



**HAL**  
open science

# L'adhésion aux tissus dentaires : intérêt des monomères fonctionnels

Richard Abel

► **To cite this version:**

Richard Abel. L'adhésion aux tissus dentaires : intérêt des monomères fonctionnels. Sciences du Vivant [q-bio]. 2023. hal-04516797

**HAL Id: hal-04516797**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-04516797v1>**

Submitted on 22 Mar 2024

**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.



**UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES  
UNIVERSITAIRES**

## 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 bibliothèque : [ddoc-thesesexercice-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-thesesexercice-contact@univ-lorraine.fr)  
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

## 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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**ACADÉMIE DE NANCY-METZ**  
**UNIVERSITÉ DE LORRAINE**  
**FACULTÉ D'ODONTOLOGIE DE LORRAINE**

**Année 2023**

**N° 12840 C**

**THÈSE**  
**POUR LE DIPLÔME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE**

Présentée et soutenue publiquement le :

27 janvier 2023  
par

**Richard ABEL**

**Né le 15 mars 1996 à Remiremont (Vosges)**

**L'adhésion aux tissus dentaires : intérêt des monomères  
fonctionnels**

Composition du jury :

Président :

Pr. Éric MORTIER

Membres :

Dr. Rémy BALTHAZARD

Dr. Anne-Sophie VAILLANT

Dr. Renaud GIESS

Directeur de thèse :

Pr. Éric MORTIER

**ACADÉMIE DE NANCY-METZ**  
**UNIVERSITÉ DE LORRAINE**  
**FACULTÉ D'ODONTOLOGIE DE LORRAINE**

**Année [20XX]**

**N° 12840 C**

**THÈSE**  
**POUR LE DIPLÔME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE**

Présentée et soutenue publiquement le :

27 janvier 2023  
par

**Richard ABEL**

**Né le 15 mars 1996 à Remiremont (Vosges)**

**L'adhésion aux tissus dentaires : intérêt des monomères fonctionnels**

Composition du jury :

Président :

Pr. Éric MORTIER

Membres :

Dr. Rémy BALTHAZARD

Dr. Anne-Sophie VAILLANT

Dr. Renaud GIESS

Directeur de thèse :

Pr. Éric MORTIER

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 propre à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

Présidente : Docteur Hélène BOULANGER

Doyen : Docteur Kazutoyo YASUKAWA

Vice-Doyens : Dr Charlène KICHENBRAND – Dr Rémy BALTHAZARD – Dr Marin VINCENT

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

Doyens Honoraires : Pr J. VADOT, Pr J.P. LOUIS

Département odontologie pédiatrique Sous-section 56-01	Mme	<u>JAGER Stéphanie</u>	Maître de conférences *
	M.	PREVOST Jacques	Maître de conférences
	Mme	HERNANDEZ Magali	Maître de conférences *
	M.	HAINOT Raphaël	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
	Mme	HILT Léa	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
	Mme	HOMBOURGER Morgane	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
	M.	MASSON Maximilien	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
Département orthopédie dento-faciale Sous-section 56-01	M.	<u>VANDE VANNET Bart</u>	Professeur des universités *
	Mme	DAMERDJI-BENHABIB Zaheira	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux ass. *
	M.	FAWAZ Paul	Chef de clinique des universités associé *
Département prévention, épidémiologie, économie de la santé, odontologie légale Sous-section 56-02	Mme	<u>CLÉMENT Céline</u>	Maître de conférences *
	M.	BAUDET Alexandre	Maître de conférences *
	Mme	CAIONE Mariette	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
	M.	VEYNACHTER Thomas	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux*
Département parodontologie Sous-section 57-01	Mme	<u>BISSON Catherine</u>	Professeur des universités *
	M.	JOSEPH David	Maître de conférences *
	Mme	BERBE Ludivine	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux*
Département chirurgie orale Sous-section 57-01	Mme	<u>GUILLET-THIBAUT Julie</u>	Maître de conférences *
	M.	BRAVETTI Pierre	Maître de conférences
	Mme	KICHENBRAND Charlène	Maître de conférences *
	Mme	PHULPIN Bérengère	Maître de conférences *
	M.	CLERC Sébastien	Praticien hospitalier universitaire *
	Mme	BECKER Alice	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
	Mme	PEREIRA Laure	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
Département biologie orale Sous-section 57-01	Mme	<u>EGLOFF-JURAS Claire</u>	Maître de conférences *
	M.	MARTRETTE Jean-Marc	Professeur des universités *
	M.	YASUKAWA Kazutoyo	Maître de conférences *
Département dentisterie restauratrice, endodontie Sous-section 58-01	M.	<u>MORTIER Éric</u>	Professeur des universités *
	M.	ENGELS-DEUTSCH Marc	Professeur des universités *
	M.	AMORY Christophe	Maître de conférences
	M.	BALTHAZARD Rémy	Maître de conférences *
	M.	VINCENT Marin	Maître de conférences*
	M.	GIESS Renaud	Maître de conférences associé*
	M.	DAL MAGRO Claire	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
	Mme	DAVRIL Jeanne	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux*
	M.	LESIEUR François	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
Département prothèses Sous-section 58-01	M.	<u>DE MARCH Pascal</u>	Maître de conférences
	Mme	CORNE Pascale	Maître de conférences *
	M.	SCHOUVER Jacques	Maître de conférences
	Mme	VAILLANT Anne-Sophie	Maître de conférences *
	M.	HIRTZ Pierre	Enseignant universitaire
	Mme	GERBER Caroline	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux*
	M.	JONVEAUX Maxime	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
	Mme	MOUGEL Armande	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
	M.	PERRIN Tom	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
	M.	SYDA Paul-Marie	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
	Mme	WILK Sabine	Chef de clinique des universités – Assistant des hôpitaux
Département fonction-dysfonction, imagerie, biomatériaux Sous-section 58-01	Mme	<u>STRAZIELLE Catherine</u>	Professeur des universités *
	Mme	MOBY (STUTZMANN) Vanessa	Maître de conférences *
	M.	SALOMON Jean-Pierre	Maître de conférences

**A monsieur Éric MORTIER, président et directeur de thèse.**

Docteur en chirurgie dentaire

Docteur de l'université Henry Poincaré en physique – chimie de la matière et des matériaux

Habilité à diriger des recherches

Professeur des universités – praticien hospitalier

Responsable du département de dentisterie restauratrice – endodontie

Chef du service d'odontologie du CHRU de Nancy

Nous vous remercions de l'honneur que vous nous avez fait en acceptant de présider notre jury. Nous vous remercions également pour vos enseignements, vos précieux conseils et votre engagement dans ce travail. Veuillez trouver ici, professeur, nos remerciements ainsi que nos respects les plus sincères.

**A monsieur Rémy BALTHAZARD, membre du jury.**

Docteur en chirurgie dentaire

Docteur de l'université de Lorraine en sciences des matériaux

Lauréat de l'académie nationale de chirurgie dentaire

Maitre de conférences – praticien hospitalier

Vice-doyen de la faculté d'odontologie de Lorraine

Nous vous remercions d'avoir accepté de siéger parmi notre jury de thèse. Nous vous témoignons par ailleurs notre plus grande gratitude pour vos enseignements, votre gentillesse et vos précieux conseils. Veuillez trouver dans ce travail le témoignage de notre respect le plus sincère.



**A madame Anne-Sophie VAILLANT, membre du jury.**

Docteur en chirurgie dentaire

Docteur de l'université de Lorraine en sciences des matériaux

Ancien interne en odontologie

Maitre de conférences – praticien hospitalier

Ancien vice-doyen de la faculté d'odontologie de Lorraine

Vous nous honorez par votre présence au sein de notre jury de thèse, nous vous remercions pour votre gentillesse, vos qualités humaines et votre accompagnement durant nos études. Nous espérons que vous trouverez dans ce travail, l'expression de notre plus grand respect.

**A monsieur Renaud GIESS, membre du jury.**

Docteur en chirurgie dentaire

Enseignant universitaire

Praticien attaché

Ancien assistant hospitalo-universitaire

Veillez accepter nos remerciements les plus sincères pour votre présence, non seulement au sein de ce jury, mais également durant nos études. Nous vous remercions pour votre accessibilité, votre gentillesse, et vos conseils.

## Sommaire

### Introduction

1. les monomères fonctionnels : principes
2. applications cliniques
  - 2.1. L'adhésion aux tissus calcifiés
  - 2.2. L'adhésion aux céramiques
  - 2.3. L'adhésion aux métaux à l'aide des monomères fonctionnels

### Conclusion

### Bibliographie

### Tables des matières

## Liste des abréviations

2-MEP : 2-methacryloyloxy-ethyl-dihydrogen-phosphate.

4-MET : 4-methacryloyloxy-ethyl-trimellitic acid.

4-META : 4-methacryloyloxy-ethyl-trimellitate-anhydride.

6-MHP : 6 methacryloyloxy-hexyl-dihydrogen-phosphate.

10-MDP : 10-methacryloyloxy-decyl-dihydrogen-phosphate.

12-MDDP : 12 methacryloyloxy-dodecyl-dihydrogen-phosphate.

15-MPDP : 15-methacryloyloxy-pentadecyl dihydrogen phosphate.

A&D : concept "*adhesion & decalcification*"

Bis-GMA : bisphenol A-glycidyl méthacrylate

CAP-P : methacryloyloxy-caprolactone-dihydrogen-phosphate.

DCPD : DI-calcium-phosphate-dihydrates, sels phosphocalciques di-hydratés.

GPDM : glycérol-phosphate-di méthacrylate.

HEMA : hydroxyéthyle-méthacrylate

MTEP : methacryloyloxy-tertraethylene-glycol-dihydrogen-phosphate.

Phenyl-P : 2-methacryloyloxy-ethyl-phenyl-hydrogen-phosphate.

## Introduction

Depuis quelques décennies la dentisterie n'a cessé d'évoluer vers l'économie tissulaire. De nombreux changements de paradigme se sont imposés, qu'il s'agisse de dentisterie restauratrice ou d'odontologie prothétique, comme en témoigne la mise au point du gradient thérapeutique.

L'amélioration des connaissances théoriques sur la biologie des tissus dentaires ou encore les évolutions dans les domaines de l'industrie et des biomatériaux ont permis de grandes avancées permettant de répondre efficacement à la multiplicité des situations cliniques se présentant quotidiennement au cabinet dentaire.

S'agissant de dentisterie restauratrice, de très importantes innovations ont vu le jour. Peu à peu, les pratiques se sont modifiées pour délaisser l'amalgame au profit de la résine composite tant pour des raisons environnementales que d'économie tissulaire. La rétention macro-mécanique de l'amalgame fondée sur la friction dans des cavités géométriques est en effet très consommatrice de tissus dentaires.

Le développement des résines fondées sur la chimie des esters di-méthacrylates pour l'usage dentaire a permis de s'affranchir au moins en partie de ce principe de rétention macro-mécanique, l'adhésion aux tissus dentaires reposant ici sur l'exploitation de microrugosités présentes ou créées sur les surfaces dentaires. C'est dans cet esprit que Buonocore publia ses travaux sur le mordantage des tissus dentaires, suivis de la description de la couche hybride par Nakabayashi.

L'utilisation d'un agent de couplage facilitant la liaison tissus dentaires/matériau représente la clé de voûte de ces restaurations. C'est en effet à l'adhésif qu'incombe le rôle d'infiltrer les microrugosités générées sur l'émail, la dentine, les fibrilles de collagène mises à nu lors dudit mordantage et de se lier par ailleurs au matériau de restauration.

Certains auteurs (Carrilho et coll., 2019) considèrent que le mordantage total à l'acide orthophosphorique est trop agressif pour la structure de la dentine et provoque une réduction de la durée de vie en bouche des restaurations collées qu'elles soient directes ou indirectes. En effet, le joint ou plus exactement l'interface de collage entre le substrat dentaire et les matériaux de restauration reste le maillon faible de la dentisterie adhésive du fait de la voie potentielle de percolation qu'elle représente.

Ce changement de paradigme a largement influencé également la dentisterie prothétique en favorisant le recours à des prothèses fixées partielles minimalement invasives dans un concept de dentisterie biomimétique.

Ici encore, à l'instar de la pratique en méthode directe, l'économie tissulaire obtenue du fait de l'utilisation d'un procédé d'adhésion entre matériau et tissu par opposition à une rétention macro-mécanique et l'usage d'un ciment de scellement apparaît comme hautement bénéfique.

L'objectif de notre travail est de revenir sur les monomères fonctionnels employés en odontologie à des fins d'optimisation de l'adhésion sur les tissus dentaires calcifiés, les céramiques polycristallines ou biphasées et les métaux.

## 1. Les monomères fonctionnels : principes

Le terme monomère fonctionnel désigne un ensemble de molécules possédant une fonction particulière. Dans notre cas, il s'agit de molécules pouvant, au détour d'une réaction avec le substrat d'intérêt, promouvoir l'adhésion aux tissus dentaires et aux biomatériaux à usage dentaire.

Leur architecture consiste en la présence de groupements chimiques fonctionnels et d'un espaceur qui est en général une chaîne carbonée linéaire, parfois ramifiée (Chen et coll., 2017).

Le premier groupement fonctionnel qui semble être constant pour l'ensemble des monomères fonctionnels est le groupement méthacrylique parfois qualifié de groupement vinylique, celui-ci a pour but de générer des liaisons covalentes entre le monomère et la matrice résineuse sus-jacente.

Le deuxième groupement retrouvé est en général acide et possède une affinité particulière pour les substrats ou biomatériaux dentaires : une réaction chimique permet en théorie d'obtenir des liaisons chimiques vraies avec lesdits substrats, qu'il s'agisse de l'hydroxyapatite des tissus dentaires calcifiés ou des oxydes métalliques présents dans les céramiques polycristallines.

En général, il s'agit soit d'un groupement phosphate soit d'un groupement carboxylate. Parmi les monomères à groupement phosphate on peut citer le plus connu et le plus étudié à l'heure actuelle à savoir le 10-méthacryloyloxy-decyl-dihydrogène-phosphate (10-MDP), en prenant en considération que depuis la tombée dans le domaine public des brevets protégeant jusqu'alors le 10-MDP, son utilisation par divers fabricants à des concentrations variables et son utilisation conjointe à des co-monomères dans la composition desdits produits nous empêche d'établir un protocole arrêté pour l'ensemble des dispositifs sur le marché à l'heure actuelle.

Au vu des différentes études portant sur le sujet et comme en témoigne la méta-analyse de Rosa et coll., les différences de comportement observées entre les différents co-monomères limitent encore plus cet exercice (Rosa et coll., 2015).

Il apparaît que les meilleures propriétés chimiques et mécaniques ne peuvent être obtenues qu'avec des concentrations adéquates et une pureté du monomère la plus haute possible (Yoshihara et coll., 2015 ; Shibuya et coll., 2019).

Bien que ces systèmes semblent avoir une efficacité comparable aux systèmes à mordantage, dont la version M&R en trois temps reste aujourd'hui encore le « *gold*

*standard* » (Rosa et coll., 2015), leur utilisation sur l'émail nécessite toujours l'application de l'acide orthophosphorique pour profiter au mieux de la surface générée par ledit acide et ainsi améliorer les valeurs d'adhésion (Papadogiannis et coll., 2019). Son mode de fonctionnement repose sur l'affinité du groupement phosphate pour les cations divalents, comme l'ion calcium présent dans l'hydroxyapatite. On retrouve également dans certains produits les dérivés du 10-MDP comme le 6-méthacryloyloxy-hexyl-dyhydrogène-phosphate (6-MHP), le 2-méthacryloyloxy-éthyl-dyhydrogène-phosphate (2-MEP), ou son précurseur le 2-méthacryloyloxy-éthyl-phényl-hydrogène-phosphate (phényl-P).

Les monomères à groupement acide carboxylique sont étudiés *in vitro* mais n'ont qu'une utilisation anecdotique pour les adhésifs amélo-dentaires : ils sont plus utilisés comme matériaux d'assemblages, le 4-MET (4-méthacryloyloxy-éthyl-trimellitique acid) et le 4-META (4-méthacryloyloxy-éthyl-trimellitate-anhydride) en étant des exemples connus.

L'hypothèse première sur laquelle repose une partie de l'adhésion aux tissus dentaires grâce aux monomères fonctionnels veut que, selon le concept « *adhesion & decalcification* » dont font référence Wang et coll. dans leur étude portant sur l'action de différents monomères fonctionnels appliqués à la dentine (Wang et coll., 2017), la déminéralisation de l'hydroxyapatite par lesdits monomères est suivie par une adhésion, soit aux tissus dentaires à proprement parler soit aux ions calcium précédemment solubilisés par le primaire ou l'adhésif. Il en résulte la formation de complexes organominéraux hydrophobes et thermodynamiquement stables dans le cas du 10-MDP (Yoshihara et coll., 2021).

C'est le 10-MDP qui est le monomère fonctionnel le plus étudié pour lequel on note la formation de complexes sous quatre formes différentes (Fujita et coll., 2018) :

- les monomères MDP monocalciques,
- les monomères MDP dicalciques,
- les dimères MDP monocalciques,
- les dimères MDP dicalciques.

Un autre produit de réaction est présent à différentes concentrations en fonction du tissu dentaire considéré, de la molécule utilisée et du temps : il s'agit de sels phosphocalciques di-hydratés (DCPD) sans extrémités résineuses qui peuvent être considérés comme accessoires et n'apportant rien en termes d'adhésion (Fujita et coll., 2018).



Le principal intérêt de ces complexes organominéraux réside dans le fait que deux d'entre eux, à savoir des dimères MDP monocalciques et dicalciques, peuvent s'assembler en couches communément appelée « *nanolayering* » que l'on pourrait traduire en « nano-hybridation ». Il s'agit d'une formation pressentie théoriquement et observée aussi bien *in vitro* qu'*in vivo* et qui participerait mécaniquement à l'adhésion aux tissus dentaires (Yoshihara et coll., 2021). L'avantage de cette formation est qu'elle aurait la capacité de s'entrelacer entre la couche hybride et l'adhésif protégeant ainsi les collagènes partiellement mis à nu (Carrilho et coll., 2019).

Les complexes organominéraux sont formés par les monomères fonctionnels suivant la voie de l'adhésion selon le concept A&D, c'est le cas du 10-MDP mais il n'est pas le seul : le 6-MHP en est un autre exemple (Yoshihara et coll., 2013). Dans le cas du premier, une formation d'environ 3,5 nm d'épaisseur est observée. Celle-ci se situe entre la couche hybride et la couche d'adhésif. Ces couches de nanohybridation se superposent pour former des structures mesurant entre 500 nm et 1 µm d'épaisseur : leur module d'élasticité est supérieur à celui de l'adhésif environnant. Elles sont qualifiées de matériau à gradient mécanique variable ou gradient fonctionnel, caractéristique leur conférant des propriétés mécaniques permettant la répartition et l'absorption des charges mécaniques (Yoshihara et coll., 2021).

La présence de ces complexes organominéraux dans un contexte *in vivo* fait encore débat, Tian et coll. en 2016 nous montrent dans leur étude que les adhésifs commercialisés ne produisent que peu de complexes organominéraux. En outre ces adhésifs incluent l'hydroxyethyl-méthacrylate dans leurs compositions, celui-ci entrerait en compétition avec le calcium pour la formation de complexes organominéraux. Cette hypothèse semble se vérifier (Fujita et coll., 2018 ; Zhou et coll., 2019).

Dans le cas le plus étudié du 10-MDP, il existe quatre différents types de complexes organominéraux dont deux sont capables de s'assembler en couche intermédiaire. Il existe une différence d'expression de ces complexes en fonction du substrat dentaire considéré (Fujita et coll., 2018) : à une concentration donnée sur l'émail on observe en majorité les espèces monocalciques alors que sur la dentine les quatre espèces coexistent (Yagushi et coll., 2017 ; Fujita et coll., 2018). Si l'on augmente la concentration les quatre espèces sont alors retrouvées (Yagushi et coll., 2017). La formation de DCPD semble quant à elle être indépendante de la concentration en 10-MDP mais semble être influencée par le substrat : on observe une quantité plus

importante sur l'émail que sur la dentine. La différence des espèces chimiques et de leurs quantités produites semble être en relation avec la capacité de déminéralisation du 10-MDP en fonction du substrat : les ions calcium présents dans la dentine étant plus facilement accessibles que ceux présents dans l'émail, la formation des sels dicalciques observés sur la dentine et non sur l'émail pourrait de ce fait être expliquée.

## 2. Applications cliniques

Historiquement conçus comme primaires à métaux, l'utilisation des monomères fonctionnels s'est rapidement élargie vers les autres domaines de la dentisterie que sont l'odontologie conservatrice et la dentisterie prothétique minimalement invasive.

### 2.1. L'adhésion aux tissus calcifiés

L'utilisation de certains monomères dits fonctionnels dans les adhésifs amérodentaires semble promouvoir une adhésion chimique « vraie » entre les tissus calcifiés de la dent et l'adhésif en question (Fujita et coll., 2018 ; Carrilho et coll., 2019 ; Yoshihara et coll., 2021). Ces monomères fonctionnels sont l'apanage des systèmes adhésifs auto-mordançants (SAM). De nombreux facteurs rentrent en jeu lors de la réaction chimique pour aboutir à une adhésion forte et stable dans le temps.

L'adhésion « vraie » aux tissus dentaires reste à l'heure actuelle un sujet qui ne fait pas l'unanimité au sein de la communauté scientifique du fait de nombreuses hypothèses de travail et des nombreux protocoles mis en place pour valider ces hypothèses (Rosa et coll., 2015 ; Tian et coll., 2016 ; Yoshihara et coll., 2021).

Les monomères fonctionnels sont retrouvés aujourd'hui dans des adhésifs SAM, qu'ils soient en deux temps ou en un seul temps (Yagushi et coll., 2018) et dans les adhésifs dits « universels ».

La philosophie derrière ce concept se fonde sur l'action supposée trop agressive de l'acide orthophosphorique utilisé habituellement sur la totalité des tissus dentaires avec une approche classique (Carrilho et coll., 2019), et ce, bien qu'en termes de valeurs d'adhésion pures, les systèmes M&R en trois temps restent le *gold standard* (Rosa et coll., 2015).

Elle se fonde sur le concept « *adhesion & decalcification* » qui veut qu'en fonction du monomère utilisé l'adhésion soit favorisée dans certains cas et la déminéralisation le soit en d'autres cas. Dans le cas du 10-MDP, ou de son dérivé le 6-MHP, la voie suivie est celle de l'adhésion par la formation de complexes organominéraux (Yoshihara et coll., 2013) et le couplage des monomères aux cristaux d'hydroxyapatite subsistant autour des fibrilles de collagène (Carrilho et coll., 2019 ; Yoshihara et coll., 2021). Dans le cas contraire, celui du GPDM par exemple, la déminéralisation va se poursuivre (Wang et coll., 2017).

En fonction du tissu dentaire considéré, différentes théories coexistent pour qualifier l'adhésion avec les monomères fonctionnels utilisés (Yoshihara et coll., 2021).

La première théorie voudrait qu'en utilisant un monomère acide sur la dentine, on réalise une dissolution de la couche de boues dentinaires en exposant une partie des canalicules créant ainsi une micro-géographie propice à la rétention micromécanique connue et reconnue dans les protocoles de collage utilisant l'acide orthophosphorique à la différence de la dissolution partielle de la couche de boue dentinaire permettant la subsistance à l'intérieur du canalicule dentinaire d'un bouchon scellant naturellement l'entrée de celui-ci, évitant ainsi une sensibilité post-opératoire provoquée par des mouvements liquidiens intra-tubulaires excitant les fibres nerveuses (Rosa et coll., 2015).

La deuxième hypothèse se fonde sur le concept A&D qui voudrait qu'une liaison chimique s'établisse entre l'hydroxyapatite et le monomère en question : il s'agirait d'une liaison ionique créée entre l'extrémité phosphate du monomère fonctionnel et l'ion calcium provenant de l'hydroxyapatite de l'émail ou de la dentine. Il semblerait également possible que subsiste des cristaux d'hydroxyapatite au niveau de la trame collagénique qui serviraient alors d'ancrage. La liaison ainsi formée rendrait l'ensemble hydrophobe (Carrilho et coll., 2019).

La troisième hypothèse, et peut-être la moins intuitive de toutes, se fonde sur la formation de complexes organominéraux hydrophobes, également appelés sels monomère – calcium, dont certains pourraient former un assemblage connu sous le nom de *nanolayering* et qui auraient des propriétés physiques améliorant la résistance de l'interface tissus dentaires/matériau (Yoshihara et coll., 2021).

Ces adhésifs sont souvent décrits comme possédant pour avantage une certaine facilité d'utilisation notamment du fait de la réduction du nombre d'étapes pour réaliser le collage (Rosa et coll., 2015).

Cette réduction du nombre d'étapes participe à la seconde qualité de ces adhésifs en réduisant l'influence de l'opérateur tout particulièrement s'agissant du temps de séchage après rinçage de l'acide orthophosphorique dans une procédure M&R qui risque, si elle est trop intense, de faire s'effondrer la trame collagénique dentinaire qui vient d'être exposée par le mordantage (Fujita et coll., 2018 ; Carrilho et coll., 2019)

D'autres avantages théoriques peuvent être évoqués comme la suppression du risque de sensibilités post-opératoires par la préservation partielle de la couche de boues

dentinaire et l'obtention de liaisons chimiques avec l'hydroxyapatite (Rosa et coll., 2015 ; Yoshihara et coll., 2021).

Un autre avantage des adhésifs « universels », avancé notamment dans la méta-analyse de Carrilho et coll. en 2019, est de pouvoir choisir entre les modes auto-mordançant, mordantage sélectif de l'émail ou mordantage total selon la situation clinique et selon le choix de l'opérateur (Carrilho et coll., 2019 ; Hidari et coll., 2020).

### **2.1.1. L'adhésion sur l'émail**

L'émail dentaire est le tissu le plus dur et le plus minéralisé de l'organisme. Il est complètement acellulaire à l'état mature et est constitué à 96% de cristaux d'hydroxyapatite de calcium agencés en prismes d'émail séparés d'espaces inter-prismatiques. Cette hydroxyapatite a pour propriété de se solubiliser en solution acide dès un pH de 5,5.

L'utilisation de primaires ou d'adhésifs contenant des monomères fonctionnels sans mordantage préalable permettent l'obtention des valeurs d'adhésion qui restent en-deçà des espérances. Sur l'émail, ces valeurs sont inférieures à celles obtenues après traitement à l'acide orthophosphorique (Rosa et coll., 2015, Zhou et coll., 2019).

La littérature tente de définir les conditions les plus propices à l'obtention et au maintien des meilleures valeurs d'adhésion possibles. S'il est fait mention de l'utilisation du mordantage à l'acide orthophosphorique, il semblerait que de meilleures valeurs soient obtenues en réalisant un mordantage sélectif de l'émail et un auto-mordantage de la dentine (Marchesi et coll., 2014, Sai et coll., 2016).

Le mordantage de l'émail reste le traitement de choix pour ce tissu même lorsqu'il est utilisé conjointement à un adhésif auto-mordançant ou universel (Rosa et coll., 2015).

Le 10-MDP est loué dans la littérature pour ces propriétés mécaniques : sur l'émail il se distingue des autres monomères fonctionnels possédant une fonction acide carboxylique par la formation d'une zone acide-base résistante mise en évidence expérimentalement et pouvant jouer un rôle dans la prévention des lésions carieuses secondaires (Li et coll., 2010). Ces zones acide-base résistantes ont été évoquées pour les adhésifs et primaires contenant le 10-MDP. Cependant, le 2-méthacryloyloxy-éthyl-phényl-hydrogène-phosphate (Phényl -P) serait également capable d'engendrer cette zone acide-base résistante.

### 2.1.2. L'adhésion à la dentine

La préparation de la dentine au cours de l'éviction carieuse génère la formation d'une couche de boues dentinaires également appelée *smear layer*. Cette couche bloque l'accès aux substrats non infectés par la lésion carieuse.

L'approche classique préconise l'élimination de cette couche de boues dentinaires.

L'utilisation d'acide orthophosphorique à 35% sur une durée de 15 secondes provoque une déminéralisation complète de la couche de boues dentinaires ainsi qu'une déminéralisation de la dentine sous-jacente au niveau des *tubuli* dentinaires et expose les fibrilles de collagènes de type I sur une épaisseur de 5 µm environ. L'espace entre chaque fibrille de collagène a été déterminé comme mesurant aux alentours de 30 nm (Frassetto et coll., 2016).

Contrairement à cette approche, l'utilisation d'un monomère fonctionnel acide, et des systèmes sans mordantage en général, réside dans la déminéralisation partielle des boues dentinaires avec préservation du bouchon ou *smear plug* tout en infiltrant simultanément la trame collagénique encore partiellement couverte de cristaux d'hydroxyapatite.

L'intérêt supplémentaire des monomères fonctionnels réside dans l'obtention de valeurs d'adhésion stables sur le long terme (Wang et coll., 2017).

Le groupement phosphate acide chargé négativement possède une affinité intrinsèque pour les cations, en particulier les ions  $Ca^{2+}$  présents dans l'hydroxyapatite des tissus dentaires calcifiés. Selon le concept A&D, le phosphate acide permet une déminéralisation des cristaux d'hydroxyapatite et donc la libération d'ions calcium autorisant une liaison ionique entre l'ion calcium et le groupement phosphate engendrant ainsi un complexe organo-minéral. Cette liaison peut être stable ou instable. Dans le dernier cas la déminéralisation va se poursuivre.

Dans le cas du 10-MDP, cette adhésion permet la formation de complexes stables chimiquement. Ces complexes sont insolubles et hydrophobes, propriété accordée par la longueur de la chaîne carbonée intermédiaire (Yoshihara et coll., 2013, Feitosa et coll., 2014).

L'usage des adhésifs à monomères fonctionnels semble également intéressant sur la dentine sclérotique. Celle-ci est hyperminéralisée et se distingue de la dentine fraîchement coupée par une micro-géographie différente puisqu'elle ne présente plus les extrémités des *tubuli* dentinaires. Elle se retrouve en particulier dans le cadre

spécifique des lésions cervicales non carieuses. Il est établi que l'adhésion au niveau de cette dentine particulière est une tâche délicate dans le sens où la formation de la couche hybride est en partie compromise par le manque d'infiltration de l'adhésif au sein des *tubuli* et l'hyperminéralisation qui limite l'action des systèmes auto-mordançants. L'intérêt des monomères fonctionnels pour obtenir une adhésion correcte par formation de liaisons ioniques et de nanohybridation apparaît clairement ici (Oliveira et coll., 2018).

Il semblerait que dans ces situations cliniques la formation des sels MDP-Ca se produise et qu'il n'existe pas forcément de différences quantifiables entre la dentine fraîchement coupée et la dentine sclérotique. Au contraire, il semble s'établir une infiltration sur une profondeur de 3  $\mu\text{m}$  et les études en microscopie électronique montrent une micro-géographie similaire sur les différents échantillons. Les conclusions de cette étude, de Oliveira et coll. en 2018, montrent que le 10-MDP permet d'utiliser avantageusement un adhésif auto-mordançant sur de la dentine sclérotique particulièrement au niveau des lésions cervicales non carieuses. En outre il serait inutile de fraiser la dentine sclérotique.

### **2.1.3. L'influence de facteurs extrinsèques**

Nous avons vu que les réactions de ces adhésifs, et par conséquent leur efficacité, étaient différentes en fonction du tissu considéré. De nombreux facteurs rentrent également en compte en étant susceptible d'influencer les propriétés mécaniques immédiates et sur le long terme de ces adhésifs.

- **Influence de la longueur de la chaîne carbonée intermédiaire**

Cette chaîne carbonée est importante en soi car elle permet d'éloigner les deux groupements fonctionnels et ce fait limiter l'encombrement stérique. D'autre part elle confère un caractère plus ou moins hydrophobe en fonction de sa longueur. Par ailleurs, la configuration de la chaîne carbonée semble également revêtir une importance sur la formation de complexes organominéraux : Wang et coll. en 2017, ont comparé les comportements chimiques de monomères fonctionnels différents, le 10-MDP ainsi que son dérivé le 6-MHP et le glycérol-phosphate-di méthacrylate

(GPDM). Il ressort de cette étude que la réaction de la dentine avec le 10-MDP hydrophobe génère la formation de complexes organominéraux, il en va de même pour le 6-MHP dans une moindre mesure. En revanche la réaction du GPDM, plus hydrophile, avec le substrat ne donne pas de complexes organominéraux stables, en outre celui-ci provoque une déminéralisation beaucoup plus sévère de la dentine comme en témoigne la profondeur de pénétration dans les *tubuli* dentinaires estimée à 15-30  $\mu\text{m}$ . Parallèlement les moyennes de pénétrations intra-tubulaires obtenues avec le 10-MDP et le 6-MHP dépassaient à peine le micromètre. Il en ressort également que la longueur et la configuration de la chaîne carbonée, et donc son hydrophilie, indiquerait un rôle majeur de celle-ci dans le comportement général du monomère fonctionnel. Par ailleurs, la formation de complexes organominéraux ne se fait pas de la même manière : on va retrouver l'hydrophobie du 10-MDP dans les complexes qu'il génère tandis que dans le cas du GPDM, les sels sont hydrophiles : ce faisant ce dernier suivrait la voie décalcification selon le concept A&D.

Parallèlement Yoshihara et coll. en 2013 ont renchéri sur cette notion de longueur de chaîne carbonée en s'appuyant sur trois monomères fonctionnels différant uniquement sur ce point à savoir le 10-MDP, le 6-MHP et le 2-MEP. Ils ont également montré l'influence de cette longueur sur les mécanismes d'adhésion aux tissus calcifiés.

- **Influence du pH des adhésifs**

Il est commun de retrouver dans la littérature une échelle plus ou moins arbitraire pour classer les adhésifs auto-mordançants selon quatre catégories (Fujita et coll., 2018). Les adhésifs *ultramild* pour un pH supérieur à 2,5, les adhésifs *mild* avec un pH autour de 2, les *intermediatly strong* ayant un pH entre 1 et 2 et les adhésifs *strong* possédant un pH inférieur à 1. Il faut en comparaison garder à l'esprit que la solution d'acide orthophosphorique a un pH d'environ 0,2.

L'influence du pH se retrouve dans la nécessité de déminéraliser au moins partiellement la couche de boues dentinaires pour accéder aux substrats sous-jacents. C'est encore plus vrai pour les adhésifs *ultramild* qui sont les seuls à bénéficier du mordantage dentinaire en termes de valeurs d'adhésions (Rosa et coll., 2015). Cette notion de pH peut également être associée à celle de pureté du monomère fonctionnel. En effet les impuretés présentes auraient tendance à augmenter le pH et donc à baisser la capacité de déminéralisation en plus d'introduire des zones de faiblesses



riches en impuretés (Yoshihara et coll., 2015). Toutefois il convient de garder à l'esprit qu'un équilibre doit être trouvé car le pH peut influencer un autre élément : un pH trop faible peut neutraliser les amines tertiaires utilisés comme co-initiateurs (Oguri et coll., 2012).

- **Influence des monomères fonctionnels sur le degré de conversion des résines**

L'utilisation de monomères fonctionnels n'est pas le seul facteur à prendre en compte pour obtenir les meilleures valeurs d'adhésion possibles : le degré de conversion de la matrice résineuse dudit adhésif est aussi un facteur-clé.

L'étude de Oguri et coll. en 2012 nous montre qu'il existe des interactions entre les photo-initiateurs et les monomères fonctionnels. Même si chaque fabricant dispose de son propre arsenal chimique, certaines molécules sont néanmoins connues et reconnues : la camphoroquinone fait partie des photo-initiateurs les plus fréquemment utilisés. L'objectif de l'étude est d'analyser la relation entre la concentration en monomère actif et le degré de conversion de l'adhésif. Les auteurs en concluent que les amines tertiaires utilisés dans le couple photo-initiateur amine camphoroquinone sont en partie neutralisés par les groupements phosphate acide des monomères fonctionnels, les rendant indisponibles pour l'initiation de la polymérisation. Selon eux le borate pourrait être une alternative à la camphoroquinone.

Une autre étude tend à contrebalancer ces résultats (Hanabusa et coll., 2016), ils montrant que s'il on admet l'hydroxyapatite dans l'équation, cette dernière entre en compétition avec les amines tertiaires. Ce faisant ces amines retrouvent leur rôle initial avec un degré de conversion non affecté.

La viscosité de l'adhésif est un autre facteur capable d'affecter le degré de conversion de l'adhésif : selon l'effet Trommsdorf – Norrish (Oguri et coll., 2012), le degré de conversion serait amélioré avec une augmentation mesurée de la viscosité de l'adhésif car la baisse de mobilité des chaînes de polymères permettrait une meilleure mobilité des radicaux libres qui seraient ainsi moins figés dans une matrice déjà solide.

- **Influence de l'hydrophilie**

La formation de complexes organominéraux nano-hybrides hydrophobes fait partie des pierres angulaires de l'adhésion aux tissus dentaires par les monomères fonctionnels. Feitosa et coll. en 2014 se sont intéressés à cinq monomères fonctionnels différents choisis spécifiquement pour leurs hydrophilies différentes. Il s'agit du 10-MDP, du 12-MDDP (12 methacryloyloxy-dodecyl-dihydrogen-phosphate), du 2-MEP, du MTEP (methacryloyloxy-tertraethylene-glycol-dihydrogen-phosphate) et du CAP-P (methacryloyloxy-caprolactone-dihydrogen-phosphate). Les deux premiers cités présentent des résultats bien supérieurs aux trois autres en termes de formation de complexes nano-hybrides. Il en va de même pour les valeurs d'adhésion immédiates ou à un an. S'agissant du type de fracture, celui-ci est de type adhésif indépendamment du monomère fonctionnel employé. Cependant leurs analyses de micro-infiltration à un an montrent que les monomères fonctionnels hydrophiles sont plus sujet à la percolation que leurs homologues hydrophobes.

- **Utilisation conjointe à la chlorhexidine**

L'utilisation de la chlorhexidine fait partie des stratégies mises en œuvre pour lutter contre la dégradation enzymatique de la couche hybride par les métalloprotéases matricielles (Frassetto et coll., 2016). Cependant l'équipe de Shen (Shen et coll., 2020) a montré que cette molécule possède une affinité pour les groupements phosphates en limitant ainsi la formation de complexes organominéraux. Cette assertion se vérifie par une baisse des valeurs d'adhésion par rapport à un groupe contrôle.

- **Incorporation de zinc dans les adhésifs universels**

Les cations zinc furent utilisés en premier lieu pour la même raison que la chlorhexidine susmentionnée : la réduction de l'activité des métalloprotéases matricielles. Or il est établi que les monomères fonctionnels possèdent une grande affinité pour les cations divalents à l'instar du calcium et comme c'est certainement le cas pour le zinc (Feitosa et coll., 2014) : l'équipe de Feitosa s'est intéressée à la question. Leurs résultats nous montrent que le 10-MDP possède une affinité certaine pour les ions zinc et que cette

affinité semble être supérieure à celle donnée pour les ions calcium : à partir d'une solution de 10-MDP réagissant avec le calcium, une augmentation de la concentration en calcium libre à l'introduction de zinc dans cette même solution est observée. Il en ressort donc par ailleurs que l'interaction entre un monomère comme le 10-MDP est réversible en présence d'un compétiteur.

- **L'utilisation de l'HEMA dans les adhésifs universels**

L'hydroxyéthyl-méthacrylate est un co-monomère résineux utilisé depuis les premières générations des adhésifs amélo-dentaires. Il se distingue des autres constituant principaux comme le Bis-GMA par sa viscosité moindre et sa plus grande hydrophilie : ces caractéristiques se révèlent d'un intérêt tout particulier lorsqu'il s'agit de l'infiltration des fibrilles de collagène en milieu aqueux. Cependant l'adhésif à monomère fonctionnel avec HEMA est assez critiqué par la communauté scientifique (Tian et coll., 2016 ; Fujita et coll., 2018 ; Papadogiannis et coll., 2019 ; Takahashi et coll., 2021) du fait de son interaction directe avec le monomère fonctionnel, certains allant même jusqu'à affirmer que ce co-monomère inhibe la formation de complexes organominéraux *in vitro* à partir d'une concentration de 8% (Tian et coll., 2016).

#### **2.1.4. Dégradation de l'interface tissu dentaire matériau**

Il est communément admis que la cause première de perte d'une obturation dentaire directe à la résine composite réside dans la percolation hydrique ou l'absence d'étanchéité de cette même restauration (Frassetto et coll., 2016). Or le vieillissement de l'interface tissu dentaire/matériau se fait inéluctablement selon trois axes (Sai et coll., 2016) :

- la dégradation enzymatique,
- l'hydrolyse,
- les sollicitations mécaniques répétées.

L'étude de la dégradation de l'interface tissu dentaire/matériau revêt une importance capitale lorsqu'il s'agit de s'assurer de la pérennité de nos restaurations directes. Le thermo-cyclage est une méthode de vieillissement artificiel considérée comme fiable

par la communauté scientifique (Sai et coll., 2016) pour simuler le comportement clinique à moyen terme.

Concernant la dégradation enzymatique, les métalloprotéases matricielles sont les premières coupables (Frassetto et coll., 2016) : c'est en effet l'action de la collagénase, de la stromélysine et des gélatinases A et B (MMP2 et MMP9) qui dégrade la fraction organique de la couche hybride, à savoir les fibrilles de collagène de type I. Cette action est particulièrement intense au niveau de la base de la couche hybride ainsi qu'aux entrées des canalicules dentinaires infiltrés de résine (Shen et coll., 2020). Il s'agit d'un phénomène malheureusement inéluctable lié à la présence ubiquitaire de ces enzymes et ce malgré les efforts des industriels pour le contrer : nous avons vu que les stratégies développées sont contreproductives utilisées conjointement à un adhésif universel à monomère fonctionnel (Feitosa et coll., 2014 ; Shen et coll., 2020). Il est à noter que l'activation de ces enzymes se produit indépendamment du système adhésif utilisé et de la réalisation ou non d'un mordantage dentinaire (Frassetto et coll., 2016). Cependant, malgré le scepticisme compréhensible d'une partie des auteurs, l'utilisation d'un monomère fonctionnel peut être bénéfique : la formation de complexes organominéraux ainsi que la préservation d'hydroxyapatite au sein de la trame collagénique permettrait de réduire ou de retarder l'action des métalloprotéases matricielles (Liu et coll., 2011).

L'hydrolyse est également un phénomène qui survient obligatoirement pendant la durée de vie de la restauration directe. Il s'agit non plus d'une réaction biologique faisant appel à des enzymes mais d'une réaction chimique de dégradation en présence d'eau, à laquelle sont particulièrement sensibles les éléments organiques et hydrophiles. C'est en partie pour cette raison que les monomères fonctionnels très hydrophobes comme le 10-MDP peuvent avoir un attrait : ceux-ci forment des complexes hydrophobes entrelacés à l'interface tissu dentaire/matériau qui réduisent les possibilités de micro-infiltration hydrique (Lui et coll., 2011 ; Carrilho et coll., 2019). Cependant nous considérons ici les monomères ayant réagi avec le substrat car le revers de la médaille se situe au niveau de ceux n'ayant pas réagi car les groupements hydrophiles que sont les phosphates, carboxylates, esters ou uréthanes sont à même de capter des molécules d'eau. Il en résulte alors la création de zones dénaturées ou lâches riches en groupements chimiques hydrophiles agissant comme « lubrifiant moléculaire » (Frassetto et coll., 2016) et favorisant par le fait le troisième phénomène de dégradation par sollicitations mécaniques. Cette micro-infiltration se produit

notamment sur les systèmes en une étape qui y sont particulièrement sensibles en comparaison à leurs homologues en deux étapes. Il en résulte une baisse dans les valeurs d'adhésion (Sai et coll., 2016).

### **2.1.5. Potentiel de chémo-polymérisation**

L'équipe de Liu (Liu et coll., 2019) s'est intéressée au potentiel d'auto-polymérisation dû à un autre réactif présent dans ces adhésifs : le 4-diméthyl-aminobenzoate-acide-éthyle-ester.

L'auto-polymérisation ou chémo-polymérisation est le mode utilisé dans les colles avec potentiel adhésif ou les colles à prise duale. La réaction chimique souhaitée fait appel à un activateur chimique, contrairement au photo-initiateur, pour lancer le processus de polymérisation radicalaire en chaîne. L'activateur le plus connu est le peroxyde de benzoyle, molécule loin de faire l'unanimité à cause de son instabilité chimique en présence d'eau.

La réaction d'auto-polymérisation a également été observée en faisant réagir un monomère fonctionnel comme le 2-bis-méthacryloyloxy-éthyle-phosphate (2MP) avec le 4-diméthyl-aminobenzoate-acide-éthyle-ester en présence d'hydroxyapatite. Le 2MP n'est pas utilisé en dentisterie car son action est jugée trop agressive pour les tissus dentaires. D'autres molécules ont été testées, parmi elle le 10-MDP avec lequel la réaction est également possible.

Ce point semble intéressant car un potentiel d'auto-polymérisation est bénéfique du fait de la majoration de taux de conversion de monomères en polymères. Il apparaît donc comme un fait heureux du hasard puisque ce réactif est aussi présent dans le couple photo-initiateur conjugué aux amines tertiaires.

## 2.2. L'adhésion aux céramiques à l'aide des monomères fonctionnels

### 2.2.1. Généralités sur les céramiques

Les mécanismes rencontrés lors de l'adhésion aux tissus dentaires sont complexes et multiples du fait de l'hétérogénéité des substrats présents. Dans le cadre des restaurations partielles collées indirectes, le postulat de l'utilisation des monomères fonctionnels peut également avoir du sens, qu'elles soient antérieures ou postérieures, respectivement dans le cadre du collage de facettes ou d'*inlays/onlays/overlays*.

Il est d'usage d'attribuer la première utilisation de ces monomères dans le cadre du collage des métaux. Les mécanismes retrouvés ici sont similaires pour les céramiques. A l'instar des adhésifs amélo-dentaires, les systèmes destinés au collage des céramiques peuvent inclure différents monomères fonctionnels dans leurs compositions : le plus étudié reste à nouveau le 10-MDP et ce bien que d'autres molécules soient aussi étudiées expérimentalement. Il sera fait mention par exemple du 12-MDDP ou d'autres dérivés évoqués plus loin (Chen et coll., 2017).

Il existe un certain nombre de céramiques utilisables en dentisterie qui diffèrent par leurs compositions ce qui se retranscrit cliniquement par des différences de propriétés mécaniques, ces dernières étant inversement proportionnelles aux propriétés optiques.

Il est d'usage de décrire cinq grandes catégories de céramiques :

- les céramiques feldspathiques,
- les céramiques enrichies en leucite,
- les céramiques enrichies en di-silicate de lithium,
- les céramiques à base d'alumine,
- la zircone.

De ces cinq espèces, il est possible de tirer deux grandes familles : les céramiques biphasées regroupant les trois premières et la famille des céramiques polycristallines dans laquelle se range les deux dernières espèces.

Cependant il semble qu'à l'heure actuelle, les faveurs des cliniciens se tournent vers deux céramiques différentes : les céramiques enrichies en di-silicate de lithium et la zircone. Ces céramiques peuvent être considérées comme les plus polyvalentes (Zarone et coll., 2019).

Cette première céramique est une céramique vitreuse ou biphasée car elle comporte des cristaux de di-silicates de lithium « agglomérés » dans une matrice de verre, une analogie pouvant être faite avec les charges et la matrice résineuse pour les résines composites.

Le di-silicate de lithium est apparu dans les années 1990 sous le nom d'*IPS Empress II* et commercialisé par la société Ivoclar Vivadent. Sa composition faisait mention de 65% de cristaux de di-silicate de lithium, les dimensions d'un cristal étant de 3 à 6 micromètres par 0,8 nanomètres.

A l'époque de sa première formulation, elle accusait une résistance à la flexion de 350 mégapascal (MPa). Elle fut reformulée en 2005 sous le nom d'*Emax Press* avec à la clé, une augmentation de sa résistance mécanique maintenant comprise entre 370 et 460 MPa.

L'intérêt qu'ont les cliniciens pour cette céramique vient de cette résistance relativement élevée pour des propriétés optiques et esthétiques plus qu'acceptables. Le cristal de di-silicate de lithium, du fait de sa forme allongée permet de réduire la propagation des microfissures.

En théorie les céramiques vitreuses ne sont concernées qu'indirectement par les primaires ou systèmes adhésifs contenant des monomères fonctionnels. Le protocole de collage classiquement décrit utilisant de l'acide fluorhydrique est reconnu aujourd'hui encore comme le *gold standard*. Certains auteurs ont toutefois remarqué que l'ajout d'un monomère fonctionnel au sein de la colle pouvait offrir quelques MPa supplémentaires (Zarone et coll., 2019).

La zircone, ou dioxyde de zirconium, est quant à elle, un matériau assez unique dans sa composition et son comportement. Elle fut découverte en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth sous forme d'oxydes métalliques, le zirconium étant un métal isolé pour la première fois en 1824 par le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius. Ce matériau a comme particularité de se comporter comme une céramique, elle est d'ailleurs catégorisée comme céramique polycristalline. Cette zircone peut également être considérée comme un matériau polymorphe car elle possède différentes phases en fonction des conditions de pression et de température : à des conditions de pression standard, on lui attribue trois températures de transitions de phases correspondant à trois différentes structures cristallographiques. À température ambiante, elle est majoritairement présente sous une forme dite monoclinique qui se

caractérise par des propriétés mécaniques assez faibles. À une température de 1170°C, celle-ci se trouve majoritairement dans un état tétragonal et, à partir de 2370°C, il s'agit de la forme cubique qui prédomine.

Cette restructuration de la maille élémentaire s'accompagne aussi d'un changement de volume : la forme monoclinique présente un volume augmenté de 3 à 4% par rapport à la forme tétragonale.

Cette forme monoclinique ne peut être utilisée en tant que telle dans les restaurations dentaires. Cependant la forme tétragonale, possédant des caractéristiques mécaniques plus en adéquation avec les forces s'exerçant en milieu buccal, n'est présente en majorité qu'à des conditions incompatibles avec la vie. De ce fait, elle n'est pas utilisée en tant que corps pur composé exclusivement de dioxyde de zirconium. En effet, on peut obtenir une forme tétragonale métastable dans des conditions standard de pression et de température en ajoutant à la matrice de zircone 2 à 3% d'oxyde d'yttrium : il en découle l'appellation bien connue de Y-TZP pour *Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals*. Sous cette forme, elle présente une résistance à la flexion impressionnante pour une céramique, comprise entre 900 et 1200 MPa.

Un des mécanismes derrière cette résistance mécanique repose sur la propriété susmentionnée de l'augmentation de volume lors de la transition de la phase tétragonale à la phase monoclinique. Sous contrainte, une transformation de phase à température ambiante s'opère favorisant l'apparition de cristaux monocliniques dans une « maille » tétragonale : ces cristaux, par leur volume plus important, permettent de réduire voire d'arrêter la propagation de microfissures.

Bien sûr, le travail d'une force sur une surface de zircone n'est pas le seul facteur pouvant entraîner une transformation de phase à température ambiante et certains peuvent être imputés aux cliniciens, nous les détaillerons par la suite.

Il est nécessaire de garder à l'esprit que le collage de la zircone reste une opération délicate et que certains moyens utilisés pour y parvenir sont sujet à controverse (Thompson et coll., 2011 ; Tzanakakis et coll., 2016 ; Llerena-Icochea et coll., 2017).

Il va de soi que le collage n'est nécessaire que pour des restaurations non rétentives ou trop coniques pour bénéficier d'une rétention mécanique. Le protocole de collage le plus décrit à l'heure actuelle repose sur un traitement physico-chimique de la zircone : le sablage de la surface (Lümkemann et coll., 2019) et l'amorçage ou *priming* par utilisation d'un monomère fonctionnel, le plus retrouvé étant sans surprise le 10-



MDP (Llerena-Icochea et coll., 2017). Toutefois il nous paraît intéressant de mentionner d'autres traitements à l'étude comme l'utilisation d'un plasma, d'un laser Erbium YAG, d'un sablage tribochimique encore appelé *silica coating*, des traitements thermiques ou encore d'une infiltration sélective de verre au sein de la matrice de zirconium (Llerena-Icochea et coll., 2017).

### **2.2.2. Principes d'utilisation sur les céramiques polycristallines**

Les traitements chimiques appliqués aux céramiques afin d'obtenir une adhésion forte et stable dans le temps reposent sur le postulat de l'affinité desdits produits chimiques pour les oxydes métalliques, et ce, qu'il s'agisse d'oxyde d'aluminium ou d'oxyde de zirconium (Arai et coll., 2017).

La littérature décrit en effet l'affinité des groupements phosphate ou carboxylate des monomères fonctionnels pour les groupements hydroxyles, terminaisons des oxydes métalliques constituant les céramiques polycristallines (Arai et coll., 2017). L'utilisation de simulations informatiques prédit que la réaction chimique entre la céramique et le monomère fonctionnel est possible car elle présente une énergie libre de Gibbs négative, ce qui indique une réaction thermodynamiquement faisable dans le sens de la formation de la liaison, assertion vérifiée par l'expérience (Chen et coll., 2017).

Plusieurs générations de monomères faisant appel à diverses technologies se sont succédées pour essayer d'obtenir la meilleure adhésion possible. Le 10-MDP est encore une fois le plus connu, cependant il ne fut pas le premier à avoir été conçu et utilisé sur les céramiques monolithiques. Le 4-MET ou le 4-META sont des exemples de monomères anciens tout comme le Phenyl-P. À l'inverse, d'autres sont encore à l'état de projet : c'est le cas par exemple du 12-MDDP ou du 15-méthacryloyloxy-pentadecyl-dihydrogène phosphate (15-MPDP) (Chen et coll., 2017), ceux-ci se distinguant du 10-MDP duquel ils dérivent par le nombre d'atomes de carbone dans l'espaceur, respectivement de 12 et 15 atomes, comme le spécifie leurs appellations. Le 10-MDP semble être un bon candidat car son architecture moléculaire permet non seulement l'éloignement des deux groupes fonctionnels tout en présentant une forme de chaîne carbonée linéaire limitant l'encombrement au niveau de la surface de réaction sur la zirconium (Llerena-Icochea et coll., 2017) En effet, à l'instar des résultats que nous avons décrits lorsque nous discutons de l'adhésion sur les tissus dentaires, la longueur de la chaîne carbonée revêt un caractère tout particulièrement important

influençant la viscosité, l'hydrophilie ou encore le module d'élasticité. Une chaîne longue et linéaire semble plus propice à l'obtention d'une adhésion forte. Cependant certains ont travaillé sur le placement de groupements accessoires ramifiés, groupements hydroxyles ou carboxyles, disposés sur la chaîne principale d'une molécule de 10-MDP : Chen et coll. en 2017 concluent que la position du groupement accessoire est également un point important comme en témoignent les résultats obtenus avec le 6-carboxy-MDP et le 6-hydroxy-MDP (Chen et coll., 2017).

Il apparaît important de souligner que le 10-MDP ne peut être utilisé pur et l'addition d'un solvant est requise. Pour réagir avec la céramique, le 10-MDP doit être capable de dissociation pour que son groupement réactif soit apparent : cette dissociation est thermodynamiquement impossible sans solvant (Chen et coll., 2017). À l'inverse la pureté d'un composé est systématiquement souhaitée : l'objectif est bien l'obtention d'un composé présentant au terme de sa synthèse le moins de produits de réaction accessoires puisque ces impuretés représentent des points de moindre valeur dans l'incapacité de réagir chimiquement et formant dès lors des « zones lâches ». Shibuya et coll. (2019) ont montré une relation directe entre valeurs de cisaillement à rupture et une concentration de 10-MDP en solution. Autrement dit, si un solvant est effectivement requis, sa moindre quantité de façon à obtenir la plus haute concentration en 10-MDP compatible avec son usage est recherchée.

Une autre grandeur corrélée étroitement aux valeurs d'adhésion en rapport à la notion de solvant est le pH car celui-ci conditionne la capacité du groupement fonctionnel à se déprotoner. Un milieu basique semble intuitivement plus favorable à la déprotonation du groupement phosphate. Une étude a été menée en utilisant différentes solutions, dont l'acide sulfurique et l'hydroxyde de sodium, sur un éprouvette en zircone avant le traitement chimique par le 10-MDP : le milieu basique est plus favorable à la formation de la liaison entre la zircone et le monomère fonctionnel (Chen et coll., 2017)

Le mécanisme de formation de la liaison entre le monomère fonctionnel et la céramique à proprement parler est complexe et divise encore la communauté scientifique. Plusieurs études menées à ce sujet font appel à la simulation informatique (Chen et coll., 2017 ; Xie et coll., 2015).

Trois grandes hypothèses sont principalement étudiées (Nagaoka et coll., 2017) :

- l'adsorption et la formation d'une liaison hydrogène entre le monomère fonctionnel et la céramique,

- la formation d'une liaison ionique avec une interaction possible entre deux monomères fonctionnels par leurs groupements phosphate,
- une coexistence des deux hypothèses susnommées.

Un modèle informatique établi selon les conditions standards de pression et de température a permis l'obtention d'une liaison entre le groupement phosphate d'un monomère fonctionnel et une maille élémentaire de dioxyde de zirconium simple. Deux configurations différentes peuvent alors être observées : Xie et coll. en 2015 parlent de coordination simple et de coordination double. La première se caractérise par une interaction entre une molécule de 10-MDP et un atome de zirconium alors que la coordination double repose quant à elle sur l'interaction des deux atomes d'oxygène d'une même molécule de 10-MDP et deux atomes de zirconium. Ces deux coordinations sont théoriquement possibles et possèdent des valeurs d'énergie de Gibbs de respectivement  $-450,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $-461,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; avec une constante d'équilibre donnant un léger avantage à la coordination double qui semble être plus stable d'un point de vue thermodynamique.

Il convient cependant de rester prudent vis-à-vis des résultats obtenus, il s'agit en effet d'études impliquant une maille de zircone simple et non une zircone métastable dopée à l'oxyde d'yttrium.

Des analyses de spectrométrie photo-électronique X mettent en évidence la possibilité pour un monomère fonctionnel (le 10-MDP à groupement phosphate et le 4-META à groupement carboxylate) de s'adsorber sur la zircone, cela se traduisant par un pic représentatif à une énergie de liaison de 129 eV (Shimoe et coll., 2018).

S'agissant de la détérioration de la liaison zircone – monomère, deux hypothèses sont soulevées : l'hydrolyse de la couche organique d'une part et la transformation de phase à température ambiante d'autre part. Il est capital de mentionner que la transformation de la phase tétragonale vers la phase monoclinique peut se produire de différentes manières et certaines d'entre elles sont d'origine iatrogène : le meulage « agressif » ou le sablage parfois utilisé en prétraitement en font partie (Hallman et coll., 2016). Toutefois ce phénomène est inéluctable et se produit aussi naturellement à température ambiante.

L'hydrolyse de la liaison reste cependant le facteur prépondérant dans la déstabilisation de la liaison zircone – monomère fonctionnel car la micro-infiltration est le phénomène le plus rencontré (Chen et coll., 2017).

### 2.2.3. Principes d'utilisation sur les céramiques biphasées

La catégorie des céramiques vitreuses est assez vaste, toutefois la préférence des cliniciens semble s'orienter majoritairement vers les céramiques feldspathiques dopées au di-silicate de lithium. De prime abord, l'utilisation de monomères fonctionnels pour le traitement de ce type de céramiques peut laisser perplexe : il existe en effet un protocole de collage codifié et éprouvé. Néanmoins certains auteurs semblent penser qu'un adhésif contenant un monomère fonctionnel pourrait apporter une augmentation des valeurs d'adhésion (Zarone et coll., 2019).

L'utilisation de monomères fonctionnels n'est plus réservée aux adhésifs ou aux primaires pour zircone. On peut aujourd'hui les retrouver dans les silanes.

Le terme silane est souvent utilisé pour évoquer le produit utilisé dans le traitement des céramiques feldspathiques au moment de leur collage. Il s'agit pourtant d'un abus de langage car en réalité il s'agit là d'un composé chimique entrant dans la formulation de solutions à usage dentaire sous la forme d'organosilanes. Ces molécules ont une architecture particulière qui sert d'intermédiaire entre la céramique et le matériau d'assemblage par la formation de liaisons siloxanes avec les groupements hydroxyles présents à la surface de la céramique, l'autre extrémité de la molécule étant un groupement organique pouvant créer une liaison avec les matrices résineuses des matériaux de collage. La réaction chimique se déroulant lors de mise en contact des deux réactifs principaux, à savoir les groupements hydroxyles de la céramique et ceux issus de l'organosilane, est complexe et nécessite une hydrolyse de ce dernier pour faire apparaître des groupements dits silanols qui vont réagir (Tanimura et coll., 2017). Cette hydrolyse est grandement facilitée en milieu acide, ce qui explique que dans la composition standard d'un silane se trouve un acide, le plus utilisé étant l'acide acétique. Cependant certains auteurs ont eu l'idée peu orthodoxe de remplacer ledit acide par un monomère fonctionnel acide, l'objectif n'étant pas de profiter de l'aspect ambivalent de ce dernier mais de son caractère acide. Leurs résultats montrent une amélioration substantielle des valeurs d'adhésion suite au remplacement de l'acide acétique par le 10-MDP (Tanimura et coll., 2017).

## 2.3. L'adhésion aux métaux à l'aide des monomères fonctionnels

L'utilisation des alliages métalliques est une pratique courante en dentisterie prothétique. Ils sont couramment utilisés pour la réalisation de couronnes unitaires et de bridges métalliques ou encore d'armatures pour éléments céramo-métalliques dans le cadre de la prothèse fixée. Plusieurs types de prothèses métalliques ou céramo-métalliques ont été conçues avec comme prérequis l'adhésion de ces métaux aux tissus dentaires : c'est le cas par exemple des bridges antérieurs de type Rochette ou Maryland et des bridges postérieurs à préparation partielle ou à ailettes (Saunders, 1989).

### 2.3.1. Les différents alliages métalliques utilisés en dentisterie

A l'heure actuelle, on dénombre quatre grandes familles de métaux ou d'alliages métalliques :

- les alliages de haute noblesse,
- les alliages nobles,
- les alliages de titane,
- les alliages non nobles ou à base prédominante.

Les deux premières familles citées se distinguent des autres par l'utilisation de métaux nobles comme l'or et les métaux de la mine du platine comptant ce dernier ainsi que le palladium dans diverses proportions. Les alliages de haute noblesse ou *high precious alloys* se caractérisent par une utilisation d'au moins 60% de métaux nobles dont au moins 40% d'or, la ou les alliages nobles (*precious alloys*) utilisent au moins 25% de métaux nobles sans indication quant à la proportion d'or. Leur utilisation en dentisterie est en perte de vitesse du fait du coût prohibitif de l'or, du platine et du palladium.

La troisième famille englobe les alliages de titane très utilisés en implantologie ainsi que pour la réalisation d'armatures.

La dernière famille correspond aux alliages non nobles ou à base prédominante dont les deux représentants iconiques dans le monde de l'art dentaire sont les aciers au nickel-chrome et les aciers au cobalt-chrome. Ces derniers sont les plus utilisés à l'heure actuelle pour la conception et la réalisation d'armatures de bridges, de chapes

de couronnes unitaires ou encore pour des réalisations plus marginales et moins consensuellement acceptées comme les bridges antérieurs de type Rochette ou Maryland ou encore des bridges postérieurs partiels ou à ailettes. Ces dernières utilisations tendent à laisser leur place à des solutions « tout céramique ».

### **2.3.2. Le collage des métaux**

Le collage de restaurations prothétiques métalliques peut être intéressant dans le cadre de restaurations avec support modeste ou ayant une conicité trop importante pour seulement reposer sur la friction et un ciment de scellement classique.

Certaines approches en vue du collage des métaux aux tissus dentaires sont, à l'instar du collage des céramiques polycristallines, physiques : le sablage ou le mordantage électrolytique ou électrochimique font partie des différentes options de la stratégie de collage des métaux (Ozcan et coll., 1998). Mais historiquement déjà, l'exemple des bridges collés antérieurs décrits en 1973 par Rochette puis réétudiés en 1979 pour donner lieu au bridge de Maryland, l'utilisation des monomères fonctionnels sous deux présentations était décrite. Le Superbond développé par Sun Medical et utilisant le 4-META ainsi que le Panavia EX développé par Kuraray, utilisant déjà à cette époque le 10-MDP, sont présentés dans la littérature des années 80. Le premier à être documenté dans la littérature scientifique est le 4-META : Tanaka et coll. en font référence dans leur étude de 1982, suivis par Thompson et coll. en 1985 et Sanders et coll. en 1986.

Comme le signifiait déjà Hamada et coll. en 1985, l'intrados ou la surface devant être en contact direct avec le matériau d'assemblage doit être oxydée pour obtenir les valeurs d'adhésions attendues.

- **Les métaux à base prédominante**

Initialement seuls les alliages à base prédominante furent jugés aptes à recevoir un traitement leur permettant d'adhérer à une colle à base résineuse, le point d'intérêt se situant à la surface de ceux-ci : la couche de passivation de laquelle découle la présence d'oxydes métalliques ayant une grande affinité pour les monomères acides comme le 10-MDP ou le 4-META (Hamada et coll., 1985).

Plus précisément, il s'agit des groupements hydroxyles présents eux-mêmes à la surface de la couche de passivation en question à l'instar de ce qui a été décrit dans notre partie concernant les céramiques polycristallines. Si nous prenons l'exemple de l'alliage au cobalt-chrome, les oxydes comme le  $\text{CoO}$ , le  $\text{MoO}_3$  ou le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont présents en surface (Papadogiannis et coll., 2019).

Ainsi ils permettent l'obtention d'une liaison chimique vraie dont la nature peut influencer l'efficacité du collage. Selon Bogler (Bogler et Michaels, 1968 ; Yamane et coll., 2001) deux phénomènes peuvent survenir. Le premier est l'établissement d'une liaison ionique tandis que dans l'autre cas, c'est une liaison hydrogène qui est à considérer. La différence entre le point isoélectrique de la réaction et la constante d'équilibre de celle-ci est à l'origine de ces deux possibilités. Si la différence aboutit à un résultat négatif alors une liaison hydrogène s'établira et à l'inverse, si le résultat est positif c'est une liaison ionique qui se formera.

La différence semble prendre toute son importance si l'on considère la stabilité de la liaison : une liaison ionique est plus stable qu'une liaison hydrogène en milieu humide.

- **Les alliages nobles ou de haute noblesse**

Les métaux nobles utilisés en dentisterie sont l'or et les métaux de la mine du platine que sont le platine lui-même et le palladium. Ils sont utilisés dans la fabrication des alliages nobles et de haute noblesse et sont intéressants pour leurs propriétés électrochimiques. Ceux-ci possèdent des potentiels standards interdisant une réaction d'oxydation avec l'eau. C'est encore plus vrai pour l'or puisque celui-ci n'est pas capable d'oxydation. Il s'agit d'une propriété intéressante si l'on considère la corrosion de l'alliage. En revanche, elle peut devenir un handicap si la nécessité d'un collage se présente. La littérature a statué sur le sujet du collage de l'or pur (Ohno et coll., 1998) : il est impossible dans les conditions cliniques et seules des conditions très particulières comme l'exposition au 4-META en présence d'une flamme d'hydrogène ou une réaction dans une chambre en polyéthylène avec un milieu d'argon pur (sans eau ni oxygène) permettrait d'obtenir une adhésion. Malgré les efforts de la communauté scientifique, la seule solution décrite pour obtenir un collage efficace, sans pour autant avoir recours à des modifications de surface, réside dans l'incorporation d'éléments

mineurs dans l'alliage à un pourcentage massique assez conséquent. L'incorporation d'indium est ainsi décrite (Ohno et coll., 1998).

Historiquement, les traitements physiques de surface faisaient partie de la stratégie de collage de ces métaux : le sablage tribochimique et l'électro-plaquage à l'étain en sont des exemples (Ozcan et coll., 1998). Or une étude (Ohno et coll., 1998) a montré que l'ajout d'indium, dans une concentration massique de 15% était bénéfique pour le collage car celui-ci a la faculté de s'oxyder sous la forme de trioxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), permettant de s'affranchir de traitements de surface préalables. L'efficacité du collage semble par ailleurs être positivement corrélée à la concentration d'indium dans ledit alliage.

- **Les alliages de titane**

Certains auteurs, dont Tsuchimoto et coll. en 2006, se sont intéressés à la capacité qu'a un monomère fonctionnel d'adhérer aux alliages de titane. Les armatures en titane réalisées dans le cadre de prothèse fixées reposent principalement sur le principe du scellement. Cependant selon certaines circonstances, il peut se produire une fracture de la céramique entraînant un déficit esthétique, fonctionnel et un potentiel risque de blessure. Dans ces cas de figure, une réparation à l'aide de résine composite peut être envisagée au moins transitoirement et c'est dans cette optique que le traitement du titane par un monomère fonctionnel peut se révéler intéressant.

Tsuchimoto et coll. en 2006 se sont intéressés à l'adhésion au titane en utilisant deux primaires contenant soit le 10-MDP soit le 4-META et deux colles à potentiel adhésif contenant les mêmes monomères : respectivement Panavia Fluoro cement et Superbond.

Il ressort de ce travail que les valeurs d'adhésions en tension à rupture soient augmentées quel que soit le traitement choisi par rapport à un groupe contrôle sans traitement préalable. L'utilisation du primaire à base de 10-MDP indépendamment de la colle semble également apporter des valeurs d'adhésion plus importantes : dans le cadre de sa combinaison avec le Superbond, la tension à rupture obtenue est au-dessus des autres traitements, et ce, indépendamment de la concentration contrairement à son association au Panavia pour lequel les meilleures valeurs sont obtenues avec un primaire utilisant une concentration en 10-MDP de 10%.



## Conclusion

L'utilisation des monomères fonctionnels en odontologie, si elle n'est pas nouvelle, tend à considérablement se développer. Le recul clinique s'agissant de l'efficacité en termes de collage des monomères fonctionnels est variable selon les domaines d'application. Ainsi pour ce qui est des alliages à base prédominante, les matériaux incorporant des monomères fonctionnels ont clairement fait leurs preuves depuis plusieurs décennies. Les études les plus récentes tendant à confirmer la possibilité de leur usage à des fins d'adhésion des alliages nobles et de haute noblesse ainsi que des alliages de titane aux tissus dentaires calcifiés. Leur intérêt pour l'adhésion des céramiques polycristallines n'est plus à démontrer non plus. En revanche, concernant leur intérêt lorsqu'ils sont incorporés aux silanes destinés au collage des céramiques biphasées, sans doute plus d'études sont-elles encore nécessaires. S'agissant de l'adhésion aux tissus dentaires calcifiés, certains monomères comme le 10-MDP ou le GPDM sont clairement reconnus comme efficaces et répondent au cahier des charges de la fonction pour laquelle ils sont employés. En revanche d'autres monomères comme le CAP-P ou le 2-MEP requièrent plus d'études encore. D'une façon plus générale, diverses incertitudes s'agissant de la présence des différentes formations organo-minérales, *in vitro* comme *in vivo*, doivent encore alimenter les travaux de la littérature, tout comme une standardisation des protocoles expérimentaux permettrait sans doute l'établissement de conclusions plus sûres. Si le recul clinique sur le MDP est conséquent, que son emploi est validé, les monomères en dérivant comme le 12-MDDP ou le 15-MPDP sont encore en phase de test avant qu'on ne puisse effectivement les considérer comme appartenant à l'arsenal thérapeutique du chirurgien-dentiste.

S'ils sont déjà connus depuis des décennies en odontologie, les monomères fonctionnels continuent donc d'évoluer afin de répondre au mieux aux exigences des praticiens et à des champs d'indication toujours plus larges. Ils appartiennent aujourd'hui au paysage quotidien de la dentisterie adhésive, nul doute qu'ils y figureront plus encore à l'avenir sous de nouvelles formes.

## Bibliographie

1. Arai M, Takagaki T, Takahashi A, Tagami J. The role of functional phosphoric acid ester monomers in the surface treatment of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals. *Dent Mater J.* 31 mars 2017 ; 36(2) : 190-4.
2. Bolger, J.C. and Michaels, A.S. : Molecular structure and electrostatic interaction at polymer-solid interfaces, *Interface conversion for polymer coating*, Ed. by Weiss, P. and Cheever, G.D., Elsevier Publishing Co., New York, 1968, pp. 3-60.
3. Carrilho E, Cardoso M, Marques Ferreira M, Marto CM, Paula A, Coelho AS. 10-MDP Based Dental Adhesives: Adhesive Interface Characterization and Adhesive Stability-A Systematic Review. *Materials (Basel).* 7 mars 2019 ; 12(5).
4. Chen C, Chen Y, Lu Z, Qian M, Xie H, Tay FR. The effects of water on degradation of the zirconia-resin bond. *J Dent.* sept 2017 ; 64 : 23-9.
5. Chen Y, Lu Z, Qian M, Zhang H, Chen C, Xie H, et al. Chemical affinity of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate to dental zirconia : Effects of molecular structure and solvents. *Dent Mater.* déc 2017 ; 33(12) : e415-27.
6. Feitosa VP, Pomacóndor-Hernández C, Ogliari FA, Leal F, Correr AB, Sauro S. Chemical interaction of 10-MDP (methacryloyloxi-decyl-dihydrogen-phosphate) in zinc-doped self-etch adhesives. *J Dent.* mars 2014 ; 42(3) : 359-65.
7. Feitosa VP, Sauro S, Ogliari FA, Ogliari AO, Yoshihara K, Zanchi CH, et al. Impact of hydrophilicity and length of spacer chains on the bonding of functional monomers. *Dent Mater.* déc 2014 ; 30(12) : e317-323.
8. Frassetto A, Breschi L, Turco G, Marchesi G, Di Lenarda R, Tay FR, et al. Mechanisms of degradation of the hybrid layer in adhesive dentistry and therapeutic agents to improve bond durability--A literature review. *Dent Mater.* févr 2016 ; 32(2) : e41-53.

9. Fujita-Nakajima K, Aoki-Tabei N, Arita A, Nishiyama N. NMR study on the demineralization mechanism of the enamel and dentin surfaces in MDP-based all-in-one adhesive. *Dental Materials Journal*. 26 juill 2018 ; 37(4) : 693-701.
10. Fujita Nakajima K, Nikaido T, Arita A, Hirayama S, Nishiyama N. Demineralization capacity of commercial 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate-based all-in-one adhesive. *Dent Mater*. oct 2018 ; 34(10) : 1555-65.
11. Fujita Nakajima K, Nikaido T, Francis Burrow M, Iwasaki T, Tanimoto Y, Hirayama S, et al. Effect of the demineralisation efficacy of MDP utilized on the bonding performance of MDP-based all-in-one adhesives. *J Dent*. oct 2018 ; 77 : 59-65.
12. Hallmann L, Ulmer P, Wille S, Polonskyi O, Köbel S, Trottenberg T, et al. Effect of surface treatments on the properties and morphological change of dental zirconia. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. mars 2016 ; 115(3) : 341-9.
13. Hamada T., Shigeto N. and Yanagihara T. (1985) A decade of progress for the adhesive fixed partial denture. *J. Prosthet. Dent*. 54, 24-29.
14. Hanabusa M, Yoshihara K, Yoshida Y, Okihara T, Yamamoto T, Momoi Y, et al. Interference of functional monomers with polymerization efficiency of adhesives. *Eur J Oral Sci*. avr 2016 ; 124(2) : 204-9.
15. Hidari T, Takamizawa T, Imai A, Hirokane E, Ishii R, Tsujimoto A, et al. Role of the functional monomer 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate in dentin bond durability of universal adhesives in etch-&-rinse mode. *Dent Mater J*. 2 août 2020 ; 39(4) : 616-23.
16. Llerena-Icochea AE, Costa RM, Borges A, Bombonatti J, Furuse AY. Bonding Polycrystalline Zirconia With 10-MDP-containing Adhesives. *Oper Dent*. juin 2017 ; 42(3) : 335-41.

17. Li N, Nikaido T, Takagaki T, Sadr A, Makishi P, Chen J, et al. The role of functional monomers in bonding to enamel: acid-base resistant zone and bonding performance. *J Dent.* sept 2010 ; 38(9) : 722-30.
18. Liu Y, Tjäderhane L, Breschi L, Mazzoni A, Li N, Mao J, et al. Limitations in Bonding to Dentin and Experimental Strategies to Prevent Bond Degradation. *J Dent Res.* août 2011 ; 90(8) : 953-68.
19. Liu H, Wang Y. Tertiary Amine and Tooth Mineral Hydroxyapatite Facilely Trigger Self-cure of 10-MDP Based Adhesives. *Int J Adhes Adhes.* juill 2019 ; 92 : 73-9.
20. Lümekemann N, Eichberger M, Stawarczyk B. Different surface modifications combined with universal adhesives: the impact on the bonding properties of zirconia to composite resin cement. *Clin Oral Investig.* nov 2019 ; 23(11) : 3941-50.
21. Marchesi G, Frassetto A, Mazzoni A, Apolonio F, Diolosà M, Cadenaro M, et al. Adhesive performance of a multi-mode adhesive system : 1-Year in vitro study. *Journal of Dentistry.* mai 2014 ; 42(5) : 603-12.
22. Nagaoka N, Yoshihara K, Feitosa VP, Tamada Y, Irie M, Yoshida Y, et al. Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia. *Sci Rep.* 30 mars 2017 ; 7 : 45563.
23. Oguri M, Yoshida Y, Yoshihara K, Miyauchi T, Nakamura Y, Shimoda S, et al. Effects of functional monomers and photo-initiators on the degree of conversion of a dental adhesive. *Acta Biomater.* mai 2012 ; 8(5) : 1928-34.
24. Ohno H, Endo K, Yamane Y, Kawashima I. Adhesion of Adhesive Resin to Dental Precious Metal Alloys. Part II. The Relationship between Surface Structure of Au-In Alloys and Adhesive Ability with 4-META Resin. *Dental Materials Journal.* 1998 ; 17(4) : 285-93.
25. Ohno H, Yamane Y, Endo K, Araki Y, Iizuka Y. Adhesion of Adhesive Resin to Dental Precious Metal Alloys. Part I. New Precious Metal Alloys with Base Metals for Resin Bonding. *Dental Materials Journal.* 1998 ; 17(4) : 275-84.

26. Oliveira B, Ubaldini A, Baesso ML, Andrade L, Lima SM, Giannini M, et al. Chemical Interaction and Interface Analysis of Self-Etch Adhesives Containing 10-MDP and Methacrylamide With the Dentin in Noncarious Cervical Lesions. *Oper Dent.* oct 2018 ; 43(5) : E253-65.
27. Ozcan M, Pfeiffer P, Nergiz I. A brief history and current status of metal-and ceramic surface-conditioning concepts for resin bonding in dentistry. *Quintessence Int.* nov 1998 ; 29(11) : 713-24.
28. Papadogiannis D, Dimitriadi M, Zafiropoulou M, Gaintantzopoulou MD, Eliades G. Universal Adhesives : Setting Characteristics and Reactivity with Dentin. *Materials (Basel).* 27 mai 2019 ; 12(10).
29. Papadogiannis D, Dimitriadi M, Zafiropoulou M, Gaintantzopoulou MD, Eliades G. Reactivity and Bond Strength of Universal Dental Adhesives with Co-Cr Alloy and Zirconia. *Dentistry Journal.* 1 août 2019 ; 7(3) : 78.
30. Rosa WL de O da, Piva E, Silva AF da. Bond strength of universal adhesives: A systematic review and meta-analysis. *J Dent.* juill 2015 ; 43(7) : 765-76.
31. Sai K, Shimamura Y, Takamizawa T, Tsujimoto A, Imai A, Endo H, et al. Influence of degradation conditions on dentin bonding durability of three universal adhesives. *Journal of Dentistry.* nov 2016 ; 54 : 56-61.
32. Saunders W. P. (1986a) The influence of chemically active composite resins upon the tensile retentive impact strength of resin bonded bridges. *Restorative Dent.* 2, 86-90.
33. Saunders WP. Resin bonded bridgework: a review. *Journal of Dentistry.* déc 1989 ; 17(6) : 255-65.
34. Shen J, Xie H, Wang Q, Wu X, Yang J, Chen C. Evaluation of the interaction of chlorhexidine and MDP and its effects on the durability of dentin bonding. *Dent Mater.* déc 2020 ; 36(12) : 1624-34.

35. Shibuya K, Ohara N, Ono S, Matsuzaki K, Yoshiyama M. Influence of 10-MDP concentration on the adhesion and physical properties of self-adhesive resin cements. *Restor Dent Endod.* nov 2019 ; 44(4) : e45.
36. Shimoe S, Hirata I, Otaku M, Matsumura H, Kato K, Satoda T. Formation of chemical bonds on zirconia surfaces with acidic functional monomers. *J Oral Sci.* 20 juin 2018 ; 60(2) : 187-93.
37. Tanaka T., Nagata K., Takeyama M. et al (1982) 4 META opaque resin. A new resin strongly adhesive to nickel chromium alloy. *J. Dent. Res.* 60, 1697-1706.
38. Takahashi S, Zhou J, Wurihan null, Shimomura N, Kataoka Y, Watanabe C, et al. High-resolution mechanical mapping of the adhesive-dentin interface: The effect of co-monomers in 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate. *J Mech Behav Biomed Mater.* mai 2021 ; 117 : 104389.
39. Tanimura H. Effect of the type of acidic monomer on the bond durability of two-bottle type ceramic primer. *J Oral Sci.* 2017 ; 59(1) : 131-7.
40. Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now? *Dent Mater.* janv 2011 ; 27(1) : 71-82.
41. Thompson V. P., Grolman K. and Liao R (1985) Bonding of adhesive resins to various non-precious alloys. *J. Dent. Res.* 64, (Abstr.), 1258.
42. Tian F, Zhou L, Zhang Z, Niu L, Zhang L, Chen C, et al. Paucity of Nanolayering in Resin-Dentin Interfaces of MDP-based Adhesives. *J Dent Res.* avr 2016 ; 95(4) : 380-7.
43. Tsuchimoto Y, Yoshida Y, Mine A, Nakamura M, Nishiyama N, Van Meerbeek B, et al. Effect of 4-MET- and 10-MDP-based primers on resin bonding to titanium. *Dent Mater J.* mars 2006 ; 25(1) : 120-4.

44. Tzanakakis EGC, Tzoutzas IG, Koidis PT. Is there a potential for durable adhesion to zirconia restorations? A systematic review. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. janv 2016 ; 115(1) : 9-19.
45. Wang R, Shi Y, Li T, Pan Y, Cui Y, Xia W. Adhesive interfacial characteristics and the related bonding performance of four self-etching adhesives with different functional monomers applied to dentin. *J Dent*. juill 2017 ; 62 : 72-80.
46. Xie H, Tay FR, Zhang F, Lu Y, Shen S, Chen C. Coupling of 10-methacryloyloxydecylidihydrogenphosphate to tetragonal zirconia: Effect of pH reaction conditions on coordinate bonding. *Dent Mater*. oct 2015 ; 31(10) : e218-225.
47. Yoshihara K, Nagaoka N, Nakamura A, Hara T, Yoshida Y, Van Meerbeek B. Nano-Layering Adds Strength to the Adhesive Interface. *J Dent Res*. mai 2021 ; 100(5) : 515-21.
48. Yaguchi T. Layering mechanism of MDP-Ca salt produced in demineralization of enamel and dentin apatite. *Dental Materials*. janv 2017 ; 33(1) : 23-32.
49. Yamane Y, Ohno H, Endo K. Mechanism of Adhesion between 4-META Resin and Alloys Based on Bolger's Acid-base Interaction. *Dental Materials Journal*. 2001 ; 20(1) : 63-74.
50. Yoshihara K, Nagaoka N, Okihara T, Kuroboshi M, Hayakawa S, Maruo Y, et al. Functional monomer impurity affects adhesive performance. *Dent Mater*. déc 2015 ; 31(12) : 1493-501.
51. Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, Hayakawa S, Okihara T, De Munck J, et al. Adhesive interfacial interaction affected by different carbon-chain monomers. *Dent Mater*. août 2013 ; 29(8) : 888-97.

52. Zarone F, Di Mauro MI, Ausiello P, Ruggiero G, Sorrentino R. Current status on lithium disilicate and zirconia : a narrative review. BMC Oral Health. déc 2019 ; 19(1) : 134.

53. Zhou J, Wurihan null, Shibata Y, Tanaka R, Zhang Z, Zheng K, et al. Quantitative/qualitative analysis of adhesive-dentin interface in the presence of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate. J Mech Behav Biomed Mater. avr 2019 ; 92 : 71-8.



## Tables des matières

<b>Sommaire</b> .....	<b>8</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>10</b>
<b>1. Les monomères fonctionnels : principes</b> .....	<b>12</b>
<b>2. Applications cliniques</b> .....	<b>16</b>
2.1. <i>L'adhésion aux tissus calcifiés</i> .....	16
2.1.1. L'adhésion sur l'émail .....	18
2.1.2. L'adhésion à la dentine .....	19
2.1.3. L'influence de facteurs extrinsèques .....	20
2.1.4. Dégradation de l'interface tissu dentaire matériau .....	24
2.1.5. Potentiel de chémo-polymérisation .....	26
2.2. <i>L'adhésion aux céramiques à l'aide des monomères fonctionnels</i> .....	27
2.2.1. Généralités sur les céramiques .....	27
2.2.2. Principes d'utilisation sur les céramiques polycristallines .....	30
2.2.3. Principes d'utilisation sur les céramiques biphasées .....	33
2.3. <i>L'adhésion aux métaux à l'aide des monomères fonctionnels</i> .....	34
2.3.1. Les différents alliages métalliques utilisés en dentisterie .....	34
2.3.2. Le collage des métaux .....	35
<b>Conclusion</b> .....	<b>38</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>39</b>
<b>Tables des matières</b> .....	<b>46</b>

Vu la demande du doyen de la faculté d'odontologie de Lorraine sur le rapport du jury :

Président : É. MORTIER – Professeur des universités (Directeur de thèse)  
Membre du jury : R. BALTHAZARD – Maître de conférences des universités  
Membre du jury : A-S VAILLANT – Maître de conférences des universités  
Membre du jury : R. GIESS – Maître de conférences associé

la présidente de l'université de Lorraine autorise

**Monsieur Richard ABEL**

né à REMIREMONT (Vosges) le 15 mars 1996,

à soutenir et imprimer sa thèse en vue d'obtenir le diplôme d'État de docteur en chirurgie dentaire intitulée :

**« L'ADHÉSION AUX TISSUS DENTAIRE : INTÉRÊTS DES MONOMÈRES FONCTIONNELS »**

Nancy, le 9 janvier 2023

N° autorisation : 12840 C

La présidente de l'université de Lorraine



H. BOULANGER

**ABEL Richard - L'Adhésion aux tissus dentaires : intérêt des monomères fonctionnels**

Nancy 2023 : 48 pages.

Th. : Chir.-Dent. : Nancy 2023

**Mots-clefs :**

- Dentistry
- Dental bonding
- Resin cement
- Biomaterials

**Résumé :**

La dentisterie adhésive a considérablement modifié les paradigmes en place depuis des décennies en odontologie restauratrice. Le collage est devenu désormais un acte quasi routinier au service de l'économie tissulaire et de la pérennisation de l'organe dentaire.

Cette dentisterie adhésive a elle-même évoluée au fil du temps, la chimie des monomères a connu de nombreux progrès : les monomères fonctionnels en sont un exemple avec en particulier le 10-MDP, « chef de file » desdits monomères fonctionnels qui autorise le collage du métal ou des céramiques aux tissus dentaires calcifiés.

L'objectif de notre travail est de réaliser une synthèse bibliographique évoquant les intérêts, les indications et applications cliniques de ces matériaux de collage récents, qu'il s'agisse du 10-MDP, de ses dérivés tels que le 6-MHP, 2-MEP et GPDM ou encore du plus ancien 4-META.

**Jury :**

Président :

Pr. Éric MORTIER

Membres :

Dr. Rémy BALTHAZARD  
Dr. Renaud GIESS  
Dr. Anne-Sophie VAILLANT

Directeur de thèse :

Pr. Éric MORTIER

**Adresse de l'auteur :**

Richard ABEL  
57, rue de Jarménil  
88510 ELOYES