. Préalablement les tissus mous résiduels ont été supprimés au bistouri et les dents nettoyées à l'aide d'une brossette et d'une pâte prophylactique. Une semaine avant leur utilisation, les dents sont conservées à température ambiante.
- ❑ Les dents sont réparties en deux groupes de 5 dents par tirage au sort.
- ❑ Une cavité type classe V est taillée en vestibulaire de chacune des dix dents, à l'aide d'un contre-angle double bague rouge équipé de fraises Komet® 801 023 grain 90µm (cf. figure 83) sous spray d'eau. Les cavités réalisées mesurent 4,6mm de large, 2,3mm de haut et 1,8mm de profondeur, elles sont à joints vifs, le bord occlusal est situé dans l'émail et le bord cervical sous la jonction amélo-cémentaire (cf. figure 81).
- ❑ Les cavités sont obturées à l'aide des 2 matériaux (cf. figures 82) et leurs adhésifs respectifs (cf. figures 83 et 84) en respectant les instructions des fabricants.
- ❑ Pour chaque matériau, une lampe Elipar Freelight 2® 3M Espe™ est utilisée en mode continu 40 secondes.
- ❑ Après obturation, les dents sont conservées 24 heures dans l'eau distillée à température ambiante, puis sont polies sous spray à l'aide de disques abrasifs Sof-Lex® XT Pop On 2382 C (3M) changés toutes les 5 cavités et de cupules à finir Enhance® (Caulk Division, Dentsply Int. USA), (cf. figures 88 et 89).
- ❑ Les dents sont conservées en milieu humide jusqu'à l'acquisition tomographique.
- ❑ Le nanotomographe utilisé est le Nanotom® de la société Phoenix X-Ray™ (cf. figure 90), dont les caractéristiques sont les suivantes :
 - haute tension : jusqu'à 180KV (jusqu'à 6mm d'acier)
 - taille de la source : de 0,2 à 3µm
 - taille d'échantillon : jusqu'à 10cm
 - détecteur Hamamatsu CCD 2300x2300pixels de 50µm
 - acquisition de 360 à 2000 projections ; temps de 5 à 300mn
 - reconstruction du volume par un cluster de 48 cœurs et 5 GPUs
 - temps de 30s à 15mn
 - résolution : dépend de la taille de l'échantillon (1/2000) de 0,5µm à 50µm
 - traitement des données sur un PC double quadricore 32Go de RAM avec le logiciel Visual Graphics Studio Max (aperçu, segmentation, dimensions, porosités)
 - limites : - grosses différences d'absorption => "beam hardening"
- grosses différences de dimensions => "beam hardening"
- ❑ Pour l'analyse, les dents sont collées à l'extrémité d'une tige métallique en continuité avec le grand axe de la dent pour que cette dernière puisse tourner sur elle-même ; puis l'ensemble est positionné dans le tomographe.

□ L'acquisition radiographique se fait alors moyennant une durée d'environ 1h30 par échantillon.

Figure 81 : cavité de classe V



Figure 82 : cavité obturée



Figure 83 : système adhésif pour P60



Figure 84 : système adhésif pour SIL



Figure 85 : fraises Komet® 801 023

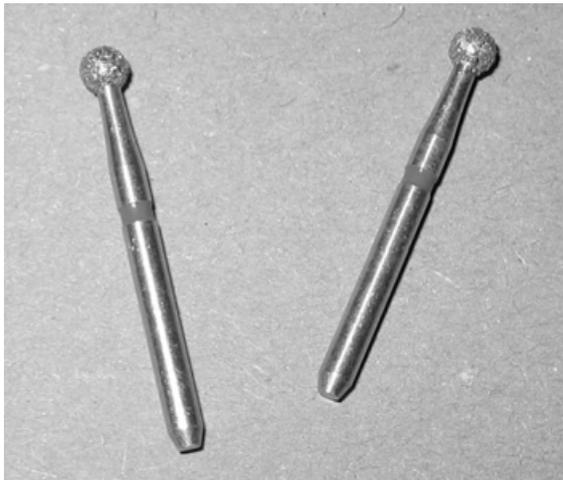


Figure 86: matrices cervicales transparentes Hawe®

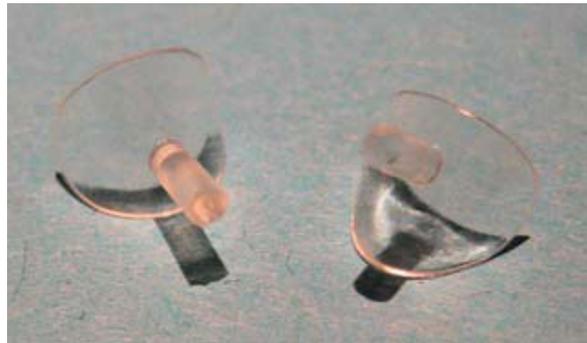


Figure 87 : instruments non métalliques Optrasculpt Vivadent® pour la mise en place des matériaux



Figure 88 : cupules de polissage Enhance®



Figure 89 : disques de polissage Sof-Lex XT® Pop On



Figure 90 : nanotomographe (Nanotom® de la société Phoenix X-Ray™) utilisé pour notre étude à l'école des mines de Nancy



6.5.3. Résultats

Figure 91 : Filtek Silorane®, intimité de l'interface émail/matériau et absence de bulle

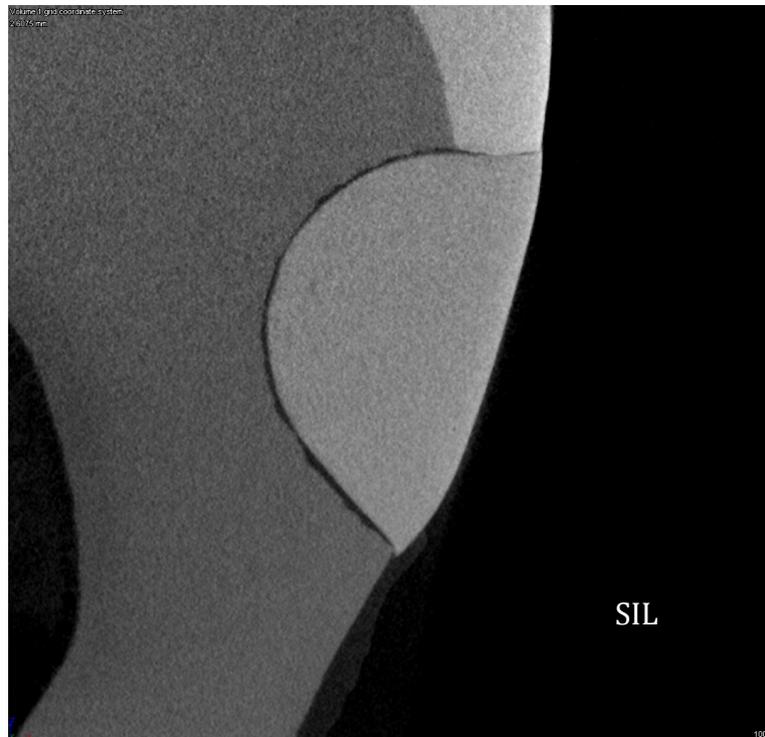


Figure 92 : Filtek Silorane®, intimité de l'interface émail/matériau et absence de bulle



Figure 93 : Filtek P60®, intimité de l'interface email/matériau, présence d'une petite bulle au sein du matériau (flèche)

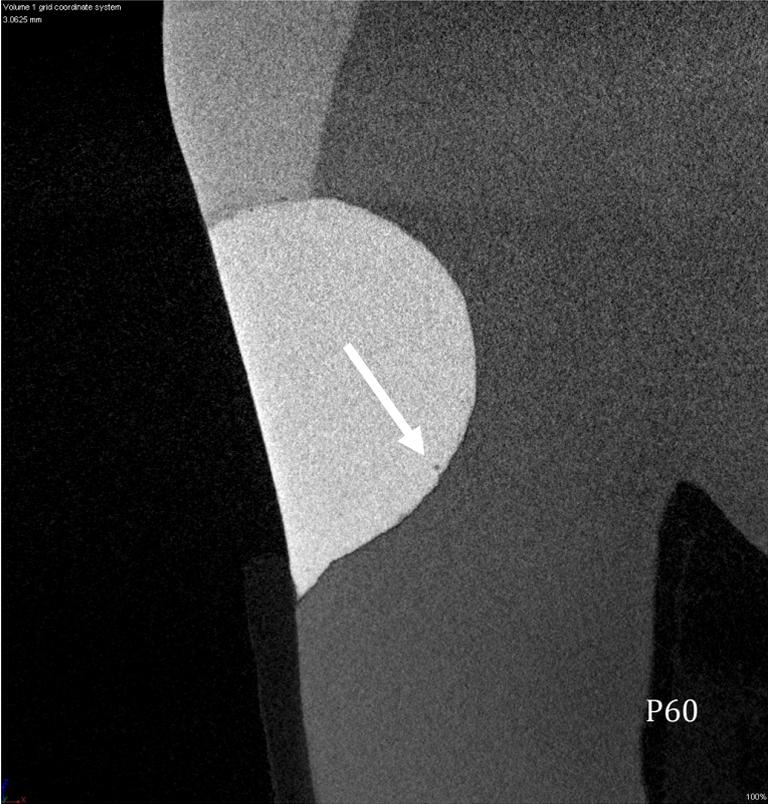


Figure 94 : Filtek P60®, interface régulière et absence de bulle

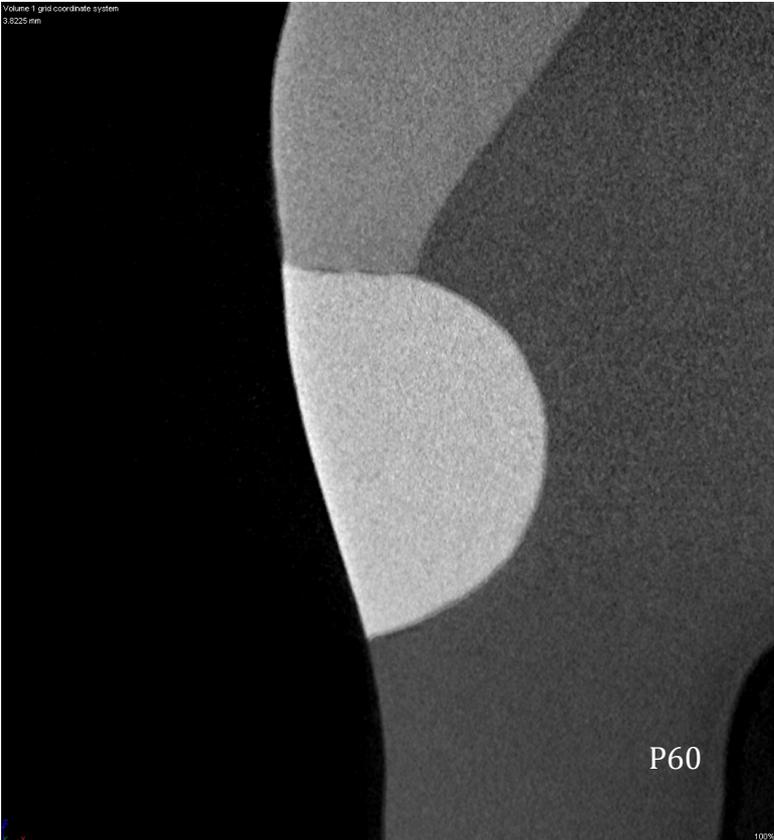


Figure 95 : Filtek Silorane®, interface dent/matériau très large (flèche noire), ligne de fracture intrinsèque au matériau associé à la présence de bulles (flèche blanche)

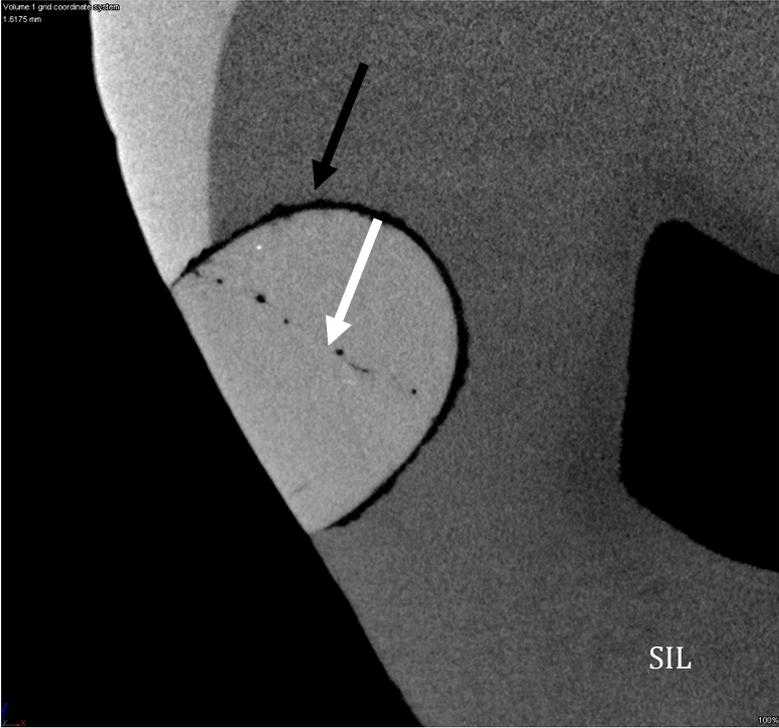


Figure 96 : Filtek Silorane®, intimité de l'interface émail/matériau (1), interface dentine/matériau large (2), fracture du matériau (3)

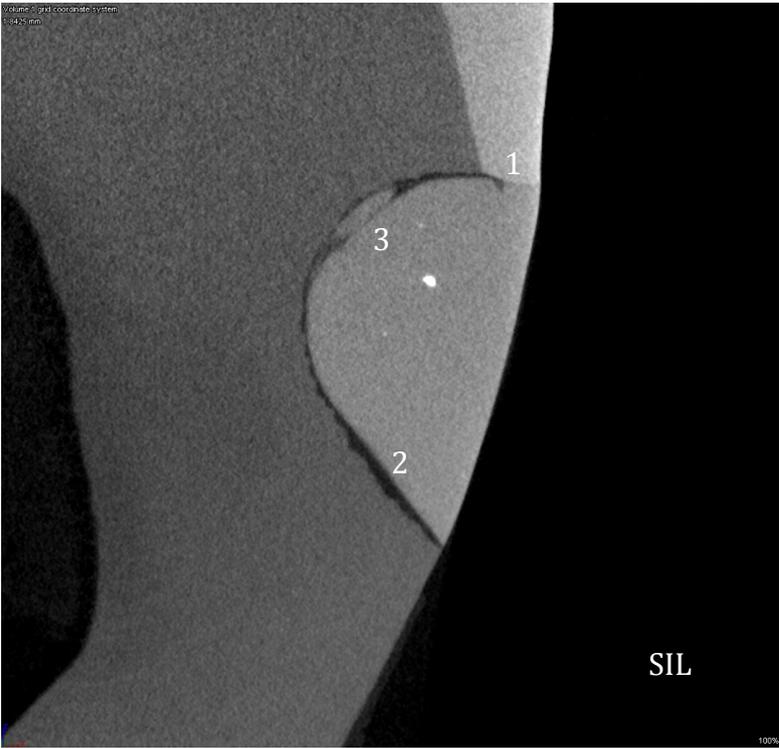


Figure 97 : Filtek P60®, fracture du matériau (flèche blanche) et présence de bulles

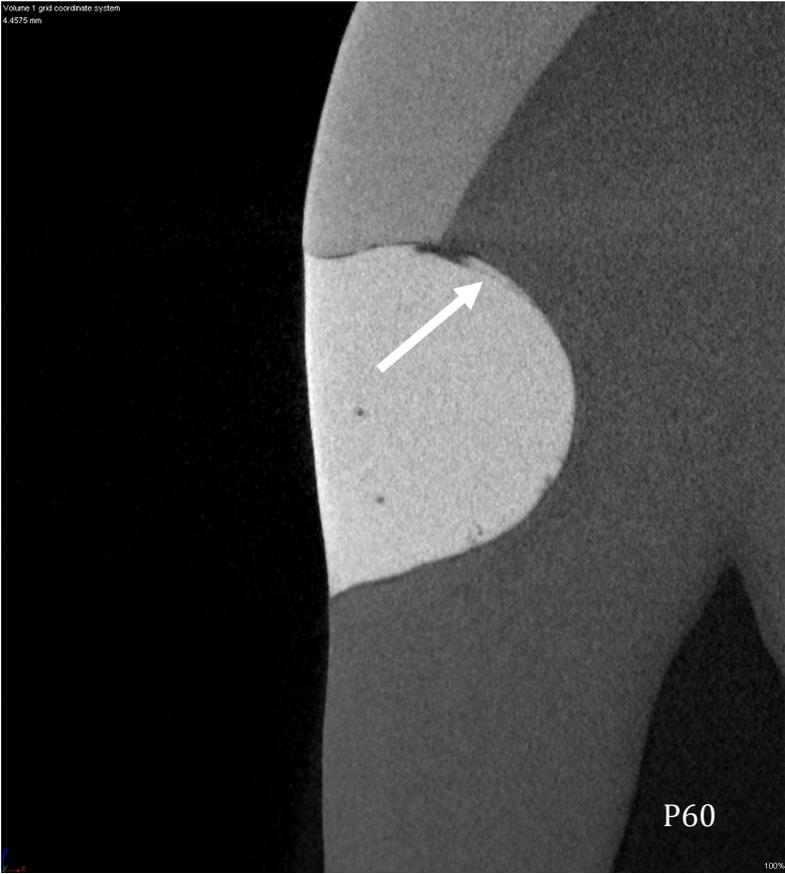


Figure 98 : Filtek P60®, trait de fracture (flèche blanche) et présence de bulles.

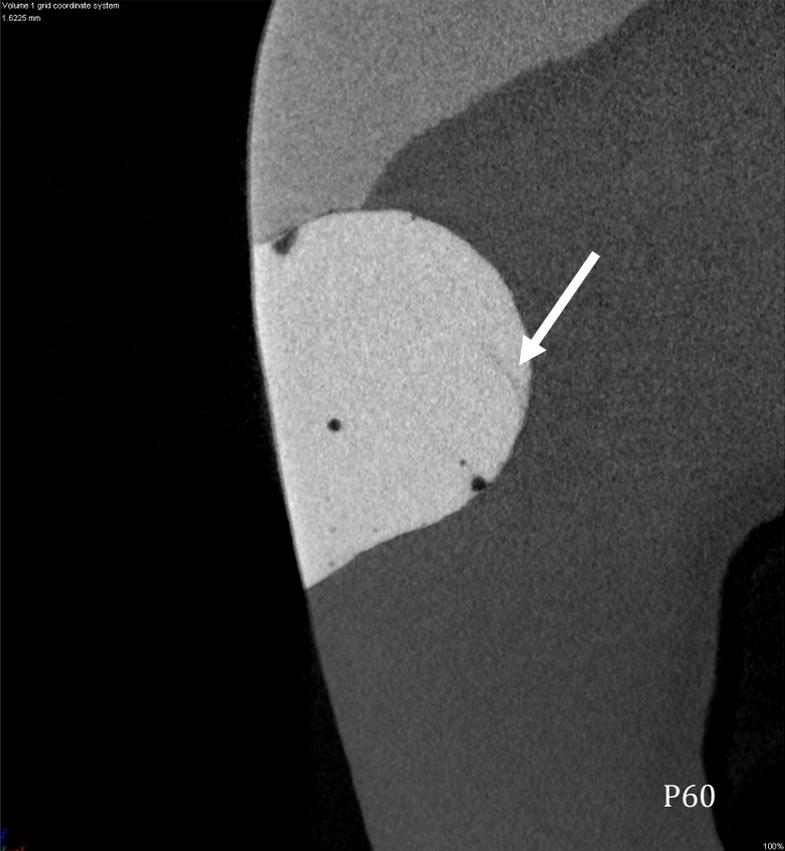


Figure 99 : Filtek Silorane®, présence d'une bulle volumineuse dans la zone de collage avec la dentine (flèche noire) et trait de fracture du matériau (flèche blanche)

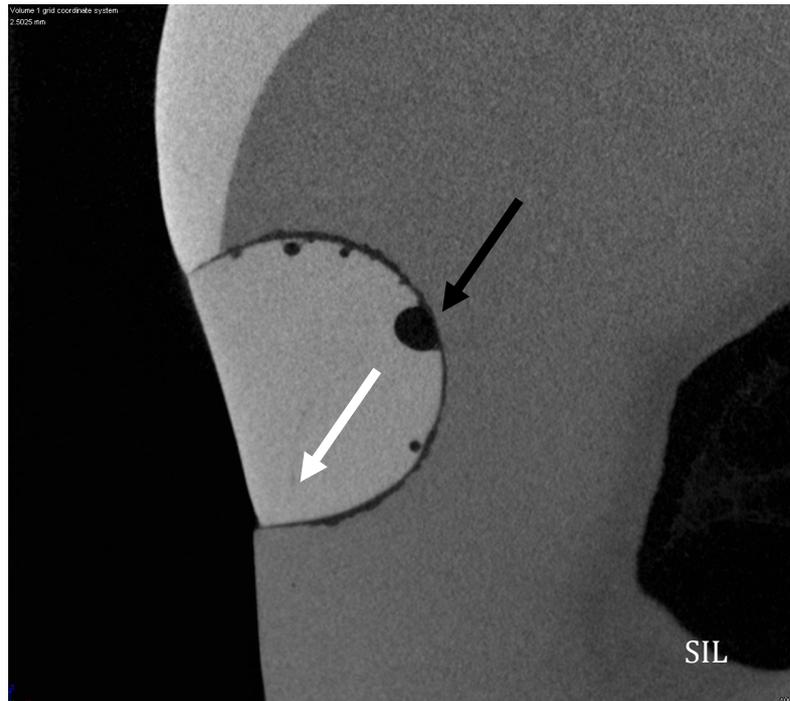
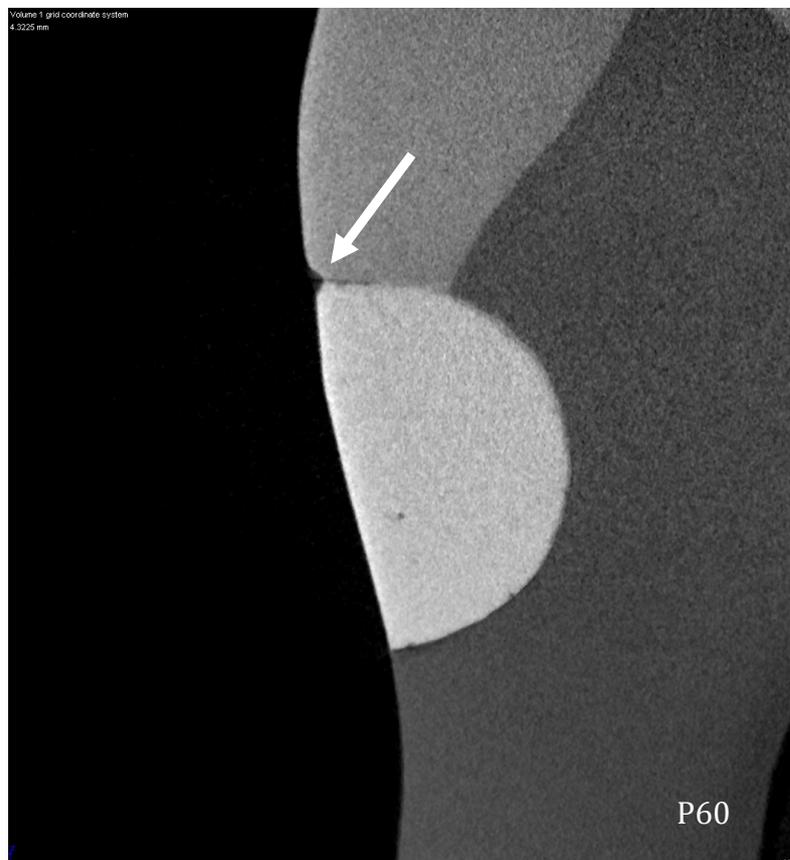


Figure 100 : Filtek P60®, endommagement de l'interface émail/matériau (flèche blanche) et présence de petites bulles



6.5.4. Discussion

Comme nous l'avons déjà évoqué dans notre introduction, la qualité de l'interface tissus dentaires/matériau joue un rôle majeure dans la pérennité de nos restaurations. Les caries secondaires par infiltration bactériennes sont la première cause d'échec de ces dernières, et sont entre autres, liées à des défauts de préparation de la surface de la cavité. L'attache micro-mécanique amélaire après dissolution de la zone inter-prismatique (Gorracci et Mori, 1998), l'obtention au niveau dentinaire d'une couche hybride résultant de l'entrelacement des polymères de collagène et des polymères de la résine adhésive ainsi que les brides résineuses pénétrant les canalicules dentinaires (Van Meerbeek et coll., 1999), sont les principes de l'adhésion des composites après traitement acide total et application d'un mélange primaire/adhésif. Cette étape « préparatoire » revêt une importance majeure et conditionne pour une grande part la qualité de l'interface.

L'étude de l'interface dent/matériau en tomographie semble être un moyen efficace d'apprécier la qualité de cette dernière tout en préservant au maximum l'intégrité des échantillons. Effectivement, contrairement aux méthodes d'étude par pénétration de colorants ou en microscopie à balayage, ici les échantillons ne nécessitent pas de préparation (coupe, déshydratation, métallisation, etc.) à l'origine d'endommagement et de perte d'informations. Ces méthodes d'observation en microscopie, permettent une analyse qualitative, tandis que leur analyse quantitative semble sujette à caution. L'analyse de l'interface quelque soit la technique utilisée, doit se faire avec précaution, devant tenir compte de certains paramètres intra et inter-échantillons. La non-reproductibilité des substrats amélaire et dentinaire doit être prise en compte lors de l'analyse des résultats. Le caractère anisotrope de l'émail et de la dentine ne peut en effet être occulté. La taille de cavités de classe V à joint vif expose les prismes d'émail selon leur grand axe engendrant un mordantage de moindre efficacité par rapport à une exposition des prismes selon leur section perpendiculaire (Prati et coll., 2000) et donc en conséquence un scellement marginal de moindre qualité. L'axe de coupe des prismes non exactement identique au sein d'une même cavité ou entre cavités peut expliquer des différences de qualité de l'interface. Au niveau dentinaire, la microstructure hautement orientée liée à l'organisation radiale des canalicules est à l'origine de couches hybrides de qualité variable et de brides résineuses plus ou moins nombreuses et donc de capacité d'adhésion différente selon les dents et selon les régions de la cavité au sein d'une même dent (Yoshiyama et coll., 1996 ; Watanabe et coll., 1996 ; Santini et coll., 2000 ; Meiers et coll., 2001). Les différences de profondeur de la taille, intra ou inter-cavitaires par rapport à la pulpe sont aussi à prendre en compte puisque la densité et le diamètre tubulaire augmentent avec la proximité pulpaire.

L'étude des figures 91, 92, 93 et 96 montre un joint de meilleure qualité sur l'émail, d'où l'intérêt de réaliser des biseaux amélaire permettant d'exposer les prismes d'émail selon une direction plus perpendiculaire à leur grand axe, d'augmenter la surface de collage, de minimiser les micro-craquelures de l'émail et enfin, d'exposer une moindre épaisseur d'adhésif en bouche et en conséquence, de

diminuer la pénétration potentielle à l'interface (Dietrich et coll., 2000) ; pourtant une étude récente indique l'absence d'influence de la présence ou non d'un biseau sur la pénétration de colorant dans des cavités de classe V (Bagheri et Ghavamnasiri, 2008). Pour notre part, la difficulté de la reproductibilité du biseau d'une cavité à l'autre, nous a fait préférer une taille à joint vif.

Les cavités de classe V utilisées ici, engendrent un facteur C élevé, c'est à dire un rapport surface collée (cinq parois)/surface libre (une paroi) important. Cette configuration favorise l'expression des contraintes internes pouvant se manifester par des fissures et fractures au sein même du matériau (cf. figures 95 à 99)) et également par une perte de qualité du joint marginal (Asmussen et Munksgaard, 1988 ; Meiers et coll., 2001 ; Moreira da Silva et coll., 2007). De plus, dans les cavités de classe V, la dentine présente des canalicules plutôt parallèles à la paroi de la cavité, ne favorisant pas la qualité de l'adhésion (Prati et coll., 2000). Des travaux ont montré que peu de brides résineuses se créent dans la dentine périphérique à proximité des zones les plus externes de la restauration (Prati et coll., 1998). Cependant, les cavités de classe V sont fréquemment utilisées dans les études in vitro retrouvées dans la littérature, permettant ainsi, dans une certaine mesure, la comparaison de résultats.

Par ailleurs, et toujours dans un souci de minimisation de l'hétérogénéité entre les échantillons, nos cavités ont toutes été obturées en un seul apport de matériau. On pense de cette technique qu'elle entraîne des retraits de polymérisation plus importants que ceux engendrés par une technique d'apports multiples en couches successivement photopolymérisées (Tjan et coll., 1992 ; Yamazaki et coll., 2006 ; Idriss et coll. 2007) plus favorable à un scellement marginal de qualité. Cependant une étude récente n'indique pas de différence de pénétration d'un traceur (solution de nitrate d'argent) entre des échantillons obturés de façon incrémentielle et des échantillons obturés en une seule apposition (Duarte et coll., 2007). On pense également que cette technique, limite l'incorporation accidentelle de bulles au sein du matériau. Or, comme on peut le voir sur les figures 93, 95, 97, 98, 99, et 100 des bulles sont présentes, aussi bien au niveau de l'interface qu'au cœur de l'obturation nuisant à la qualité de l'obturation (cf. étude sur l'absorption et la solubilité.)

Les figures 91, 92, 95, 96 et 99 montrent un joint dentine/matériau très large pour SIL alors que les figures 93, 94, 97, 98 et 100 révèlent une liaison intime entre le substrat dentinaire et P60. D'après les résultats de la contraction de prise obtenus et présentés dans la partie 4.3, il apparaît que SIL connaît un retrait de prise significativement inférieur à celui de P60. Dès lors, on peut penser que de ce moindre retrait, découle moins de contraintes de prise. Pourtant à l'observation des images obtenues en nanotomographie, le hiatus interfacial paraît plus important pour SIL que pour P60. En premier lieu, il s'agirait donc dans une étude ultérieure, de vérifier qu'effectivement SIL génère moins de contrainte de contraction que P60 (mesure des contraintes à l'aide d'une machine de traction). En second lieu, une étude plus poussée des systèmes adhésifs utilisés semblerait intéressante. Leurs natures, leurs viscosités, leurs comportements en milieu hydrique peuvent apparaître en effet comme des facteurs hautement influant. De plus, peu ou pas chargés, les

adhésifs apparaissent radioclaire à l'imagerie aux rayons X. Ces éléments permettraient de déterminer quelle est l'origine de la zone radioclaire bordant les obturations de SIL. Ces zones sont-elles représentatives d'une décohésion du matériau de son substrat ? Sont-elles liées à la formation d'un ménisque d'adhésif du fait d'une moindre aptitude à l'étalement ou d'une plus grande viscosité du système adhésif associé à SIL ? Les deux explications coexistent-elles ?

Nos échantillons ont été conservés pendant 24 heures après obturation et avant polissage dans de l'eau distillée. Ainsi, on peut penser que l'expansion hygroscopique du fait de la capacité d'absorption d'eau des matériaux, a éventuellement compensé, pour une part, le retrait de prise. Cela étant, la relativement courte durée d'immersion (24h) apparaît insuffisante pour être objectivement prise en compte.

Il est à préciser également que nos échantillons n'ont pas été soumis à des processus de vieillissement artificiel à type de thermocyclage. Certains auteurs (Sidhu et Henderson, 1992 ; Prati et coll., 1995 ; Doerr et coll., 1996 ; Rosales-Leal, 2007) n'ont trouvé aucune différence de pénétration de colorant sur des échantillons thermocyclés ou non thermocyclés, certains ont trouvé une différence mais seulement sous certaines conditions de photopolymérisation (Nalcai et Ulusoy, 2007). D'autres suggèrent, afin de simuler plus justement les conditions orales, de soumettre les dents obturées à un thermocyclage associé à une contrainte mécanique (Mandras et coll., 1991 ; Cardoso et coll., 2002) tout en ayant conscience que l'intensité de ladite contrainte est susceptible d'influencer les résultats (Arisu et coll., 2008).

La recherche de la meilleure étanchéité à l'interface est un objectif majeur en vue de la réussite clinique d'une restauration. Les études *in vitro*, si elles ne peuvent prétendre apporter des réponses indiscutables quant à l'efficacité *in vivo* des matériaux, permettent d'objectiver clairement le problème. La micro infiltration entre les tissus dentaires et l'obturation est la conséquence de nombreux paramètres tant biologiques que physiques et physico-chimiques.

Notre travail a permis de mettre en avant les immenses capacités de la nanotomographie à haute résolution appliquée à l'étude des biomatériaux dentaires. Il s'agit ici, de la découverte d'un outil qui est le premier pas prometteur vers d'autres études. Ainsi, les études en microscopie optique et électronique décriées pour leurs inaptitudes à réaliser des analyses quantitatives de l'étanchéité, pourraient se voir utilement remplacées par des études en tomographie à haute résolution. En effet, à l'aide d'un logiciel de reconstruction 3D capable de mesurer les volumes, nous pourrions effectivement déterminer réellement le volume de l'interface. L'analyse d'images permet aussi secondairement de distinguer la présence d'adhésif ou non au niveau interfacial. De même, un tel outil permet de mesurer précisément le volume des porosités présentes dans une obturation. De telles données paraissent extrêmement intéressantes pour avancer dans la compréhension de la limitation du taux de conversion des résines composites et de leurs capacités à absorber de l'eau, ainsi que dans la promotion de fissures et fractures en leurs seins.

Conclusion

Conclusion

La grande diversité des résines composites utilisées actuellement en dentisterie permet de répondre à la quasi totalité des éventualités cliniques, de la simple cavité en site occlusal à la reconstitution d'un angle incisif. Cependant, le choix d'un matériau reste difficile et demande, au préalable, une analyse de la situation clinique dans sa globalité. Bien qu'aujourd'hui les fabricants s'orientent de plus en plus vers des matériaux universels, autrement dit, des matériaux dont les caractéristiques mécaniques, physico-chimiques et esthétiques autorisent leur mise en place aussi bien dans les secteurs postérieurs qu'antérieurs, sous charge occlusale ou forces de cisaillement, il n'en reste pas moins vrai qu'un matériau « polyvalent » ne peut égaler, dans une situation clinique donnée, les propriétés d'un matériau indiqué pour cette unique situation. L'association récente entre les résines composites et la nanotechnologie se révèle être une avancée d'importance, car permettant de palier bon nombre des défauts connus des composites. Le recul actuel face à cette nouvelle technologie ne permet pas d'en tirer des conclusions formelles mais cette dernière semble tout à fait répondre aux exigences des praticiens et des patients.

Malgré l'évolution incessante de ces matériaux d'obturation coronaire, l'élément matriciel de choix, reste le Bis-GMA pourtant vieux de cinquante ans. De par son poids moléculaire élevé et sa structure, il est reconnu comme possédant une faible toxicité pulpaire et une contraction de prise relativement faible. De plus, son moindre coût en comparaison avec celui de l'UDMA, promeut d'autant plus son emploi. Cependant, comme nous l'avons vu plus en amont, de nouvelles molécules, telles que les Siloranes, ont été mises au point, avec pour objectif de réduire encore davantage le retrait de polymérisation. Nous n'avons toutefois pas assez de recul clinique concernant ces dernières pour en tirer des conclusions. Cependant, les études semblent donner de bons résultats.

L'essor connu par cette « nouvelle » dentisterie (dentisterie adhésive), outre l'amélioration des propriétés esthétiques, physico-chimiques et mécaniques des matériaux, est en partie lié, à l'évolution des types et des modes de polymérisation. Effectivement, cette avancée est marquée par la photopolymérisation, synonyme d'un confort de travail et d'un gain de temps non négligeables, initiée par des lampes à photopolymériser de plus en plus puissantes et perfectionnées.

Toutefois, malgré ces prouesses technologiques, les laboratoires n'ont toujours pas réussi à supprimer totalement le retrait de prise, véritable tendon d'Achille des résines composites dentaires. La formation d'un hiatus post-polymérisation est effectivement à craindre car initiatrice de percolations bactériennes, éventuellement de caries secondaires, d'un déficit esthétique et/ou de douleurs pulpaires nécessitant le renouvellement de l'obturation. De nombreux facteurs influencent ces contractions et contraintes tels que le type et la concentration en charges, la composition matricielle, le taux et la vitesse de conversion et la géométrie de la cavité. Cependant, il existe quelques précautions d'usage « praticien-dépendantes » afin de limiter ce retrait. Cela passe par, entre

autre, la connaissance des matériaux et matériels utilisés, le respect des conseils d'utilisation du fabricant, l'apposition de composite de manière incrémentielle, l'utilisation éventuelle de fond de cavité (substituts dentinaires), une polymérisation adaptée à la situation mais également l'absence totale d'humidité et une bonne préparation cavitaire afin de diminuer au maximum la perte d'étanchéité et d'optimiser la pérennité de la restauration.

La connaissance des matériaux tant en termes de composition que de comportement *in vitro* et *in vivo* est donc un facteur important permettant de majorer les propriétés desdites résines.

La contraction de prise est un facteur intéressant à comprendre et à quantifier, les méthodes actuelles comme celle de la déflexion de la lame de verre permettent de mesurer la valeur de la contraction et sont une aide non négligeable dans la connaissance du comportement des matériaux. Cette contraction de polymérisation, engendre des contraintes au sein même du matériau et surtout à l'interface tissus dentinaires/matériau à l'origine d'altérations des propriétés de la résine composite voire d'une décohésion à l'interface.

L'absorption d'eau joue également un rôle déterminant dans l'instabilité volumétrique de la restauration, les variations dimensionnelles associés n'étant pas superposables au retrait, tant en terme de localisation qu'en terme de cinétique, il ne peut y avoir de compensation et ces phénomènes doivent être considérés comme délétères. Les problèmes inhérents à la solubilité quant à eux, sont plutôt de l'ordre de la biocompatibilité, du fait de la libération d'espèces chimiques potentiellement nocives pour l'organe dentaire et les tissus environnants.

La qualité de l'interface tissus dentinaires/matériau n'est pas seulement liée au retrait de prise mais également à tous les facteurs cités ci-dessus. D'un point de vue qualitatif, l'étude de l'interface donne de bons résultats et ce, quelque soit la méthode utilisée. La tomographie à haute résolution donne des informations fiables et précises de la qualité de l'obturation (présence de bulle, fracture, etc.), mais n'apporte guère en théorie, plus d'éléments que les autres méthodes en microscopie optique ou en microscopie électronique à balayage. Elle a cependant l'immense avantage de préserver l'intégrité des restaurations. Alors pourquoi utiliser un tel outil ? Nous avons souhaité utiliser la tomographie pour l'acquisition de données qualitatives de façon à pouvoir comparer les résultats à d'autres méthodes d'analyses qualitatives. De cette façon nous avons pu découvrir les grandes capacités de la nanotomographie. Cette étude nous a alors ouvert en grand les portes de la 3D. Effectivement, la nanotomographie par l'intermédiaire de puissants logiciels de reconstruction 3D devrait nous permettre de calculer des volumes, d'extraire virtuellement les obturations (cf. figure 101), de quantifier la porosité, en calculant le volume des bulles présentes au sein du matériau (cf. figures 102, 103 et 104) ; d'innombrables possibilités s'offrent alors à nous et nous poussent à continuer nos recherches.

Figure 101 : reconstruction 3D d'une obturation

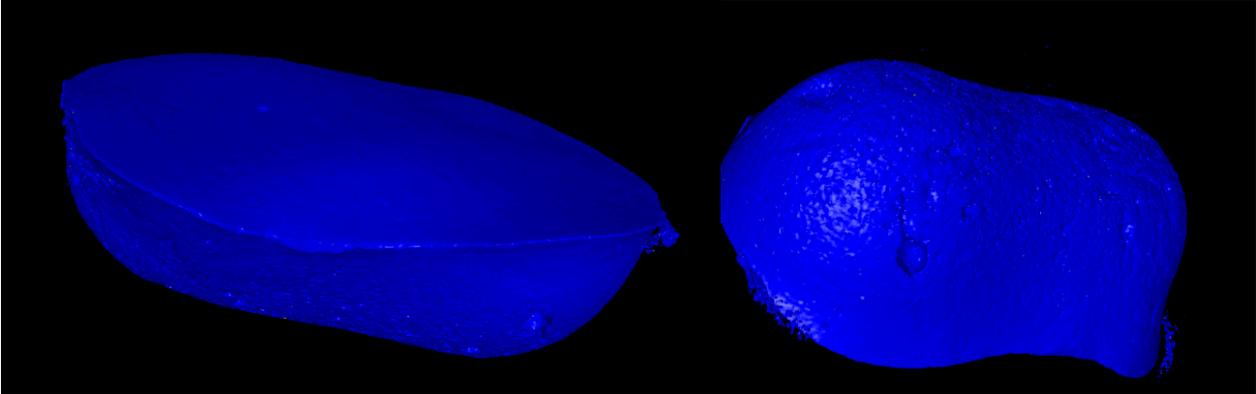


Figure 102 : reconstruction 3D d'une obturation et visualisation des bulles

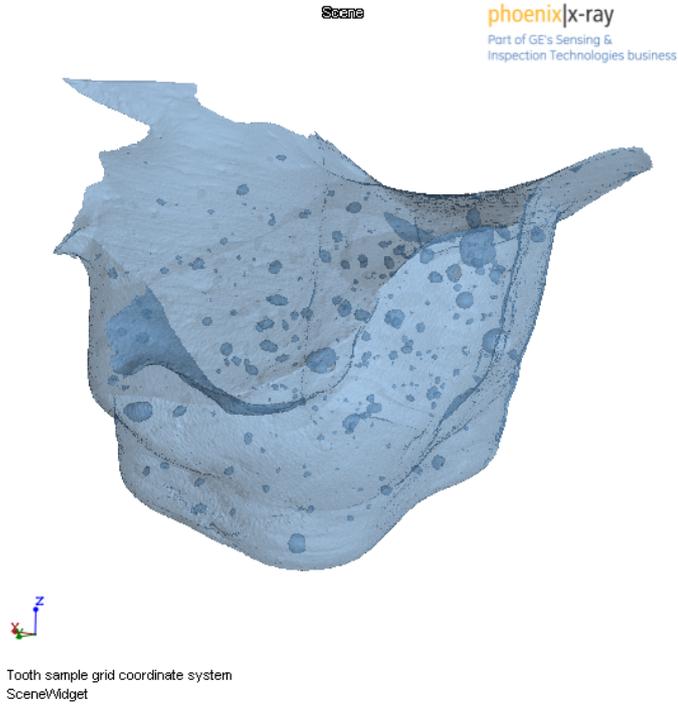


Figure 103 et 104 : coupes d'une obturation avec possibilité de calcul des vides à l'interface

Figure 103

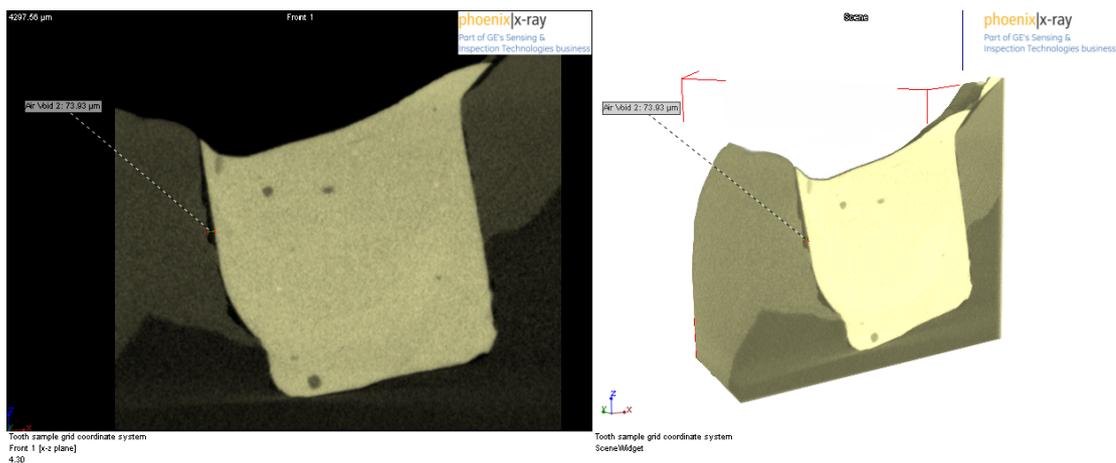


Figure 104



Références

Références

1. ABDALLAH AI, AND DAVIDSON CL., Comparison of the marginal integrity of in vivo and in vitro Class II composite restorations, J Dent 21 (1993)
2. AKASHI A, MATSUYA Y, UNEMORI M, AKAMINE A. The relationship between absorption characteristics and the mechanical strength of resin modified glass ionomer cements in long term water storage. Biomaterials, 20: 1573- 8, 1999
3. ALANI AH, TOH CG. Detection of microleakage around dental restorations : a review. Oper Dent, 22: 173- 85, 1997
4. ALSTER D, FEILZER AJ, DE GEE AJ, DAVIDSON CL. Polymerization contraction stress in this resin composite layers as a function of layer thickness. Dent Mater, 13: 146- 50, 1997
5. ALTHOFF O, HARTUNG M. Advances in light curing. Am J Dent, 13: 77D- 81D, 2000
6. AMARANTE DE CAMARGO DA, SINHORETI MA, CORRER-SOBRINHO L, DE SOUZA NETO MD, CONSANI S. Influence of the methodology and evaluation criteria on determining microleakage in dentin-restorative interfaces. Clin Oral Invest, 10: 317-23, 2006
7. AMARANTE DE CAMARGO DA, SINHORETI MA, CORRER-SOBRINHO L, DE SOUZA NETO MD, CONSANI S. Influence of the methodology and evaluation criteria on determining microleakage in dentin-restorative interfaces. Clin Oral Invest, 10: 317- 23, 2006
8. ARISU HD, UCTASLI MB, ELIGUZELOGLU E, OZCAN S, OMURLU H. The effect of occlusal loading on the microleakage of Class V restorations. Oper Dent, 135-41, 2008
9. ASMUSSEN E, MUNKSGAARD EC. Bonding of restorations resins to dentin : status of dentin adhesive and impact on cavity design and filling techniques. Int Dent J, 38: 97- 104, 1988
10. ATTIN T, BUCHALLA W, KIELBASSAAM, HELLWIG E. Curing shrinkage and volumetric changes of resin-modified glass ionomer restorative materials. Dent Mater, 11: 359- 62, 1995
11. AW TC, NICHOLLS JI. Polymerization shrinkage of densely-filled resin composites. Oper Dent, 26: 498-504, 2001
12. AWLIYA WY, EL-SAHN AM. Leakage pathway of Class V cavities restored with different flowable resin composite restorations. Oper Dent, 33: 31-6, 2008
13. BAGHERI M, GHAVAMNASIRI M. Effect of cavosurface margin configuration of Class V cavity preparations on microleakage of composite resin restorations. J Contemp Dent Pract, 9: 122-9, 2008
14. BELLENGER V, VERDU J. MOREL E. Structure-properties relationship for densely cross-linked epoxy-amine systems based on epoxide or amine mixtures. J Mater Sci, 24: 63-8, 1989
15. BERGENHOLTZ G, COX CF, LOESCHE WJ, SYED SA. Bacterial leakage around dental restorations: its effect on the dental pulp. J Oral Pathol, 11: 439-50, 1982
16. BEZNOS C. Microleakage at the different cervical margin of composite Class II cavities with different restorative techniques. Oper Dent, 26: 60- , 2001

17. BRADEN M, PEARSON GJ. Analysis of aqueous extracts from filled resins. *J Dent Res*, 9: 141, 1981
18. BRANDYOPADHYAY S. A study of the volumetric setting shrinkage of some dental materials. *J Biomed Mater Res*, 16: 135-44, 1982
19. BRÄNNSTRÖM M, LINDEN LA, ASTROM A. The hydrodynamics of the dental tubule and of pulp fluid. A discussion of its significance in relation to dentinal sensitivity. *Caries Res* 1967 ; 1 : 310-317
20. BRÄNNSTRÖM M, MATTSSON B, TORSTENSSON B. Materials techniques for lining composite resin restorations: a critical approach. *J. Den* 19:71-79, 1991
21. BRANNSTROM M, NYBORG H. Pulp reaction to composite resin restorations. *J Prosthet Dent*, 27: 181-9, 1972
22. CAGIDIACCO MC, FERRARI M, VICHI A, DAVIDSON CL. Mapping of tubules and intertubules surface areas available for bonding in Class V and Class II preparations. *J Dent*, 25: 379-89, 1997.
23. CALLISTER WD. Material and science engineering: an introduction. 3rd ed., New York: John Wiley and Sons, 91, 1994
24. CAMPANELLA LC, MEIERS JC. Microleakage of composites and compomers in Class V restorations. *Am J Dent*, 12: 185-9, 1999
25. CAMPS J, DEJOU J, REMUSAT M, ABOUT I. Factors influencing pulpal response to cavity restorations. *Dent Mater*, 16: 432-40, 2000
26. CARDOSO PE, PLACIDO E, MOURA SK. Microleakage of four simplified adhesives systems under thermal and mechanical stresses. *Am J Dent*, 15: 164-8, 2002
27. CARDOSO PE, PLACIDO E, MOURA SK. Microleakage of four simplified adhesives systems under thermal and mechanical stresses. *Am J Dent*, 15: 164-8, 2002
28. CATTANI-LORENTE MA, DUPUIS V, PAYA N J, MOYA F, MEYER JM. Effect of water on the physical properties of resin-modified glass-ionomer cements. *Dent Mater*, 15: 71- 8, 1999
29. CHARLTON DG, MOORE BK. In vitro evaluation of two microleakage detection tests. *J Dent*, 20: 55-8, 1992
30. CHARLTON DG, MOORE BK. In vitro evaluation of two microleakage detection tests. *J Dent*, 20: 55-8, 1992
31. CHEN MH, CHEN CR, HSU SH, SUN SP, SU WF. Low shrinkage light curable nanocomposite for dental restorative material. *Dent Mater*, 22: 138-45, 2006
32. CONDON JR, FERRACANE JL. Assessing the effect of composite formulation on polymerization stress. *J Am Dent Assoc*, 131: 497-503, 2000
33. CONDON JR, FERRACANE JL. Reduced polymerization stress through non-bonded nano filler particles. *Biomaterials*, 23: 3807-15, 2002
34. CORTES O, GARCIA C, PEREZ L, PEREZ D. Marginal microleakage around enamel and cementum surfaces of two compomers. *J Clin Pediatr Dent*, 22: 307-15, 1998
35. COX CF, BERGENHOLTZ G, FITZGERALD M, HEYS DR, AVERY JK, BAKER JK. Capping of the dental pulp mechanically exposed to the oral micro flora; a 5-week observation of wound healing in the monkey. *J Oral Pathol*, 11: 327-39, 1982a

36. COX CF, HAFEZ AA, AKIMOTO N, OTSUKI M, SUZUKI S, TARIM B. Biocompatibility of primer, adhesive and resin composite system on non exposed pulps of non human primate teeth. *Am J Dent*, 10: S55-S63, 1998
37. COX CF, KEALLCL, KEAL HJ, OSRO E, BERGENHOLTZG. Biocompatibility of surface sealed dental materials against exposed pulps. *J Prosthet Dent*, 57: 1-8, 1982b
38. COX CF, WHITE KC, RAMUS DL, FARMER JB, SNUGGS HM. Reparative dentine: factors affecting its deposition. *Quintessence Int*, 23: 257-70, 1992
39. DARMANI H, AL-HIYASAT AS. The effects of BIS-GMA and TEG-DMA on female mouse fertility. *Dent Mater*, 22: 353-8, 2006
40. DAVIDSON CL, FEILZER AJ. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer based restoratives. *J Dent*, 25: 435-40, 1997
41. DE GEE AJ., KLEVERLAAN CJ., DEGRANGE M. *Retrait et contrainte de polymérisation des composites*, information dentaire, 2006.
42. DELIPERI S, BARDWELL DN, PAPATHANASSIOU A, KASTALI S, GARCIA-GODOY F. Microleakage of microhybrid composite resin using three different adhesive placement techniques. *J Adhes Dent*, 6: 135-9, 2004
43. DEWAELE M, TRUFFIER-BOUTRY D, DEVAUX J, LELOUP G. Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited. *Dent Mater*, 22: 359- 65, 2006
44. DIETRICH T, KRAEMER M, LÖSCHE GM, ROULET JF. Marginal integrity of large compomer Class II restorations with cervical margins in dentine. *Journal of Dentistry*, 28: 399-405, 2000
45. DOERR CL, HILTON TJ, HERMESCH CB. Effect of thermocycling on the microleakage of conventional and resin modified glass ionomers. *Am J Dent*, 9: 19-21, 1996
46. DUARTE S Jr, DINELLI W, DA SILVA MH. Influence of composite insertion technique in preparations with a high C-factor. *Quintessence Int*, 38: 829-35, 2007
47. EICK JD, GWINETT AJ, PASHLEY DH, ROBINSON SH. Current concepts on adhesion to dentin. *Crit Rev Oral Biol Med*, 8: 306-35, 1997
48. ERNST CP, GALLER P, WILLERSHAUSEN B, HALLER B. Marginal integrity of Class V restorations: SEM versus dye penetration. *Dent Mater*, 24: 319-27, 2008
49. FEILZER AJ, DE GEE AJ, DAVIDSON CL. Curing contraction of composite and glass- ionomer cements. *J Prosthet Dent*, 59: 297-300, 1988
50. FEILZER AJ, DE GEE AJ, DAVIDSON CL. Relaxation of polymerisation contraction shear stress by hygroscopic expansion. *J Dent Res*, 69: 36-9, 1990
51. FERRACANE JL, ANTONIO RC, MATSUMOTO H. Variables affecting the fracture toughness of dental composites. *J Dent Res*, 66: 1140-1145, 1987
52. FERRACANE JL. Elution of leachables components from composites. *J Oral Rehabil*, 21: 441-52, 1994

53. FRITZ L, HOFMANN D. *Polymer* 1997, 38, 1035-1045.
54. GALE MS, DARWELL BW, CHEUNG GS. Three-dimensional reconstruction of microleakage pattern using a sequential grinding technique. *J Dent*, 22: 370-5, 1994
55. GALLATO A, ANGNES G, REIS A, LOGUERCIO AD. Long term monitoring of microleakage of different amalgams with different liners. *J Prosthet Dent*, 93: 571-6, 2005
56. GEDDE U. *Polymer Physics*, pp55- 75, Chapman et Hall Ed., London, 1995
57. GERDOLLE DA, MORTIER E, DROZ D. Microleakage and polymerization shrinkage of various polymer restorative materials. *J Dent Child*, 75: 125-33, 2008
58. GEURTSSEN W, SPAHL W, LEYHAUSEN G. Residual monomer/additive release and variability in cytotoxicity of light- curing glass- ionomer cements and compomers. *J Dent Res*, 77: 2012-9, 1998
59. GEURTSSEN W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *Eur J Oral Sci*, 106 : 687- 95, 1998
60. GOING RE. Microleakage around dental restorations: a summerarizing review. *J Am Dent Assoc*, 84: 1349-57, 1972
61. GOLDBERG M, LASFARGUES JJ, LEGRAND JM. Clinical testing of dental materialshistological considerations. *J Dent (suppl.)*, 22: S25-S28, 1994
62. GOLDMAN M. Polymerization shrinkage of resin based restorative materials. *Austr Dent J*, 28: 156-61, 1983
63. GORACCI G, MORI G. Les bases adhesives de la dentisterie adhesive esthétique. *Real Clin*, 9: 295- 312, 1998
64. GWINNETT AJ, TAY FR. Early and intermediate time response of the dental pulp to an acid etch technique in vivo. *Am J Dent*, 11: S35-S44, 1998
65. HAMID A, OKAMOTO A, IWAKU M, HUME WR. Component release from lighthactivated glass ionomerand compomer cements. *J Oral Rehabil*, 25: 94-9, 1998
66. HEBLING J, GIRO EMA, COSTA CAS. Human pulp response after an adhesive system application in deep cavities. *J Dent*, 27: 557-64, 1999
67. HEBLING J., GIRO E.M., COSTA C.A. Human pulp response after an adhesive system application in deep cavities *J. Dent.* 1999 ; 27 : 557-564
68. HEIL J, REIFFERSCHIED G, WALDMANN P, LEYHAUSEN G, GEURTSSEN W. Genotoxicity of dental materials. *Mutagenic Res Genetic Toxicol Testing*, 368: 181-94, 1996
69. HEINTZE S, FORJANIC M, CAVALLERI A. Microleakage of Class II restorations with different tracers- -comparison with SEM quantitative analysis. *J Adhes Dent*, 10: 259- 67, 2008
70. HEINTZE SD. Systematic reviews: I. The correlation between laboratory tests on marginal quality and bond strenght. II. The correlation between marginal quality and marginal outcome. *J Adhes Dent*, 9 (suppl.): 77-106, 2007
71. HILTON TJ, FERRACANE JL. Cavity preparation factors and microleakage of Class II composite restorations filled at intraoral temperatures. *Am J Dent*, 11: 123-30, 1999

72. HILTON TJ. Can modern restoratives procedures and materials reliably seal cavities? In vitro investigations. Transactions Academy of Dental Materials, 12: 21-71, 1998
73. HOSOYA Y, GARCIA-GODOY F, SUMMITT JB. Microleakage and sealant penetration using a vibrating probe. Am J Dent, 17: 427-32, 2004
74. HUANG C, KEI LH, WEI SH, CHEUNG GS, TAY FR, PASHLEY DH. The influence of hygroscopic expansion on resin-based restorative materials on artificial gap reduction. J. Adhes. Dent, 4: 61-71, 2002
75. HUMPHREY S.P., WILLIAMSON R.T. A review of saliva: normal composition, flow, and function J. Prosthet. Dent. 2001 ; 85 : 162-169
76. IDRIS S, ABDULJABBAR T, HABIB C, OMAR R. Factors associated with microleakage in Class II resin composite restorations. Oper Dent, 32: 60-6, 2007
77. INOUE K, HAYASHI I. Residual monomer (Bis-GMA) of composite resins. J Oral Rehabil, 9: 493, 1982
78. JOHNSO MH, PASHLEY DH. Regional strengths of bonding agents to cervical sclerotic root dentin. J Dent Res, 75: 1404-13, 1996
79. JONTELL M, HANKS CT, BRATEL J, BERGENHOLTZ G. Effects on unpolymerized resin components on the function of accessory cells derived from the rat incisor pulp. J Dent Res, 74: 1162- 7, 1995
80. KALACHANDRA S. Influence of the fillers on water sorption of composites. Dent Mater, 5: 283- 8, 1989
81. KANCHANAVASITA W, ANSTICE HM, PEARSON GJ. Water sorption characteristics of resin- modified glass- ionomer cements. Biomaterials, 18: 343-9, 1997
82. KARABELA MM, SIDERIOU ID. Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites. Dent Mater, 24: 1631-9, 2008
83. KATSUNO K, MANABE A, IOH K, WAKUMOTO S, NAKAYAMA S, YOSHIDA T. A delayed hypersensitivity reaction to dentin primer in the guinea pig. J Dent, 23: 295-9, 1995
84. KIDD EAM. Microleakage : a review. J Dent, 4: 199-206, 1976
85. KLEVERLAAN CJ, FEILZER AJ. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. Dent Mater, 21: 1150-7, 2005
86. KNEZEVIC A, ZELJEZIC D, KOPJAR N, TARLE Z. Cytotoxicity of composite materials polymerized with LED curing units. Oper Dent, 33: 23-30, 2008
87. KORKMAZ Y, OZEL E, ATTAR N. Effect of flowable composite lining on microleakage and internal voids in Class II composite restorations. J Adhes Dent, 9: 189-94, 2007
88. KORKMAZ Y, OZEL E, ATTAR N. Effect of flowable composite lining on microleakage and internal voids in Class II composite restorations. J Adhes Dent, 9: 189-94, 2007
89. KUCUKPINAR E, DORUKER P. Polymer 2003, 44, 3607-3620.
90. LASFARGUES J.J., KALEKA R, LOUIS J.J. Classification des lésions carieuses. De black au concept actuel par sites et stades. Encycl Méd Chir (Elsevier Masson SAS, Tous droits réservés), Médecine Buccale, 28-260-G-10, 2008

91. LASFARGUES J.J., KALEKA R, LOUIS J.J. Le concept SiSta un nouveau guide thérapeutique en cariology (chapitres II p.35-53). Concept clinique en O.C. Edition SNPMD 2001 Paris
92. Lemons J.E. Dental implant biomaterials J. Am. Dent. Assoc. 1990 ;
93. LEPRINCE J, LELOUP G, VREVEN J, WEISS P, RASKIN A; Polymères et résines composites. Encycl Méd Chir (Elsevier Masson SAS, Tous droits réservés), Médecine Buccale, 28-210-U-10, 2010
94. LI H, BURROW MF, TYAS MJ. Nanoleakage patterns of four dentin bonding systems. Dent Mater, 16: 48- 56, 2000
95. LI Y, SCHWARTZ ML, PHILLIPS RW, MOORE BK, ROBERTS TA. Effect of filler content and size on properties of composites. Dent Mater, 64: 1396-1401, 1985
96. LIM B.S, FERRACANE J.L, SAKAGUCHI R.L, CONDON JR. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light activation. Dent Mater, 18: 436-44, 2002
97. LOGUERCIO AD, DE OLIVEIRA BAUER JR, REIS A, GRANDE RH. In vitro microleakage of packable composites in Class II restorations. Quintessence Int, 35: 29- 34, 2004
98. LOVELL LG, NEWMAN SM, BOWMAN CN. The effect of light intensity, température and co-monomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. J Dent Res, 78: 1469-76, 1999a
99. LOVELL LG, STRANSBURRY JW, SYRPES DC, BOWMAN CN. Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerization. Macromolecules, 32: 3913-21, 1999b
100. MAC DOUGALL M, SELDEN JK, NYDEGGER JR, CARNES DL. Immortalized mouse odontoblast cell line M06-G3 application for in vitro biocompatibility testing. Am J Dent, 11: S11-S16, 1997
101. MANDRAS RS, RETIEF DH, RUSSEL CM. The effect of thermal and occlusal stresses of the microleakage of the Scotchbond 2 dentinal bonding system. Dent Mater, 7: 63-7, 1991
102. MARCOVICH NE, REBOREDO MM, ARANGUREN MI. Moisture diffusion in polyester-woodflour composites. Polymer, 40 : 7313-20, 1999
103. MEIERS JC, KAZEMI R, MEIER CD. Microleakage of packable composite resins. Oper Dent, 26: 121-6, 2001
104. MEIERS JC, KAZEMI R, MEIER CD. Microleakage of packable composite resins. Oper Dent, 26: 121-6, 2001
105. MENDES LC, TEDESCO AD, MIRANDA MS. Determination of degree of conversion as function of depth of a photo-initiated dental restoration composite. Polymer Testing, 24: 418-22, 2005
106. MEYER JM, biomatériaux dentaires, 2009
107. MOHARAMZADEH K, VAN NOORT R, BROOK IM, SCUTT AM. Cytotoxicity of resin monomers on human gingival fibroblasts and HaCaT keratinocytes. Dent Mater, 23: 40- 4, 2007
108. MOHSEN N.M and CRAIG RG, 1995. Effect of silanation of fillers on their dispersability by monomer system. J. Oral Rehabil. 22 183–9
109. MONTES MA, DE GOES MF, DA CUNHA MR, SOARES AB. A morphological and tensile bond strength evaluation of unfilled adhesive

- with low-viscosity composites and filled adhesive in one and two coats. *J Dent*, 29: 435-41, 2001
110. MONTICELLI F, OSORIO R, TOLEDANO M, TAY FR, FERRARI M. In vitro hydrolytic degradation of composite quartz fiber-post bonds created by hydrophilic silane couplings. *Oper Dent*, 31: 728-33, 2006
 111. MOREAUD M, nanotomographie, 2007
 112. MOREIRA DA SILVA E, DOS SANTOS GO, GUIMARAES JGA, BARCELLOS AAL, SAMPAIO EM. The influence of C-factor, flexural modulus and viscous flow on the gap formation in resin composite restorations. *Oper Dent*, 32: 356-62, 2007
 113. MORTIER E, GERDOLLE DA, DAHOUN A, PANIGHI MM. Influence of initial water content on the subsequent water sorption and solubility behave in restorative polymers. (*Am j Dent* 2005 ; 18 : 177-181)
 114. MORTIER E, GERDOLLE DA, JACQUOT B, PANIGHI MM. Importance of water sorption and solubility studies for couple bonding agent – resin-based filling material. *Oper Dent*, 29: 669-76, 2004
 115. MOUNT GJ. Longevity in glass-ionomer restorations : review of a successful technique. *Quintessence Int* 1997 ; 28 : 347-52
 116. MOUNT GJ. Some physical and biological properties of glass ionomer cement. *Int Dent J* 1995 ; 45 : 135-140
 117. MURRAY P.E., GARCIA GODOY C. ET GARCIA GODOY F. How is the biocompatibility of dental biomatériaux evaluated ? *Med Oral Patol Oral Chir Bucal*, 2007, 12, 3, pp. E258-66
 118. NALCAI A, ULUSOY N. Effect of thermocycling on microleakage of resin composites polymerized with LED curing techniques. *Quintessence Int*, 38: e433-9, 2007
 119. NICHOLSON JW, MC KENZIE MA. The properties of polymerizable luting cements. *J Oral Rehabil*, 26: 767-74, 1999
 120. NICHOLSON, J. W., CZARNECKA, B. J. The release of ions by compomers under neutral and acidic conditions .*Oral Rehabil*, 31: 665-70, 2004
 121. NICHOLSON, J. W., GJORGIEVSKA, E., BAJRAKTAROVA, B., MCKENZIE. Changes in properties of polyacid-modified composite resins (compomers) following storage in acidic solutions. *J Oral Rehabil*, 30: 601-07, 2003
 122. ORTENGREN U, ELGH U, SPASENSKA V, MILLEDING P, HAASUM J KARLSSON S. Water sorption and flexural properties of a composite resin cement. *Int J Prosthodont*, 13: 141-7, 2000
 123. ORTENGREN U, WELLENDORF H, KARLSSON S, RUYTER IE. Watersorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. *J Oral Rehabil*, 28: 1106-15, 2001
 124. OYSAED H, RUYTER IE, SJOVIK KLEVEN IJ. Release of formaldehyde from dental composites. *J Dent Res*, 10: 1289-94, 1988
 125. OYSAED H, RUYTER IE. Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth. *J Dent Res*, 65: 1315-8, 1986
 126. PALMER G, ANSTICE HM, PEARSON GJ. The effect of curing regime on the relase of HEMA from resin- modified glass ionomer cements. *J Dent*, 27: 303-11, 1999
 127. PELISSIER B, CASTANY E, CROUAN M, MAURAT V, DURET F. Evolution des lampes à photopolymériser : troisième generation des

- lampes à LED et applications cliniques. *Encycl Méd Chir* (Elsevier Masson SAS, Tous droits réservés),
128. PELISSIER B, CHAZEL JC, CASTANY E, DURET F. Lampes à photopolymériser. *Encycl Méd Chir* (Editions Scientifiques et Médicales Elsevier SAS, Paris, Tous droits réservés), *Stomatologie/odontologie*, 22-020-A-05, 2003, 11p.
 129. PERIS AR, DUARTE Jr S, DE ANDRADE MF. Evaluation of marginal microleakage in Class II cavities: effect of microhybrid, flowable and compactable resins. *Quintessence Int*, 34: 93-8, 2003
 130. PEUTZFELD A, ASMUSSEN E. Composite restorations: influence of flowable and self curing resin composite linings on microleakage in vitro. *Oper Dent*, 27: 569-75, 2002
 131. POLYDOROU O, TRITTLER R, HELLWIG E, KUMMERER K. Elution of monomers from two conventional dental composite materials. *Dent Mater*, 23: 1535-41, 2007
 132. PRATI C, CHERSONI S, MONGIORGI R, PASHLEY DH. Resin infiltrated dentin layer formation of new bonding systems. *Oper Dent*, 23:185-94, 1998
 133. PRATI C, PASHLEY DH, CHERSONI S, MONGIORGI R. Marginal hybrid layer in Class V restorations. *Oper Dent*, 25: 228-33, 2000
 134. PRATI C, PASHLEY DH, CHERSONI S, MONGIORGI R. Marginal hybrid layer in Class V restorations. *Oper Dent*, 25: 228-33, 2000
 135. PRATI C, TAO L, SIMPSON M, PASHLEY DH. Permeability and microleakage of Class II resin composite restorations. *J Dent*, 22: 49-56, 1995
 136. RAMOS LHORET P, LACALLE TURBINO M, KAWANO Y, SANCHEZ AGUILERA F, OSORIO R, TOLEDANO M. Flexural properties, microleakage, and degree of conversion of a resin polymerized with conventional light and argon laser. *Quintessence Int*, 39: 581-6, 2008
 137. RASKIN A, SALOMON J.P, SABBAGH J. Les résines composites classification évolution. *Réalités cliniques* Vol.16 n°4, 2005 pp. 297-312
 138. RATHBURN MA, CRAIG RG, HANKS CT, FILISKO FE. Cytotoxicity of a bis- GMA dental composite before and after leaching in organic solvents. *J Bimed Mater Res*, 25: 443-57, 1991
 139. REES JS, JACOBSEN PH. The polymerization shrinkage of composite resins. *Dent Mater*, 5: 41-4, 1989
 140. ROSALES-LEAL JI. Microleakage of Class V composite restorations placed with etch-and- rinse and self-etching adhesives before and after thermocycling. *J Adhes Dent*, 9 (S2): 255-259, 2007
 141. ROTH F. Les composites. Paris : Quintessence Int, 2000.-vol. 157p.
 142. SAMUELSEN JT, HOLME JA, BECHER R, KARLSSON S, MORISBAK E, DAHL JE. HEMA reduces cell proliferation and induces apoptosis in vitro. *Dent Mater*, 24: 134- 40, 2008
 143. SANO H, TAKATSU T, CIUCCHI B, HORNER JA, MATTEWS WG, PASHLEY DH. Nanoleakage: leakage within the hybrid layer. *Oper Dent*, 20: 18-25, 1995
 144. SANO H, TAKATSU T, CIUCCHI B, HORNER JA, MATTEWS WG, PASHLEY DH. Nanoleakage: leakage within the hybrid layer. *Oper Dent*, 20: 18-25, 1995
 145. SANTINI A, PLASSCHAERT AJM, MITCHELL S. Marginal leakage of

- filled dentin adhesives used with wet and dry bonding techniques. *Am Dent J*, 13: 93-7, 2000
146. SANTOS AJS, SARMENTO CF, ABUABARA A, AGUIAR FHB, LOVADINO JR. Step cure polymerization: effect of initial light intensity on resin/dentin bond strength in Class I cavities. *Oper Dent*, 31: 324-31, 2006
 147. SANTOS C, CLARKE RL, BRADEN M, GUITIAN F, DAVY KWM. Water sorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler. *Biomaterials*, 23: 1987-904, 2002
 148. SASAFUCHI Y., OTSUKI M., INOKOSHI S., TAGAMI J. The effects on pulp tissue of microleakage in resin composite restorations. *J. Med. Dent. Sci.* 1999 ; 46 : 155-164
 149. SHIMIZU, KOICHI; IGARASHI, KOEI; TAKAHASHI, NOBUHIRO. Chairside evaluation of pH-lowering activity and lactic acid production of dental plaque: correlation with caries experience and incidence in preschool children. *Academic Journal*, 39 : 151-58, 2008
 150. SIDERIOU I, TSERKI V, PAPANASTASIOU G. Study of watersorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*, 24: 655-65, 2003
 151. SIDHU SK, HENDERSON LJ. In vitro marginal leakage of cervical composite restorations lined with a light cured glass ionomer. *Oper Dent*, 17: 7-12, 1992
 152. SIMON Y, MORTIER E, DAHOUN A, GERDOLLE DA. Video-controlled characterization of polymerization shrinkage in light-cured dental composites. *Polymer Testing*, 27: 717- 21, 2008
 153. SÖDERHOLM KJM. Filler leachability during water storage of six composite materials. *Scand J Dent Res*, 98: 82-7, 1990
 154. STANLEY HR. Local and systemic responses to dental composites and glass ionomers. *Adv Dent Res*, 6: 55-64, 1992
 155. STEIN P.S., SULLIVAN J., HAUBENREICH J.E et coll. Composite resin in médecine and dentistry. *J Long Term Eff Med Implants*, 2005, 15, 6, pp. 641-54. *Stomatologie/odontologie*, 22-020-A-09, 2009
 156. TAMAI Y, TANAKA H, NAKANISHI K. Molecular simulation of permeation of Small penetrant through membranes. II. Solubilities. *Macromolecules*, 28: 2544-54, 1995
 157. TANAKA K, TAIRA M, SHINTANI H, WASAKA K, YAMAKI M. Residual monomers (TEGDMA and Bis-GMA) of a set visible light cured dental composite resin then immersed in water. *J Oral Rehabil* 18: 53, 1991
 158. TANAKA K, TAIRA M, SHINTANI H, WASAKA K, YAMAKI M. Residual monomers (TEGDMA and Bis-GMA) of a set visible light cured dental composite resin then immersed in water. *J Oral Rehabil* 18: 53, 1991
 159. TAY FR, GWINETT AJ, PANG KM, WEI SHI. Structural evidence of a seal tissue interface with a total etch wet bonding technique in vivo. *J Dent Res*, 73: 629-36, 1994a
 160. TAY FR, PANG KM, GWINETT AJ, WEI SHY. A SEM study of extent of resin penetration into human coronal dentin following a total etch technique, in vivo. *Cells & Materials*, 4: 317-29, 1994b
 161. TJAN AH, BERGH BH, LIDNER C. Effect of various incremental techniques on the marginal adaptation of Class II composite resin restorations. *J Prosthet Dent*, 67: 62-6, 1992

162. TRUFFIER-BOUTRY D G. X. A., DEMOUSTIER-CHAMPAGNE S, DEVAUX J, MESTDAGH M, CHAMPAGNE B, LELOUP G. Identification of free Radicals Trapped in Solid Methacrylated Resins. *J. Polym. Sci.*, 2003, 41, pp. 1691-1699
163. VAN MEERBECK B, LAMBRECHTS P, VAN HERLE G. Facteurs cliniques influençant la réussite de l'adhésion à l'émail et à la dentine. *Réal Clin*, 10: 175-95, 1999
164. VAUBERT VM, MOON PC, LOVE BJ. Extractable free monomers from self-cured dental sealants resulting from dispensing errors. *J Biomed Mater Res App Biomat*, 48: 5-10, 1999
165. VENHOVEN BAM, DE GEE AJ, DAVIDSON CL. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. *Biomaterials*, 2313-18, 1996
166. VENZ S, DICKENS B. NIR-spectroscopic investigation of water sorption characteristics of dental resins and composites. *J Biomed Mater Res*, 25: 1231-48, 1991
167. VERMEERSCH A.G, VREVEN J. Le composite : matériau pour restaurations esthétiques : Application. Paris : Cdp, 1989.- vol. 185p.
168. WATANABE LG, MARSHALL GW, MARSHALL SJ. Dentin shear strength: effect of tubule orientation and intratooth location. *Dent Mater*, 12: 199-15, 1996.
169. WATTS A, PATTERSON RC. Bacterial contamination as a factor influencing the toxicity of the materials to the exposed dental pulp. *Oral Med Oral Surg Oral Patho*, 64: 466-74, 1987
170. WATTS DC, AL HINDI A. Intrinsic soft- start polymerisation shrinkage-kinetics in an acrylate- based resin- composite. *Dent Mater*, 15: 39-45, 1999
171. WATTS DC, CASH AJ. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visiblelight-cured materials: methods development. *Dent Mater*, 7: 281-7, 1991
172. WATTS DC, KISUMBI BK, TOWORFE GK. Dimensional changes of resin/ionomer restoratives in aqueous and neutral media. *Dent Mater*, 16: 89-96, 2000
173. WILDER Jr AD, SWIFT Jr EJ, MAY Jr KN, THOMSON JY, McDOUGAL RA. Effect of finishing technique on microleakage and surface texture of resin modified glass ionomer restorative materials. *Journal of Dentistry*, 28: 367-73, 2000
174. YAMAZAKI PC, BEDRAN-RUSSO AK, PEREIRA PN, WSIFT EJ Jr. Microleakage evaluation of a new low-shrinkage composite restorative material. *Oper Dent*, 31: 670- 6, 2006
175. YAP A, LEE CM. Water sorption and solubility of resin- modified polyalkeonate cements. *J Oral Rehabil*, 24: 310-4, 1997
176. YAP AUJ, WANG HB, SIOW KS, GAN LM. Polymerization shrinkage of visible- lightcured composites. *Oper Dent*, 25: 98-103, 2000
177. YOSHIYAMA M, SANO H, EBISU S, TAGAMI J, CIUCCHI B, CARVAHLO RM, JOHNSO MH, PASHLEY DH. Regional strengths of bonding agents to cervical sclerotic root dentin. *J Dent Res*, 75: 1404-13, 1996

Observation des endommagements interfaciaux de restaurations composites en tomographie 3D à haute résolution

Table des matières

Liste des figures	12
Liste des tableaux	13
Introduction	18
1. Problématique	21
2. Restaurations dentaires polymérisées	26
2.1. Rappel sur les matériaux composites	26
2.1.1. Historique des résines composites	26
2.1.1.1. Les résines acryliques	26
2.1.1.1.1. Composition	27
2.1.1.1.2. Processus de polymérisation	27
2.1.1.2. Des résines méthacryliques aux résines composites	28
2.1.2. Les résines composites	31
2.1.2.1. Définition	32
2.1.2.1.1. La phase organique ou phase continue	32
2.1.2.1.1.1. La résine matricielle	33
2.1.2.1.1.1.1. Le Bis-GMA	33
2.1.2.1.1.1.1.1. Caractéristiques du Bis-GMA	37
2.1.2.1.1.1.1.2. Le diuréthane	38
2.1.2.1.1.1.1.2.1. Caractéristique des diuréthanes	42
2.1.2.1.1.1.3. Les diluants ou abaisseurs de viscosité	39
2.1.2.1.1.1.4. Les inhibiteurs de prise	41
2.1.2.1.1.1.4.1. Les phénols	42
2.1.2.1.1.1.4.2. L'oxygène	42
2.1.2.1.1.1.5. Les agents de polymérisation	43
2.1.2.1.1.1.6. Les pigments et adjuvants	43
2.1.2.1.1.1.6.1. Les absorbeurs de radiations UV	43
2.1.2.1.1.1.6.2. Les pigments	44
2.1.2.1.2. La phase inorganique ou phase minérale ou phase discontinue	45
2.1.2.1.2.1. Propriétés des charges	45
2.1.2.1.2.2. Rôles de charges	45
2.1.2.1.2.2.1. Effets de l'augmentation des charges	45
2.1.2.1.2.2.2. Effets de la diminution de la taille des charges	45
2.1.2.1.2.3. Nature des charges	46
2.1.2.1.2.3.1. Les charges minérales	47
2.1.2.1.2.3.2. Les charges organiques	48

2.1.2.1.2.3.3. Les charges organo-minérales	48
2.1.2.1.2.4. Morphologie des charges	49
2.1.2.1.3. Les agents de couplage	50
2.1.2.2. Classification et évolution des résines composites.....	52
2.1.2.2.1. Les composites macrochargés ou conventionnels	53
2.1.2.2.2. Les composites microchargés ou microfins.....	53
2.1.2.2.2.1. Les composites microchargés homogènes	54
2.1.2.2.2.2. Les composites microchargés hétérogènes	54
2.1.2.2.3. Les composites hybrides.....	55
2.2. Conclusion	60
3. La polymérisation	63
3.1. Introduction	63
3.2. Réactions de polymérisation.....	64
3.2.1. La polymérisation par étape	64
3.2.1.1. Par polycondensation	64
3.2.2. Polymérisation en chaîne.....	65
3.2.2.1. Polymérisation radicalaire	66
3.2.2.2. Polymérisation ionique	68
3.2.2.2.1. Polymérisation anionique	68
3.2.2.2.2. Polymérisation cationique	68
3.3. Polymérisation radicalaire et technique de polymérisation	69
3.3.1. Les composites chémopolymérisables.....	69
3.3.1.1. Les agents de la chémopolylérisation	69
3.3.1.1.1. Les initiateurs ou amorceurs chimiques	69
3.3.1.1.2. Les activateurs ou catalyseurs ou accélérateurs	70
3.3.1.2. Mécanisme de chémopolymérisation	70
3.3.1.3. Avantages et inconvénients de la chémopolymérisation	71
3.3.2. Les composites photopolymérisables.....	71
3.3.2.1. Les agents de la photopolymérisation	71
3.3.2.1.1. Initiateurs photosensibles	72
3.3.2.1.2. Les photos-activateurs	73
3.3.2.2. Mécanisme de polymérisation (lumière visible)	73
3.3.2.3. Sources de lumières visibles.....	75
3.3.2.3.1. Les lampes halogènes.....	75
3.3.2.3.1.1. Paramètres d'insolation	78
3.3.2.3.1.2. Avantages et inconvénients	79
3.3.2.3.1.2.1. Avantages.....	79
3.3.2.3.1.2.2. Inconvénients.....	79
3.3.2.3.2. Laser argon	80
3.3.2.3.2.1. Avantage et inconvénients	80
3.3.2.3.2.1.1. Avantage.....	80
3.3.2.3.2.1.2. Inconvénients.....	80
3.3.2.3.3. Lampes xénon ou arc plasma ou PAC light.....	80

3.3.2.3.3.1. Fonctionnement.....	81
3.3.2.3.3.2. Avantages et inconvénients	83
3.3.2.3.3.2.1. Avantages.....	83
3.3.2.3.3.2.2. Inconvénients.....	83
3.3.2.3.4. Lampes à diode électroluminescente ou LED	84
3.3.2.3.5. Evolution des LED	85
3.3.2.3.5.1. LED de première génération	85
3.3.2.3.5.2. LED de seconde génération.....	86
3.3.2.3.5.3. LED de troisième génération	87
3.3.2.3.5.4. Avantages et inconvénients des LED	89
3.3.2.3.5.4.1. Avantages.....	89
3.3.2.3.5.4.2. Inconvénients.....	89
3.3.2.4. Avantages et inconvénients de la photopolymérisation.....	90
3.3.2.4.1. Avantages.....	90
3.3.2.4.2. Inconvénients.....	90
3.3.3. Les composites duals	90
3.4. Conclusion	90
4. Etude de la contraction de polymérisation	92
4.1. Introduction	92
4.2. Matériel et méthode	97
4.3. Résultats.....	99
4.4. Discussion.....	101
5. Etude de l'absorption d'eau et de la solubilité.....	105
5.1. Introduction	105
5.2. Matériel et méthode	108
5.3. Résultats	112
5.4. Discussion.....	119
6. Interface tissus dentaires/matériau et étanchéité.....	125
6.1. Introduction	125
6.2. Les méthodes de pénétration de colorants.....	125
6.3. Observation en microscopie électronique	131
6.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	131
6.3.2. Microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE).....	133
6.4. La tomographie 3D à haute résolution assistée par ordinateur.....	138
6.5. Etude de l'interface tissus dentaires/matériau en tomographie 3D	142
6.5.1. Introduction.....	142
6.5.2. Matériel et méthode	145
6.5.3. Résultats.....	149
6.5.4. Discussion.....	153

Conclusion 158

Références..... 162

BALTHAZARD Rémy - Observation des endommagements interfaciaux de restaurations composites en tomographie 3D à haute résolution.

Nancy 2008 : 176 f. : 104 ill.

Th. : Chir.-Dent. : Nancy-1 : 2010

Mots clés :

- Résines composites
- Percolation bactérienne
- Retrait de polymérisation
- Endommagements interfaciaux

Résumé :

BALTHAZARD Rémy - Observation des endommagements interfaciaux de restaurations composites en tomographie 3D à haute résolution.

Th. : Chir.-Dent. : Nancy-1 : 2010

Les résines composites font désormais pleinement partie de l'arsenal thérapeutique des chirurgiens dentistes. Après un rappel sur l'historique, la composition et la polymérisation des résines composites, l'étude qualitative de l'interface, la contraction de prise, l'absorption d'eau et la solubilité de deux matériaux (Filtek Silorane® et Filtek P60®, 3M ESPE™) ont été évaluées *in vitro*. La contraction de prise a été déterminée selon la technique de la déflexion de la lame de verre, l'absorption en milieu hydrique et la solubilité ont été mesurées selon le cadre normatif ISO 4049.

La nanotomographie 3D à haute résolution assistée par ordinateur est décrite, son application à l'étude de l'endommagement interfacial tissus dentaires/matériaux est présentée. Les perspectives d'utilisation de cet outil, en vue d'études quantitatives du hiatus interfacial et de la porosité des matériaux paraissent extrêmement intéressantes pour avancer dans la compréhension du comportement de nos matériaux de restaurations en situation clinique.

Membres du jury :

Pr P. AMBROSINI	Professeur des Universités	Président
Pr A. DAHOUN	Professeur des Universités	Juge
Dr E. MORTIER	Maître de Conférences	<u>Juge</u>
Dr P. BRAVETTI	Maître de Conférences	Juge
Dr Y. SIMON	Ancien A.H.U.	Juge

Adresse de l'auteur :

BALTHAZARD Rémy
23 rue du Parc 54510 Art sur Meurthe

Jury : Président : P. AMBROSINI – Professeur des Universités
Juges : A. DAHOUN – Professeur des Universités
E.MORTIER – Maître de Conférence des Universités
P.BRAVETTI – Maître de Conférence des Universités
Y.SIMON – Docteur en Chirurgie dentaire

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

Présentée par: Monsieur BALTHAZARD Rémy, Franck

né(e) à: NANCY (Meurthe-et-Moselle)

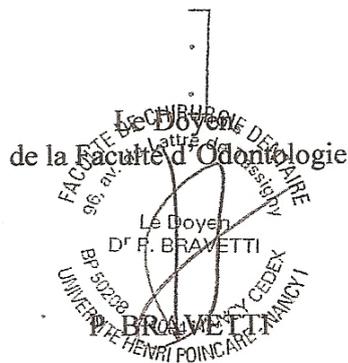
le 31 mai 1985

et ayant pour titre : « Observation des endommagements interfaciaux des restaurations composites en tomographie 3D à haute résolution »

Le Président du jury,



P. AMBROSINI



Autorise à soutenir et imprimer la thèse

3481

NANCY, le 16.11.2010

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

J.-P. FINANCE

Pour le Président
et par Délégation,
La Vice-Présidente du Conseil
des Etudes et de la Vie Universitaire,



C. CAPDEVILLE-ATKINSON

BALTHAZARD Rémy - Observation des endommagements interfaciaux de restaurations composites en tomographie 3D à haute résolution.

Nancy 2008 : 176 f. : 104 ill.

Th. : Chir.-Dent. : Nancy-1 : 2010

Mots clés :

- Résines composites
- Percolation bactérienne
- Retrait de polymérisation
- Endommagements interfaciaux

Résumé :

BALTHAZARD Rémy - Observation des endommagements interfaciaux de restaurations composites en tomographie 3D à haute résolution.

Th. : Chir.-Dent. : Nancy-1 : 2010

Les résines composites font désormais pleinement partie de l'arsenal thérapeutique des chirurgiens dentistes. Après un rappel sur l'historique, la composition et la polymérisation des résines composites, l'étude qualitative de l'interface, la contraction de prise, l'absorption d'eau et la solubilité de deux matériaux (Filtek Silorane® et Filtek P60®, 3M ESPE™) ont été évaluées *in vitro*. La contraction de prise a été déterminée selon la technique de la déflexion de la lame de verre, l'absorption en milieu hydrique et la solubilité ont été mesurées selon le cadre normatif ISO 4049.

La nanotomographie 3D à haute résolution assistée par ordinateur est décrite, son application à l'étude de l'endommagement interfacial tissus dentaires/matériaux est présentée. Les perspectives d'utilisation de cet outil, en vue d'études quantitatives du hiatus interfacial et de la porosité des matériaux paraissent extrêmement intéressantes pour avancer dans la compréhension du comportement de nos matériaux de restaurations en situation clinique.

Membres du jury :

Pr P. AMBROSINI	Professeur des Universités	Président
Pr A. DAHOUN	Professeur des Universités	Juge
Dr E. MORTIER	Maître de Conférences	Juge
Dr P. BRAVETTI	Maître de Conférences	Juge
Dr Y. SIMON	Ancien A.H.U.	Juge

Adresse de l'auteur :

BALTHAZARD Rémy
23 rue du Parc 54510 Art sur Meurthe

