



HAL
open science

Les résines composites fluides utilisées en odontologie : influence du taux de charges

Stéphanie Jager

► **To cite this version:**

Stéphanie Jager. Les résines composites fluides utilisées en odontologie : influence du taux de charges. Autre. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0053 . tel-01752244

HAL Id: tel-01752244

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752244>

Submitted on 29 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>



THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École Doctorale : *Énergie Mécanique et Matériaux*

Spécialité : *Science des matériaux : Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie*

par

Stéphanie JAGER

**Les résines composites fluides utilisées en odontologie :
influence du taux de charges**

Soutenue publiquement le lundi 30 mai 2016 à Nancy

Membres du jury :

M. L.F. JACQUELIN	Professeur des Universités - Université de Reims	Rapporteur
M. E. RICHAUD	Maître de Conférences – HDR – PIMM - Arts et Métiers Paris Tech	Rapporteur
M. F. ADDIEGO	Senior researcher (chargé de recherches, HDR) - LIST - Luxembourg	Examineur
M. J.J. MORRIER	Professeur des Universités - Université de Lyon	Examineur
M. J.-M. MARTRETTE	Professeur des Universités - DevAH - Université de Lorraine	Examineur
M. A. DAHOUN	Professeur des Universités - IJL - Université de Lorraine	Directeur
M. E. MORTIER	Maître de conférences - IJL - Université de Lorraine	Codirecteur

*Institut Jean Lamour – UMR CNRS 7198 – Département Si2M – Equipe 304
Université de Lorraine – Pôle M4 : Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du département « Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie » de l'Institut Jean Lamour de Nancy.

Je remercie Madame le Professeur Isabelle Royaud, directrice de l'équipe Physique, Mécanique et Plasticité des Matériaux pour son accueil.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur Abdesselam Dahoun pour sa grande disponibilité, ses conseils et son soutien tout au long de ce travail ainsi que mon co-directeur de thèse, Monsieur Eric Mortier pour son soutien et son aide si précieuse et sans faille tout au long de ces années.

Merci à Monsieur Olivier Godard pour sa disponibilité et son aide dans la réalisation de différentes expérimentations, ainsi que l'ensemble des membres de l'Institut Jean Lamour pour leur accueil chaleureux.

Merci à Rémy, mon compagnon de travail depuis toutes ces années.

Merci à ma famille et à mes amis pour leur soutien.

A Marie et à Quentin, mes amours.

TABLE DES MATIERES

Introduction – Problématique.....	p.5
1. <u>Revue bibliographique.....</u>	<u>p.14</u>
1.1. <u>Mesure de la rhéologie.....</u>	<u>p.15</u>
1.2. <u>Etude de la contraction de prise.....</u>	<u>p.16</u>
1.3. <u>Détermination de la dureté.....</u>	<u>p.17</u>
1.4. <u>Etude du comportement en flexion des matériaux par analyse thermo-mécanique dynamique.....</u>	<u>p.19</u>
1.5. <u>Etude de l'absorption et de la solubilité.....</u>	<u>p.20</u>
2. <u>Matériels et méthodes.....</u>	<u>p.22</u>
2.1. <u>Les matériaux utilisés.....</u>	<u>p.23</u>
2.2. <u>Préparation des échantillons.....</u>	<u>p.28</u>
2.3. <u>Détermination du taux de charges des matériaux par calcination.....</u>	<u>p.31</u>
2.4. <u>Mesure de la rhéologie.....</u>	<u>p.33</u>
2.5. <u>Etude de la contraction de prise.....</u>	<u>p.35</u>
2.6. <u>Détermination de la dureté.....</u>	<u>p.38</u>
2.7. <u>Etude du comportement en flexion des matériaux par analyse thermo-mécanique dynamique.....</u>	<u>p.41</u>
2.8. <u>Etude de l'absorption et de la solubilité.....</u>	<u>p.43</u>
3. <u>Résultats</u>	<u>p.46</u>
3.1. <u>Détermination du taux de charges des matériaux par calcination.....</u>	<u>p.47</u>
3.2. <u>Mesure de la rhéologie.....</u>	<u>p.49</u>
3.3. <u>Etude de la contraction de prise.....</u>	<u>p.54</u>
3.4. <u>Détermination de la dureté.....</u>	<u>p.58</u>
3.5. <u>Etude du comportement en flexion des matériaux par analyse thermo-mécanique dynamique.....</u>	<u>p.64</u>
3.6. <u>Etude de l'absorption et de la solubilité.....</u>	<u>p.80</u>

4.	<u>Discussion.....</u>	<u>p.87</u>
4.1.	<u>Taux de charges déterminé et données fabricant.....</u>	<u>p.88</u>
4.2.	<u>Evolution des propriétés rhéologiques en fonction du taux de charges.....</u>	<u>p.89</u>
4.3.	<u>Evolution de la contraction de prise en fonction du taux de charges.....</u>	<u>p.91</u>
4.4.	<u>Evolution de la dureté en fonction du taux de charges.....</u>	<u>p.94</u>
4.5.	<u>Evolution de la flexion en fonction du taux de charges.....</u>	<u>p.98</u>
4.6.	<u>Evolution de l'absorption et de la solubilité en fonction du taux de charges... </u>	<u>p.104</u>
	 <u>Conclusion</u>	<u>p.113</u>
	 <u>Références bibliographiques.....</u>	<u>p.118</u>
	<u>Liste des abréviations.....</u>	<u>p.136</u>
	<u>Liste des figures.....</u>	<u>p.137</u>
	<u>Liste des tableaux.....</u>	<u>p.140</u>
	<u>Annexes.....</u>	<u>p.142</u>

INTRODUCTION – PROBLEMATIQUE

Introduction – Problématique

Durant de nombreuses années, l'odontologie conservatrice s'est envisagée selon un concept strictement invasif et chirurgical, dans lequel, afin d'éviter les risques de récurrences carieuses, l'extension prophylactique nécessitant un aménagement des cavités de carie fortement dommageable pour les tissus dentaires était la règle (Black, 1917 ; Black, 1924). L'odontologie conservatrice portait d'ailleurs à cette époque le nom de dentisterie opératoire, ce qui montre bien l'évolution dans la philosophie de l'abord du soin.

Petit à petit, la notion de conservation et de préservation des tissus dentaires sains a fait son chemin. Cependant, même si de nombreux auteurs (Hagger, 1951 ; Buonocore, 1955 ; Buonocore et coll., 1956) savaient que préservation et économie tissulaire se devaient d'être les maîtres-mots d'une dentisterie moderne, les moyens à disposition des praticiens ne permettaient pas toujours d'obtenir les résultats escomptés. C'est l'avènement de la dentisterie adhésive et des résines composites qui constitue une véritable révolution dans le monde de l'odontologie et qui va amener de proche en proche les praticiens à adopter une nouvelle attitude thérapeutique, fondée sur l'économie tissulaire (Bowen, 1962 ; Bowen, 1965).

La dentisterie esthétique ainsi que la dentisterie adhésive connaissent depuis quelques années un véritable engouement auprès des chirurgiens-dentistes. Il faut toutefois rester prudent face à la tendance actuelle du recours au « tout-adhésif » visant à pallier les déficits en termes d'esthétique et de consommation tissulaire liés aux obturations métalliques. L'utilisation des résines composites demande en effet une grande rigueur tant en termes de détermination de l'indication qu'en termes de protocole opératoire. Les résines composites ne possèdent en effet pas de propriétés cario-protectrices, alors que l'amalgame garde de nombreuses indications notamment chez des patients que l'on ne parviendrait pas à intégrer dans un modèle médical préventif, du fait des propriétés bactéricides de ses produits de corrosion.

La compétition commerciale que se livrent les laboratoires pour élaborer le produit de restauration adhésive répondant le plus parfaitement aux exigences des professionnels et des patients engendre la mise sur le marché de très nombreux matériaux à base de résine différant par les modifications apportées à la matrice ou bien par le type, la taille et la proportion des

charges utilisées. Il devient alors difficile pour les chirurgiens-dentistes, entre la confidentialité qui entoure la fabrication et le flou des arguments commerciaux, de réellement connaître les caractéristiques de ces produits.

Une résine composite est un matériau hétérogène comportant une matrice organique ou phase dispersante, composée de divers monomères ; des charges minérales, organo-minérales ou strictement organiques qui constituent la phase dispersée ; et une phase de couplage, le silane, pour les associer. Cette composition est compliquée par des photo-amorceurs, des photo-initiateurs, des inhibiteurs de prise et des pigments (Raskin et coll., 2005a).

La matrice est constituée de divers monomères dérivés du méthacrylate. Il s'agit de molécules de haute masse molaire dont le chef de file est le bis-GMA (bisphénol A glycidyl méthacrylate), élaboré au début des années 60 par Bowen (Bowen, 1962). Devant le problème posé par cette molécule hautement visqueuse présentant deux noyaux aromatiques et deux fonctions hydroxyles, d'autres molécules ont été développées. L'UDMA (uréthane diméthacrylate) est apparu en 1974. Plus récemment, des dérivés de bis-GMA comme notamment le bis-EMA ont été mis au point. Ainsi, afin d'abaisser encore la viscosité de ces matériaux et de rendre possible leur usage clinique, des diluants tels que l'EGDMA (éthylène-glycol-diméthacrylate), le DEGDMA (diéthylène-glycol-diméthacrylate) et le TEGDMA (triéthylène-glycol-diméthacrylate) sont ajoutés à la matrice. La phase organique joue un rôle de liant entre les charges, elle donne une viscosité plus ou moins élevée au composite non polymérisé et lui confère sa couleur du fait de la présence de pigments. Toutefois, seule, elle présente une faible résistance mécanique, un coefficient de dilatation thermique et un retrait de polymérisation élevés et une capacité d'absorption hydrique ainsi qu'une solubilité élevées (Braem et coll., 1989, Geurtsen, 1998 ; Yap et coll., 2000 ; Ortengren et coll., 2001 ; Aw et Nicholls, 2001 ; Sideriou et coll., 2003 ; Sabbagh et coll. 2004 ; Raskin et coll. 2005b).

La phase dispersée est, quant à elle, constituée de charges, le plus souvent minérales et fréquemment à base de silice, de quartz ou de zirconium. Les charges sont liées physiquement et chimiquement à la matrice, elles ont divers rôles et objectifs. Fondamentales, ce sont elles qui assurent les propriétés mécaniques et optiques du matériau. Elles augmentent la résistance à la compression, à la traction, à la flexion et à l'usure et augmentent également la radio-opacité. Elles minorent de façon indirecte en diminuant pour un volume donné de résine

composite la part de phase matricielle, le retrait de polymérisation, le coefficient de dilatation thermique, l'absorption hydrique et la solubilité (Li et coll., 1985 ; Braem et coll., 1989 ; Kalachandra 1989 ; Venz et Dickens, 1991 ; Friedl, 1995 ; Van Noort, 2002 ; Sabbagh et coll. 2004).

La cohésion et la continuité entre les deux phases sont assurées au cours d'un processus de silanisation des charges à l'aide de molécules bi-fonctionnelles possédant un pôle minéralophile et un pôle organophile dont les plus fréquemment rencontrés sont le MPMA (méthacryloxypropyl-triméthoxy-silane) ou l'APM (acryloxypropyl-triméthoxy-silane). Le traitement industriel de silanisation que subissent les charges est l'ensimage. Le pôle minéralophile du silane peut développer trois liaisons avec les charges, le groupe méthacrylique organophile à l'autre extrémité de la molécule de silane peut former une liaison covalente avec la résine composite au cours de la polymérisation assurant ainsi la liaison entre les phases organiques et minérales (Vreven et coll., 2005 ; Leprince et coll., 2010).

A l'heure actuelle, il n'est pas de matériau idéal et universel. Il existe des matériaux divers et variés qui répondent à des indications cliniques bien spécifiques mais la complexité chimique des résines composites et le très large choix de résines à disposition doivent amener le praticien à se poser les bonnes questions. Idéalement, un matériau de restauration coronaire doit répondre à un vaste cahier des charges regroupant des critères biologiques, chimiques, physiques et mécaniques afin d'assurer innocuité et pérennité de nos traitements. Deux notions fondamentales ressortent donc des qualités requises pour un biomatériau d'obturation à usage dentaire : la biocompatibilité d'une part (qualité de ce qui est accepté dans un environnement spécifique, sans effet contraire ou non désiré – selon la norme ISO 1942-1 : 1989) et la biofonctionnalité d'autre part (qualité d'un biomatériau qui satisfait aux spécifications pour lesquelles il a été conçu – selon la définition ISO 1942-1 : 1989). Un matériau de restauration dentaire doit être inoffensif pour la pulpe et les tissus mous, ne pas libérer de substances toxiques susceptibles d'engendrer une réponse systémique par diffusion dans la circulation, être dépourvu d'agents de sensibilité pouvant provoquer une réponse allergique et ne pas avoir de potentiel cancérigène. Alors que l'or et l'amalgame sont plutôt chimiquement inertes, ce n'est pas le cas des matériaux à base de résine d'où la nécessité de l'évaluation biologique de nos produits.

Différents types d'études offrent un intérêt pour évaluer si un biomatériau de restauration utilisé en odontologie répond bien au cahier des charges requis. En premier lieu, la nature même des matériaux à base de résine leur conférant un caractère chimiquement actif, une évaluation biologique de ces produits est requise et repose sur différents niveaux : essais initiaux, essais de second niveau, tests de longue durée. Toutefois, même si la nécessité et l'intérêt de ces essais biologiques restent indiscutables, ils présentent des limites. En effet, les essais initiaux sont réalisés en « vase clos » ce qui tend à aggraver les résultats par rapport aux conditions cliniques car tous les produits toxiques se trouvent accumulés. Les essais de second niveau posent le problème de la transposition du modèle animal à l'homme. Enfin, les tests de longue durée permettent certes de compléter et de moduler les réponses obtenues au cours des essais précédents mais le type de dents utilisées (le plus souvent prémolaires ou dents de sagesse à extraire pour des raisons orthodontiques) ne reflète pas toujours la réalité clinique. En plus de la biocompatibilité du matériau, se pose la question de la biofonctionnalité dudit matériau : comment se comporte-t-il en bouche et donc en fonction (résistance à l'usure, état de surface, adaptation marginale, stabilité de la teinte, longévité des obturations, etc.) ? Les études de suivi clinique tentent de répondre à ces questions : ces dernières apportent indéniablement des informations intéressantes et utiles. Mais là encore, il faut rester critique à leur lecture : on peut souligner l'impossibilité de comparer les travaux entre eux du fait du grand nombre de facteurs à prendre en compte qu'ils soient liés au patient (habitudes alimentaires, préventives, atmosphère orale, âge dentaire), au praticien (indication valable, expérience de l'opérateur, maîtrise du matériau, réglage correct de l'occlusion) ou au matériau (propriétés différentes entre les familles de matériau, propriétés différentes au sein d'une même famille, difficulté de manipulation). Ainsi entre les travaux d'évaluation biologique des produits dentaires répondant au cadre normatif et les études de suivi clinique, sources essentielles d'information, il existe une troisième voie pour mieux connaître et comprendre les biomatériaux utilisés en odontologie, à savoir l'étude *in vitro* de leurs propriétés physico-chimiques (Stanford, 1988 ; Abdalla et coll., 1997 ; Mc Coy et coll., 1998 ; Hickel et coll., 2000 ; Tyas, 2000). En effet, face au constat de l'imperfection des obturations coronaires à l'aide de restaurations à base de résine, il a fallu s'interroger sur les mécanismes impliqués. La contraction de polymérisation liée à l'établissement des liaisons covalentes entre monomères après leur mise en place et polymérisation, est à l'origine d'une variation volumétrique (Rees et Jacobsen, 1989 ; Watts et Cash, 1991 ; Attin et coll., 1995 ; Davidson et Feilzer, 1997 ; Yap et coll., 2000). Or, le matériau étant collé aux parois dentaires, il résulte

de la contraction de prise de potentielles contraintes qui sont éventuellement à l'origine d'un hiatus interfacial mettant en péril l'étanchéité de l'obturation réduisant à néant ses bénéfices thérapeutiques (Going, 1972 ; Hilton et Ferracane, 1999 ; Gerdolle et coll., 2008). Par ailleurs, la conversion des monomères en polymères n'est jamais totale. C'est du fait de la mise en place de structures polymères tridimensionnelles complexes qui rigidifient le matériau au cours de sa photopolymérisation que des monomères en soi disponibles pour allonger les chaînes de macromolécules ne peuvent plus se déplacer. Il persiste donc des monomères disponibles pouvant s'échapper du matériau et être actifs localement au niveau de l'organe dentaire ou à distance véhiculés par la salive (Geursten, 1998 ; Knezevic et coll., 2008). Des charges, des activateurs et des inhibiteurs de prise (Rathburn et coll., 1991), des produits de dégradation tels que le formaldéhyde ou bien de l'acide méthacrylique (Munksgaard et coll., 1990) ont pu être identifiés comme pouvant filtrer à partir de matériaux à base de résine. Ces divers composants sont potentiellement agressifs pour les tissus environnants. Leur cytotoxicité sur les fibroblastes (Geursten, 1998) ou sur les odontoblastes (Mac Dougall, 1997) ainsi que leurs effets mutagènes, allergènes et génotoxiques ont été rapportés dans la littérature (Darmani, 2006 ; Knezevic, 2008). L'environnement aqueux dans lequel évoluent les obturations favorise l'extraction de substances chimiques et modifie les propriétés physiques du matériau. Les études *in vitro* participent donc pleinement à l'avancée dans la compréhension des mécanismes affectant les matériaux de restauration à base de résine et permettent d'aller de l'avant dans la formulation de produits nouveaux apportant des améliorations tant du point de vue de la biocompatibilité que de la biofonctionnalité.

C'est dans ce contexte de matériau composite à base de résine imparfait, ne pouvant répondre correctement à toutes les éventualités cliniques que sont apparues en 1996 les premières résines composites fluides, objets de notre étude. Ces dernières ont été conçues pour des indications toutes particulières : parmi lesquelles le scellement des puits et fissures (Wendt et coll., 2001 ; Feigal, 2002), le comblement de cavités de faible profondeur ou de certaines micro-cavités proximales (Ericson, 2003 ; Decup et coll., 2006), le traitement de lésions cervicales d'usure (Colon et Lecorre, 2005) ou encore d'hypominéralisations (Fayle, 2003). Leur utilisation en tant que substituts dentinaires sous des résines composites de viscosité moyenne est également décrite (Condon et Ferracca, 2000 ; Montes et coll., 2001). Ces indications particulières émanent directement de leur capacité à s'étaler sur les tissus dentaires avant photopolymérisation, permettant un travail clinique plus difficilement

envisageable voire impossible à mener avec une résine de plus haute viscosité. Leur arrivée sur le marché a donc constitué pour les chirurgiens-dentistes une avancée clinique réelle, élargissant les possibilités thérapeutiques. Elles sont aujourd'hui ancrées dans les habitudes des praticiens et font donc pleinement partie de leur arsenal de soin.

L'obtention de ces résines composites fluides, en termes de fabrication industrielle, par opposition à une résine composite de viscosité moyenne ou compactable, peut se faire en diminuant la proportion de charges, en augmentant le pourcentage d'abaisseurs de viscosité ou en combinant ces deux procédés. De ces procédés d'élaboration naissent alors différentes questions fondamentales. En tout premier lieu, il convient de s'interroger sur l'appellation même de résine composite fluide. Si cette appellation de « fluide » est communément utilisée par les chirurgiens-dentistes, elle ne correspond à aucune définition précise ni à aucun cadre normatif. Quelles sont donc les propriétés rhéologiques de ces matériaux ? Par ailleurs, si l'obtention d'une plus faible viscosité s'obtient en diminuant le taux de charges, quelles en sont les conséquences en termes de variation dimensionnelle au cours de la mise en place du réseau polymère ? Quelles en sont les conséquences en termes de propriétés mécaniques des matériaux ? Quelles en sont les conséquences en termes de capacité d'absorption d'eau et de solubilité sachant qu'une résine composite évolue baignée dans les fluides oraux ? Y a-t-il une relation linéaire entre propriétés mécaniques et physicochimiques et taux de charges ? A l'inverse, des propriétés rhéologiques satisfaisantes en termes de capacité d'étalement du point de vue clinique peuvent-elles être obtenues tout en préservant un taux de charges élevé ? Dès lors, l'utilisation proportionnellement importante de monomères abaisseurs de viscosité affecte-t-elle également les propriétés mécaniques et physico-chimiques du matériau ? Le gain en termes de facilité d'utilisation clinique se fait-il au détriment des propriétés globales du matériau ?

L'objectif de notre travail est de répondre à ces interrogations. Pour cela, il nous a paru particulièrement intéressant d'étudier des matériaux dits « déformulés », c'est-à-dire des matériaux expérimentaux à composition connue développés spécifiquement pour notre travail. Plus précisément, en faisant varier le taux de charges dans une matrice commune et connue, il devient possible d'évaluer objectivement l'influence de ce paramètre sur différentes propriétés. Toutefois, afin d'être au plus proche de la réalité clinique, nous avons choisi de compléter notre travail en étudiant également des résines composites fluides disponibles dans

le commerce. Les caractéristiques rhéologiques, la dureté, la contraction de prise, le comportement mécanique dynamique en flexion, la capacité d'absorption d'eau et la solubilité sont les propriétés que nous avons choisi d'étudier. Après une revue de la littérature sur la problématique, les différents matériaux expérimentaux et commerciaux étudiés ainsi que les techniques expérimentales employées seront décrits. Puis les résultats obtenus seront présentés et discutés. Enfin, une conclusion et des perspectives seront proposées.

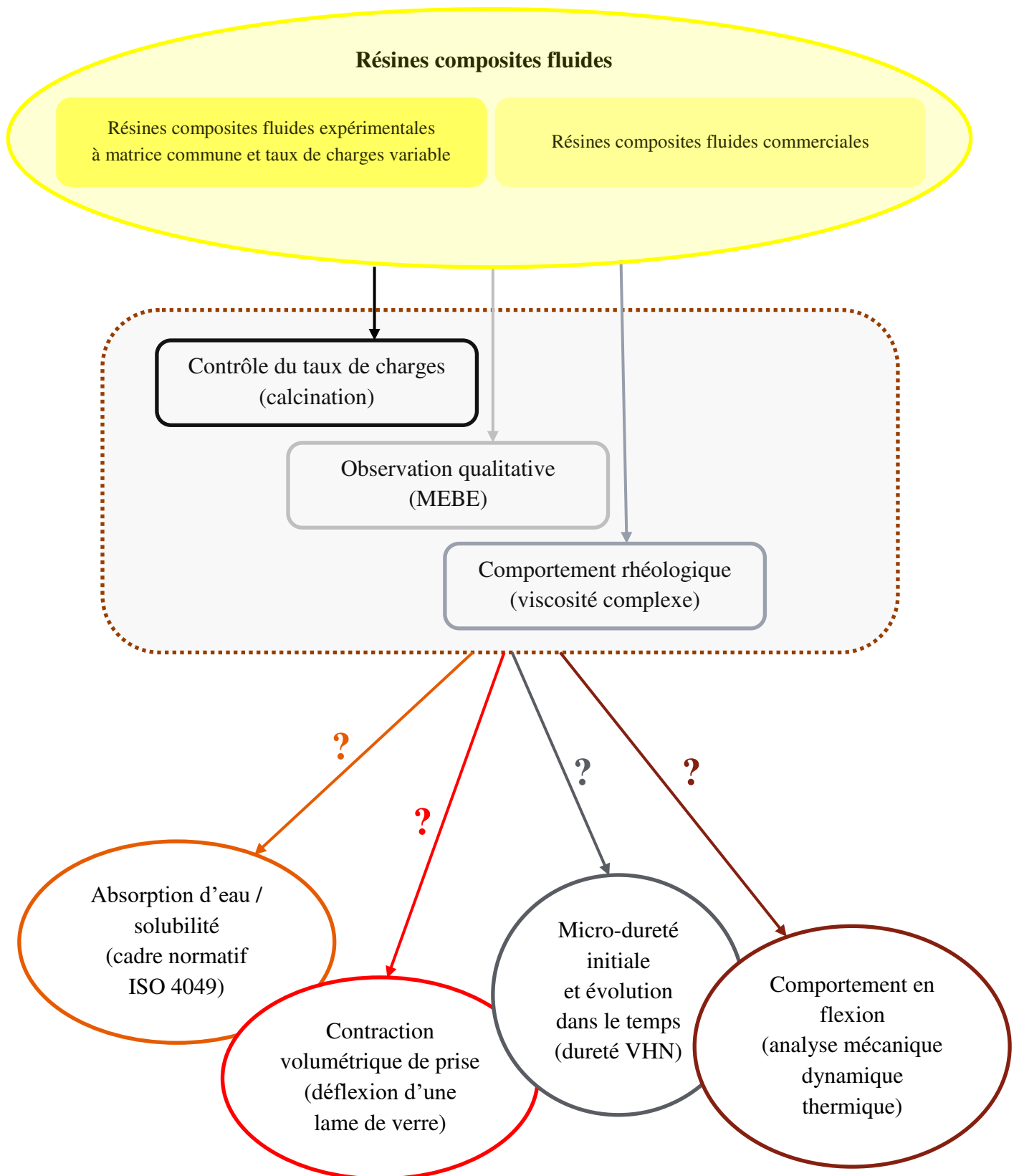


Figure 1 : représentation schématique des différentes séquences de travail

1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Revue bibliographique

1.1. Mesure de la rhéologie

Les résines composites sont des matériaux visco-élastiques. Les valeurs absolues de l'élasticité d'une part et de la viscosité d'autre part ainsi que le rapport entre l'élasticité et la viscosité sont des valeurs très importantes car elles définissent le niveau de réponse du matériau à une force extérieure (Barnes et coll., 1989 ; The Korean Society of Rheology, 2001 ; Lee et coll., 2006).

La viscosité des résines composites influent directement sur les caractéristiques de manipulation du produit notamment sur sa facilité de mise en place, sa capacité à s'étaler, son adhérence aux tissus dentaires ou encore sa mise en forme. Ainsi, la viscosité du matériau va pouvoir jouer un rôle sur la qualité de la restauration ainsi que sur le temps opératoire (Jacobsen et coll., 1977 ; Ferracane et coll., 1981 ; Opdam et coll., 1996 ; Bayne et coll., 1998 ; Leinfelder et coll., 1998 ; Leinfelder et Prasad, 1998 ; Tyas et coll., 1998 ; Al-Sharaa et Watts, 2003 ; Lee et coll., 2003).

Connaître les propriétés rhéologiques des matériaux avant photopolymérisation permet d'ajuster leur application à leur comportement.

Au fil des années, différentes techniques ont été utilisées pour déterminer les propriétés rhéologiques des résines composites (Beun et coll., 2008). Ferracane a utilisé un viscosimètre cône-plan rotationnel pour déterminer la viscosité et le temps de travail des résines composites chémo-polymérisables (Ferracane et coll., 1981). Opdam a comparé la consistance de plusieurs résines composites par une méthode originale consistant à appliquer une force constante sur les échantillons et à mesurer l'empreinte obtenue (Opdam et coll., 1996). Quant à Lee, il a défini les propriétés visco-élastiques des résines composites en utilisant un rhéomètre à oscillation dynamique et plus récemment, un rhéomètre à oscillation vertical (Lee et coll., 2003 et 2007).

Les propriétés rhéologiques des résines composites fluides sont complexes et nous savons qu'il existe de grandes différences de viscosité d'une résine à l'autre et selon les fabricants (Bayne et coll., 1998). En effet, sous le terme de « fluides » se regroupent nombre de produits « autoproclamés » comme tels.

Une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans le comportement rhéologique des résines permettrait de concevoir des matériaux aux propriétés d'écoulement optimisées pour une manipulation clinique plus aisée (Beun, 2009).

Nous savons que les propriétés des résines composites dépendent de la composition matricielle d'une part (Tavas et Watts, 1989 ; Taylor et coll., 1998 ; Silikas et Watts, 1999) et du taux, de la forme et de la répartition ainsi que de la silanisation des charges d'autre part (Kim et coll., 1998 ; Schulze K.A. et coll., 2003). Cependant, peu d'études se sont penchées sur l'influence de ces facteurs sur le comportement rhéologique desdites résines (Lee et coll., 2006 ; Beun et coll., 2009).

1.2. Etude de la contraction de prise

Idéalement, pour obturer une cavité dentaire de façon étanche, aucune variation dimensionnelle ne devrait se produire à l'interface organe dentaire / matériau. Une adaptation parfaite devrait être obtenue à l'issue de la prise du produit et se maintenir dans le temps une fois en fonction.

Malheureusement, s'agissant de résine composite, on n'observe pas ce comportement idéal. Dès le début de la manipulation de ces matériaux, leur stabilité dimensionnelle est compromise par la réaction de polymérisation de la phase matricielle. En effet, la conversion des monomères en un réseau de polymères se fait au détriment du volume, les liaisons de Van der Waals étant remplacées par des liaisons covalentes plus courtes entre les molécules (Rees et Jacobsen, 1989 ; Watts et Cash, 1991 ; Attin et coll., 1995 ; Davidson et Feilzer, 1997 ; Yap et coll., 2000). Autant un fort taux de conversion est un élément favorable en termes de qualité mécanique du matériau, autant il engendre un retrait de prise plus important (Venhoven et coll., 1996). Le retrait de polymérisation total peut être divisé en deux parties, avant et après le point gel (Bausch et coll., 1982). Avant le point gel, les monomères sont encore solubles, c'est à dire encore dissociables, et la possibilité de relaxation visco-élastique dissipe la contrainte dans la structure (Davidson et coll., 1984). La polymérisation après le point gel est à l'origine d'une contrainte interne au matériau et sur les parois de la cavité qui ne peut plus être dissipée du fait de la rigidité du réseau de polymères. 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). L'ensemble de ces

phénomènes dans le volume confiné d'une cavité dentaire joue un rôle essentiel dans l'adaptation marginale finale : si le stress interne est supérieur à la capacité d'adhésion des matériaux et adhésifs employés, il en résulte une solution de continuité à l'interface voire une fracture du substrat et / ou du matériau lui-même (Davidson et coll., 1984), potentiellement à l'origine de percolation bactérienne ou de fluides oraux. Aussi le rapport surface collée / surface non collée (facteur C) joue-t-il un rôle prépondérant dans les conséquences engendrées par la contraction et ce, indépendamment du volume du matériau (Feilzer et coll., 1987).

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 proposent quant à eux une technique vidéométrique consistant en la mesure du déplacement du barycentre de deux marqueurs fluorescents sur des échantillons cylindriques de résines composites. La technique décrite par Watts et Cash en 1991 consiste en la mesure du déplacement d'un capteur au cours de la polymérisation d'un disque de matériau. Cette technique permet ainsi la visualisation de la cinétique du retrait de prise.

1.3. Détermination de la dureté

Les propriétés physiques d'un matériau de restauration sont importantes à connaître puisqu'en découle directement la longévité clinique potentielle de la restauration (Reinhardt K.J., 1991 ; Nomoto et coll., 1994 ; Asmussen et Peutzfeldt, 2003). Parmi ces propriétés, la dureté est une caractéristique très importante à évaluer car elle est représentative de la résistance à l'usure et à l'abrasion (William, 2005) ainsi qu'à la résistance à la compression et au degré de conversion du matériau (Watts et coll., 1986 ; Uhl et coll., 2003 ; Badra et coll., 2005).

Les données s'agissant de la dureté des résines composites fluides dans la littérature sont peu abondantes (Jeong et coll., 2012 ; Maia et coll., 2015). La dureté des résines

composites utilisées en secteur postérieur est bien plus étudiée (Da Fonte Porto Carreiro et coll., 2004 ; Borges et coll., 2009 ; D'Alpino et coll., 2011 ; Bicalho et coll., 2014).

Du fait d'une bonne corrélation observée entre les mesures de dureté des matériaux et le taux de conversion des monomères, les tests de dureté sont souvent utilisés comme évaluation indirecte du taux de polymérisation du matériau (Rode et coll., 2007 ; Santos et coll., 2007 ; Da Silva et coll., 2008).

Des valeurs de dureté faibles indiquant une faible résistance à l'usure ont valeur pronostique quant au risque majoré de fracture de la restauration (Say et coll., 2003 ; Moraes et coll., 2008).

La longévité potentielle paraît essentiellement influencée par les caractéristiques intrinsèques desdits matériaux mais également par l'environnement dans lequel ils évoluent à savoir la cavité orale décrite comme un milieu chaud et humide (Wu et Mc Kinney, 1982 ; Yap et coll., 2001 ; Turssi et coll., 2002 ; Badra et coll., 2005). Il a été montré que l'eau est capable d'altérer les restaurations à base de résine composite, par hydrolyse des particules inorganiques (Söderholm, 1981 ; Söderholm, 1984 ; Calais et Söderholm, 1988), par affaiblissement de la matrice (Calais et Söderholm, 1988 ; Freund et Munksgaard, 1990 ; Ferracane et coll., 1998), ou encore par altération de l'interface charges-matrice (Söderholm, 1984 ; Ferracane, 2006). Ces altérations sont susceptibles d'affecter à plus ou moins long terme le réseau polymère en modifiant physiquement et chimiquement sa structure (Braden et Davy, 1986 ; Finer et Santerre, 2004), et ainsi avoir des répercussions sur la dureté des matériaux, qui s'en trouverait alors diminuée.

Différents facteurs « opérateur-dépendants » vont pouvoir aussi influencer sur la dureté d'un matériau et notamment la distance de polymérisation, puisque l'intensité lumineuse diminue avec le carré de la distance parcourue. Ainsi, augmenter la distance de polymérisation et donc diminuer l'intensité lumineuse peut minorer le taux de conversion de notre matériau et ainsi minorer sa dureté (Pires et coll., 1993 ; Aguiar et coll., 2005 ; Aguiar et coll., 2007 ; Rode et coll., 2007 ; Thome et coll., 2007).

On retrouve dans la littérature des tests de dureté après différentes périodes d'immersion dans différents milieux : 24 heures dans de l'eau distillée (Flury et coll., 2014), 30 jours dans du thé, du café, du bain de bouche, du cola et de l'eau distillée (Yanikoglu et coll., 2009), 40 jours dans de l'eau distillée et de la salive humaine (Okada et coll., 2001), 1, 7

et 60 jours à sec et dans l'eau distillée (Milleding et coll., 1998), 6 mois dans de l'eau distillée (Da Fonte Porto Carreiro et coll., 2004 ; de Moraes et coll., 2008). Toutefois, aucune étude évaluant la dureté de résines composites fluides de façon périodique sur une période de plus de 180 jours n'a été menée.

1.4. Etude du comportement des matériaux par analyse thermo-mécanique dynamique

Les résines composites peuvent être considérées comme des matériaux viscoélastiques (Sperling, 1992 ; Sideriou et coll., 2008). Un matériau purement élastique est capable de conserver toute l'énergie qui lui est appliquée au cours d'une déformation pour retrouver sa forme initiale à la cessation de la contrainte. A l'inverse un matériau purement visqueux perd intégralement l'énergie qui lui est appliquée au cours d'une déformation. Un matériau viscoélastique, lui, lorsqu'il est déformé va conserver une partie de l'énergie appliquée tandis qu'une partie est dissipée sous forme de chaleur. A la cessation de la contrainte, le matériau viscoélastique va en partie reprendre sa forme initiale par sa portion élastique et en partie connaître une déformation permanente du fait de sa portion visqueuse (Sabbagh et coll., 2002). Employer des méthodes statiques pour évaluer les propriétés mécaniques des résines composites se borne à n'en considérer que la portion élastique. Par opposition, l'utilisation de tests dynamiques apparaît particulièrement intéressante puisqu'elle évalue tant la réponse élastique que la réponse visqueuse du matériau (Mesquita et coll., 2008). Par ailleurs, les tests dynamiques reproduisent mieux les charges masticatoires cycliques physiologiques auxquelles sont soumis les matériaux en situation clinique (Saber Sheik et coll., 1999). A ce titre, l'analyse mécanique dynamique thermique (DTMA) paraît donc tout à fait adaptée à l'évaluation prédictive du comportement clinique des matériaux (Emami et Soderholm, 2005 ; Mesquita et coll., 2008). Au cours d'une DTMA, l'échantillon est soumis à une contrainte dynamique sinusoïdale à une fréquence donnée. Celui-ci répond à cette contrainte par une déformation dynamique sinusoïdale de même fréquence que celle de la force mais avec un certain déphasage. La composante E' qui caractérise le comportement élastique, la composante de perte E'' mesurant l'énergie mécanique dissipée sous forme de chaleur lors de la déformation élastique et qui représente la nature visqueuse du matériau, peuvent être déterminées. Le rapport de l'énergie dissipée par amortissement à l'énergie élastique conservée puis restituée durant un cycle de déformation sinusoïdal peut être obtenu. On parle

du facteur de perte ou de coefficient d'amortissement tangente δ qui est égal au rapport E''/E' (Mesquita et coll., 2006).

1.5. Etude de l'absorption et de la solubilité

Les matériaux d'obturation placés dans la cavité orale sont au contact de la salive, fluide riche en espèces organiques et inorganiques côtoyant une flore bactérienne complexe. Dans de nombreuses situations, ces matériaux jouxtent le sillon gingivo-dentaire et sont en contact avec le fluide sulculaire.

Parmi les propriétés physico-chimiques des matériaux, l'absorption et la solubilité sont deux paramètres particulièrement intéressants à étudier qu'on ne peut négliger. Les mesures d'absorption et de solubilité bénéficient d'un cadre normatif ISO 4049 permettant la comparaison inter-études des performances des matériaux.

L'absorption d'eau engendre des variations dimensionnelles puisqu'avec un rayon d'environ 0,158 nm, 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. Cela engendre donc une expansion volumétrique allant potentiellement dans le sens de la compensation de la contraction initiale de prise et donc de l'augmentation de l'étanchéité à l'interface (Feilzer et coll., 1990b ; Huang et coll., 2002). Toutefois, une expansion trop importante dépassant en valeur absolue la variation dimensionnelle engendrée par le retrait de polymérisation peut aboutir à une contrainte d'expansion nuisible au matériau et aux tissus dentaires adjacents (Feilzer et coll., 1995b).

L'absorption d'eau affecte parallèlement les propriétés mécaniques du matériau en diminuant notamment sa résistance à l'usure, à la flexion et son module d'élasticité (Oysaed et Ruyter, 1986a ; Ferracane et coll., 1987 ; Cattani-Lorente et coll., 1999 ; Ortengren et coll., 2000).

La solubilité, quant à elle, intervient dans la dégradation des restaurations et influence leur biocompatibilité du fait de la potentielle libération de différentes espèces chimiques, liée à la non-conversion totale des monomères en polymères (Oysaed et coll., 1988 ; Ferracane, 1994 ; Geursten, 1998 ; Polydorou et coll., 2007). 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 tels 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 les tissus environnants : leur cytotoxicité sur les fibroblastes (Geursten, 1998 ; Moharamzadeh et coll., 2007) ou sur des odontoblastes (Mac Dougall, 1997) ainsi que leurs effets allergènes, mutagènes ou génotoxiques ont été rapportés dans la littérature (Stanley, 1992 ; Katsuno et coll., 1995 ; Heil et coll., 1996 ; Darmani et Al-Hiyasat, 2006 ; Knezevic et coll., 2008 ; Samuelsen, 2008).

Au vu de ces considérations, on comprend pourquoi le comportement des matériaux d'obturation dentaire en termes d'absorption et de solubilité revêt une grande importance d'un point de vue clinique, ce que montrent bien les nombreuses études menées sur le sujet (Feilzer et coll., 1995b ; Iwani et coll., 1998 ; Ortengren et coll., 2000 et 2001a ; Zhang et coll., 2008).

2. MATERIELS ET METHODES

2. Matériels et méthodes

2.1. Les matériaux utilisés

Nous avons utilisé au cours du travail deux groupes de matériaux composites : un premier groupe de matériaux, que nous désignons comme matériaux expérimentaux et qui sont constitués d'une même phase résineuse et de différents taux de charges, et un second groupe formé de résines composites commerciales.

S'agissant des matériaux expérimentaux, nous avons en collaboration avec le fabricant Voco® (Cuxhaven, Allemagne) mis au point trois composites fluides expérimentaux à matrice commune (phase résineuse identique) mais différant par le taux de charges. La composition de ces matériaux expérimentaux est présentée dans le tableau 2.1.

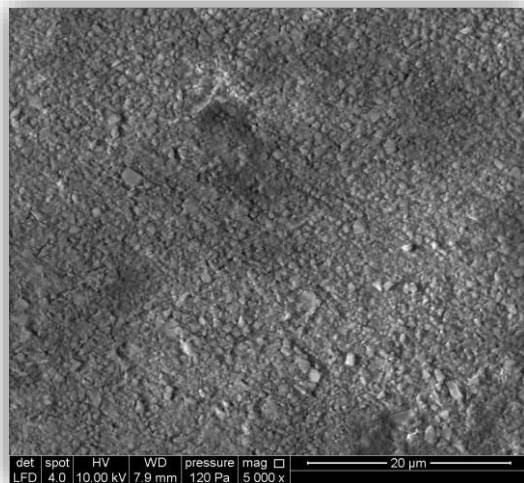
Tableau 2.1 : composition des matériaux expérimentaux

RESINES COMPOSITES EXPERIMENTALES		
Nom	Phase résineuse	Charges
Matériau EXPD	Bis-GMA (33% en masse) UDMA (33% en masse) TEGDMA (33% en masse) Photoinitiateurs (1% en masse) : camphoroquinone/amine ; hydroxytoluene de butyle (BHT)	verre silicate, silice (7µm) 65% en masse
Matériau EXPE		verre silicate, silice (7µm) 55% en masse
Matériau EXPF		verre silicate, silice (7µm) 45% en masse

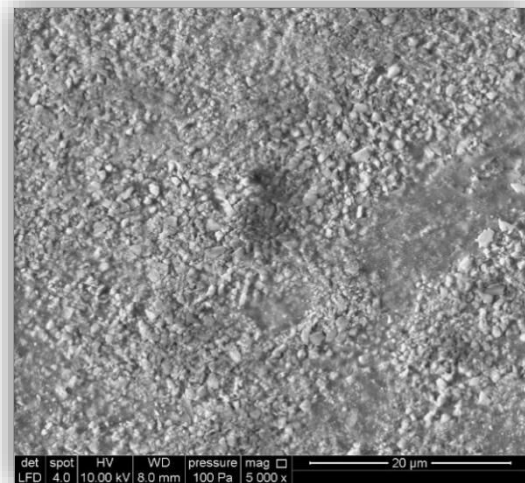
Les images obtenues en microscopie électronique à balayage environnementale (réalisées à l'aide d'un MEBE FEI Quanta 600 F®, mode de détection LFD, spot 4.0, haute tension à 1000 kV) des trois matériaux expérimentaux sont présentées à la figure 2.1. Ces images ont été obtenues à partir d'échantillons simplement extrudés de la seringue et

photopolymérisés puis immergés dans de l'éthanol à 90° pendant 24 h afin de révéler les charges présentes.

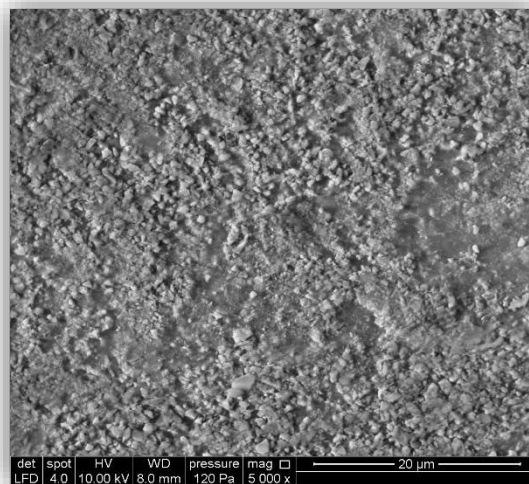
Pour le matériau EXPD, les charges minérales (représentant 65 % de la masse du composite) sont réparties uniformément dans le matériau, tandis que le matériau EXPE (chargé à 55 %) présente quelques plages peu voire pas chargées. Enfin pour le matériau EXPF (chargé à 45 %), les plages peu voire pas chargées apparaissent plus nombreuses.



a. Matériau EXPD



b. Matériau EXPE



c. Matériau EXPF

Figure 2.1 : observation par microscopie électronique à balayage environnementale des trois matériaux expérimentaux (grossissement x 5000) ; a-matériau EXPD, b-matériau EXPE, c-matériau EXPF

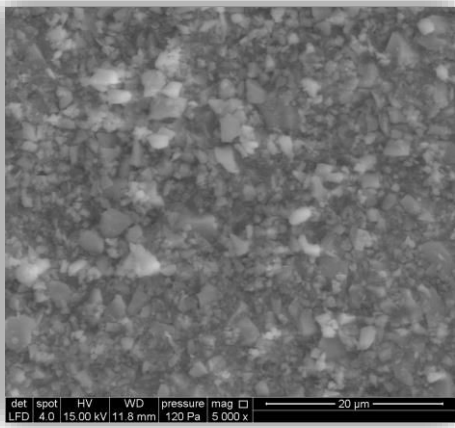
Afin d'être au plus proche de la réalité clinique, nous avons également travaillé à partir de cinq résines commerciales dont la composition est détaillée dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : composition des matériaux commerciaux

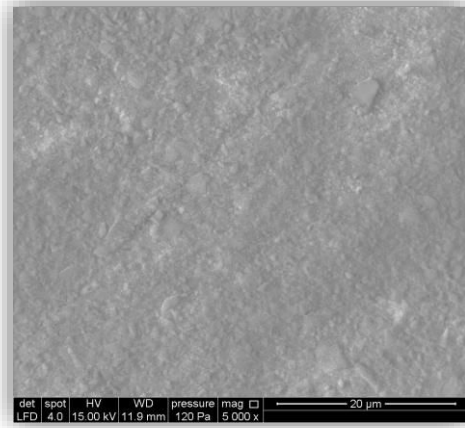
RESINES COMPOSITES COMMERCIALES			
Nom de la résine commerciale	Laboratoire	Composition	Couleur
Grandioso HeavyFlow®	Voco™ (Cuxhaven, Germany)	Monomères : Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA Charges : 83 % en masse, 68 % en volume Charges de céramique vitreuse dont la taille moyenne des particules est de 1 µm Nano-particules de dioxyde de silicium fonctionnalisées d'une taille de 20 à 40 nm Charges inorganiques + photoinitiateurs : camphoroquinone + stabilisateur : hydroxytoluène de butyl + pigments : oxyde de fer, dioxyde de titane	A3
Grandio Flow®	Voco™ (Cuxhaven, Germany)	Monomères : Bis-GMA, TEGDMA, HEDMA Charges : 80,2 % en masse, 65,7 % en volume Charges inorganiques	A3
Filtek Supreme XTE®	3M ESPE™ (Saint-Paul, USA)	Monomères : Bis-GMA, TEGDMA, résines procrylates Charges : 65 % en masse, 46 % en volume Trifluorure d'ytterbium (0,1 à 5,0 µm), silice à surface modifiée non agglomérée/non agrégée (20 nm et 75 nm), zircone/silice agrégée (particules de silice de 20 nm et de zircone de 4 à 11 nm). (Taille moyenne de particule de l'agrégat : 0,6 à 10 µm)	A3
Filtek Bulk Fill®	3M ESPE™ (Saint-Paul, USA)	Monomères : Bis-GMA, UDMA, bis-EMA, résines procrylates Charges : 64,5 % en masse, 42,5 % en volume Trifluorure d'ytterbium (0,1 à 5,0 µm), zircone/silice (0,01 à 3,5 µm)	A3
Clinpro Sealant®	3M ESPE™ (Saint-Paul, USA)	Monomères : Bis-GMA, TEGDMA Charges : 5 à 10 % en masse Silice amorphe de synthèse (taille des particules : 0.016 µm) Conforme à la norme ISO 6874 (dentisterie : matériau de scellement des puits et sillons à base de polymère) + photoinitiateurs : EDMAB, I+, camphoroquinone + stabilisateur : hydroxytoluène de butyl + pigments : TiO2 (blanc), C.I. 45440 (rose)	-

Les images obtenues en microscopie électronique à balayage environnementale (réalisées à l'aide d'un MEBE FEI Quanta 600 F®, mode de détection LFD, spot 4.0, haute tension à 1000 kV) des cinq matériaux commerciaux sont présentées à la figure 2.2. Tout comme pour les matériaux expérimentaux, ces images ont été obtenues à partir d'échantillons simplement extrudés de la seringue et photopolymérisés puis immergés dans de l'éthanol à 90° pendant 24 h afin de révéler les charges présentes.

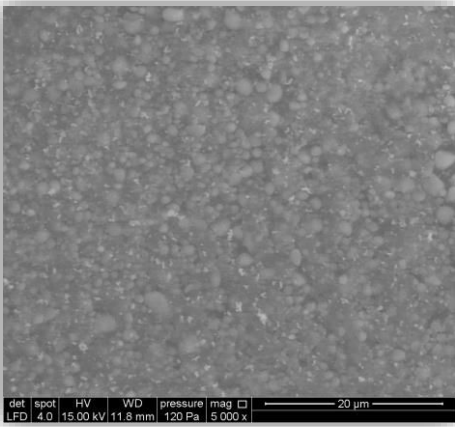
Une différence dans la forme des charges entre les matériaux des deux fabricants peut être constatée, elles apparaissent plus anguleuses pour les échantillons GRF et GHF et plus sphériques pour les échantillons XTE et BUL. Le très faible taux de charges du matériau CLI peut être constaté.



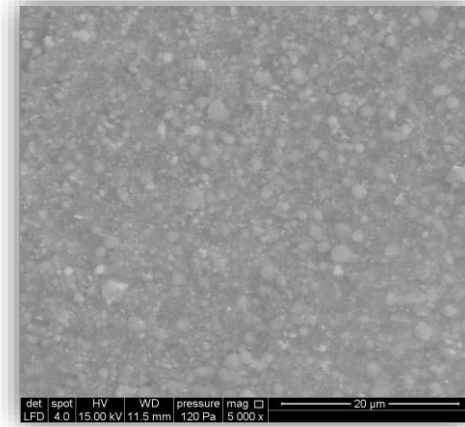
a. Matériau GHF



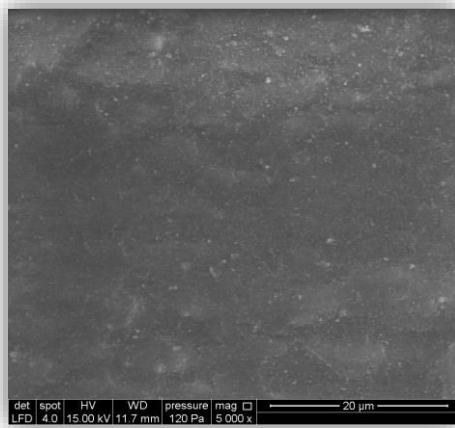
b. Matériau GRF



c. Matériau XTE



d. Matériau BUL



e. Matériau CLI

Figure 2.2 : observation par microscopie électronique à balayage environnementale des cinq matériaux commerciaux (grossissement x5000) ; a-matériau GHF, b-matériau GRF, c-matériau XTE, d-matériau BUL, e-matériau CLI

2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons dédiés à la calcination, à l'étude de l'absorption et de la solubilité, à l'étude de la dureté et à l'étude de la flexion par analyse mécanique dynamique ont été réalisés selon le même protocole.

Un moule cylindrique en polytétrafluoroéthylène (PTFE) dont les dimensions internes sont de 15 (+/- 1) mm de diamètre et de 1 (+/- 0,1) mm d'épaisseur (fabriqué sur mesure par Loraplast®, Essey-lès-Nancy, France) a été utilisé pour l'analyse par calcination, pour l'étude de l'absorption et de la solubilité ainsi que pour l'étude de la dureté. Un moule rectangulaire en PTFE dont les dimensions internes sont de 2 mm de largeur, 2 mm de hauteur et 25 mm de longueur (fabriqué sur mesure par Loraplast®, Essey-lès-Nancy, France) a été réalisé pour l'étude de la flexion par analyse mécanique dynamique.

Le moule est rempli de matériau légèrement en excès. Une plaque de polyméthacrylate de 0,5 mm d'épaisseur est alors positionnée sur le moule au contact du matériau. Pour chaque échantillon, le matériau est injecté dans le moule à l'aide des embouts applicateurs fournis par les fabricants en restant au contact d'une paroi du moule pour minimiser l'inclusion accidentelle d'air. Une plaque métallique, de dimension supérieure à celle du moule, est placée sur la plaque de polyméthacrylate, une autre est placée sous la face inférieure du moule. L'ensemble est serré à l'aide d'un serre-joint afin de faire fuser l'excédent (figure 2.3). Les plaques métalliques sont alors ôtées, une première polymérisation de 40 secondes est effectuée selon le type d'échantillon réalisé soit au centre du disque soit au milieu du parallépipède, à l'aide d'une lampe à photopolymériser LED d'une puissance de 1000 mW.cm^{-2} (lampe 3M Elipar Freelight 2®). Puis, la plaque de polyméthacrylate est enlevée, une seconde phase de photopolymérisation est alors entamée. S'agissant des échantillons cylindriques, une polymérisation de 160 secondes en huit points différents (soit 8 X 20 secondes) est effectuée. Le disque de matériau est démoulé, la face non exposée à l'irradiation lumineuse est polymérisée selon le même protocole (figure 2.4). S'agissant des échantillons parallépipédiques, une polymérisation de 120 secondes en trois points différents (soit 3 X 40 secondes) est effectuée. Le disque de matériau est démoulé, la face non exposée à l'irradiation lumineuse est polymérisée selon le même protocole (figure 2.5). Pour les deux types d'échantillons, les excédents de matériau sont supprimés délicatement à l'aide d'une lame de bistouri n°15 puis les bords de l'échantillon sont légèrement polis à la main

avec un papier abrasif d'une granulométrie de 15 μm (P1200 ISO 6344). Enfin les échantillons sont mesurés avec un pied à coulisse électronique précis au 100^e de millimètre (Mitutoyo®, 500-181U, Japon). S'agissant des disques, le diamètre pris en compte est la moyenne de deux diamètres mesurés en deux directions différentes (midi/6heures et 9heures/3heures) (figure 2.4). S'agissant des parallélépipèdes, ses dimensions sont définies par deux mesures de longueur et trois mesures de largeur (figure 2.5).

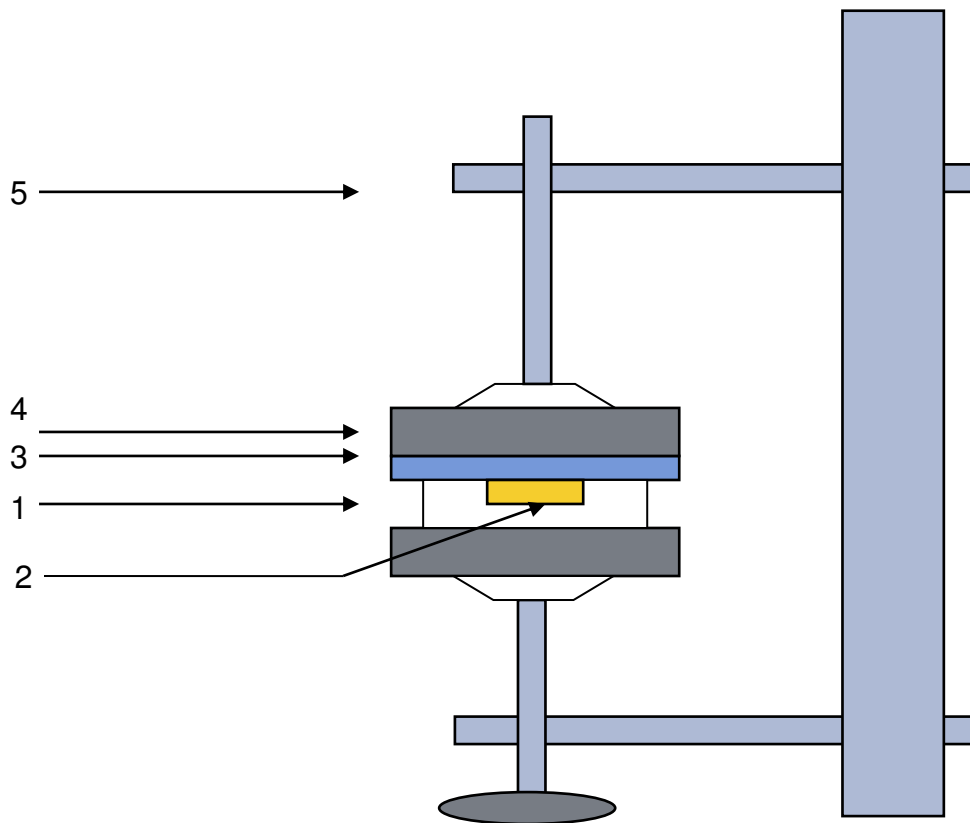


Figure 2.3 : représentation schématique du matériel utilisé pour la réalisation des disques de matériaux (2) à l'aide du moule en PTFE (1) surmonté d'une plaque en polyméthacrylate (3) et entouré de deux plaques métalliques (4), le tout serré grâce à un serre-joint (5) permettant de faire fondre l'excédent de matériau.

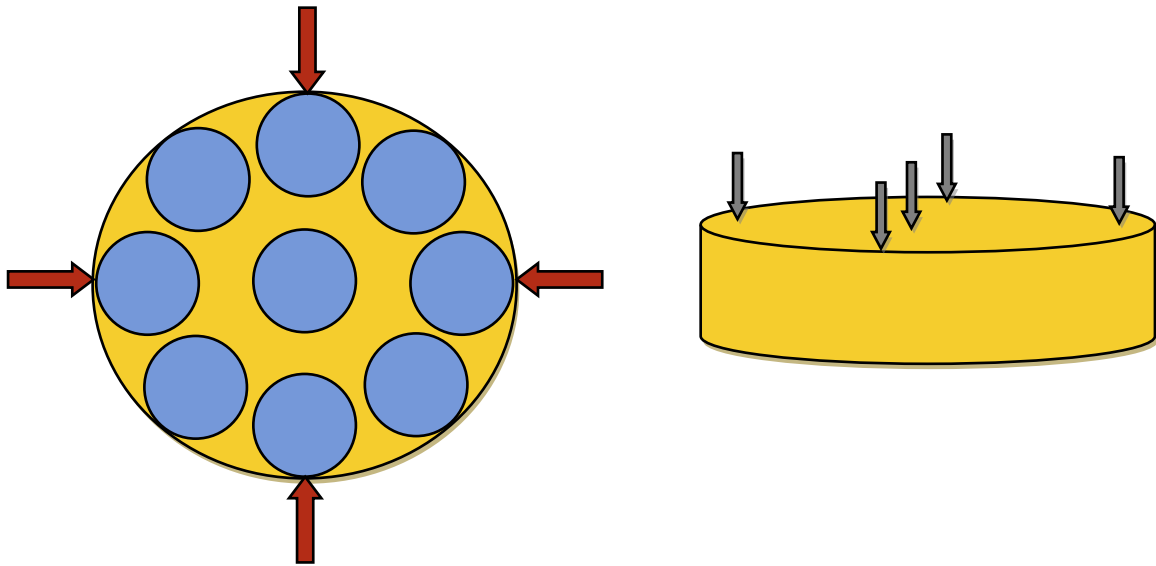


Figure 2.4 : échantillon cylindrique avec en bleu les 9 zones de polymérisation par face, et en rouge les flèches montrant les deux mesures de diamètre du disque. Les flèches grises montrent les 5 localisations des mesures d'épaisseur

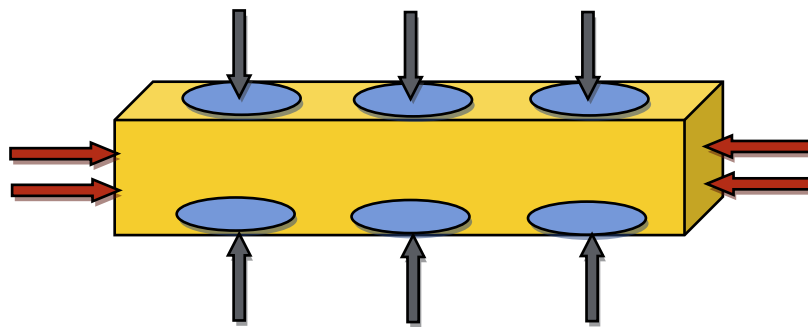


Figure 2.5 : échantillon parallélépipédique avec en bleu les 6 zones de polymérisation, et en rouge les flèches montrant les deux mesures de longueur de l'échantillon. Les flèches grises montrent les localisations des mesures d'épaisseur.

2.3. Détermination du taux de charges des matériaux par calcination

La détermination du taux de charges massique de nos matériaux a été menée selon la méthode de la calcination des échantillons. Ce travail a été réalisé avec la collaboration du laboratoire Plastinnov® (Forbach, Moselle, France).

Trois disques de chacun des matériaux ont été confectionnés selon le protocole défini dans le chapitre 2.2.

Chaque échantillon est placé dans un creuset (figure 2.6), préalablement numéroté et pesé (*masse_{creuset}*). Une pesée initiale (échantillon+creuset) est ensuite effectuée pour chacun des échantillons (*masse initiale (échantillon+creuset)*). Les pesées sont réalisées avec une balance de précision sous cloche (Precisa®, modèle XB220A, Suisse).

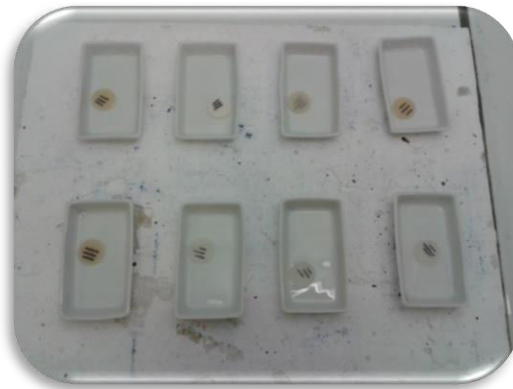


Figure 2.6 : disposition des échantillons dans des creusets préalablement pesés.

Les échantillons dans leur creuset sont ensuite placés dans un four à chambre à isolation brique (Nabertherm®, modèle LH30/14, Allemagne) d'une puissance de chauffe de 10 kW² (figure 2.7). La température est montée jusqu'à 900°C avec un palier d'une heure pendant lequel la température est maintenue stabilisée. S'ensuit une phase de refroidissement progressive.



Figure 2.7 : mise au four des échantillons préalablement pesés

Une fois l'étape de calcination des matériaux terminés (figure 2.8), les échantillons sous forme de poudre de résidus agglomérés et leur creuset sont à nouveau pesés (**masse finale** (échantillon+creuset)) selon le même protocole que celui utilisé pour la pesée initiale. La calcination des matériaux a permis d'éliminer la totalité de la matrice organique, ne laissant comme résidus que les charges.



Figure 2.8 : échantillons après calcination

Ainsi, grâce à ces trois pesées, la masse de chacun des échantillons avant calcination (équation 2.1), la masse de ses résidus (équation 2.2) et le pourcentage de charges de chacun des matériaux (équation 2.3) ont pu être déterminés.

$$m_{\text{échantillon avant calcination}} = m_{\text{initiale échantillon+creuset}} - m_{\text{creuset}} \quad (2.1)$$

$$m_{\text{résidus}} = m_{\text{finale échantillon+creuset}} - m_{\text{creuset}} \quad (2.2)$$

$$\text{taux de charges} = \frac{m_{\text{résidus}}}{m_{\text{échantillon avant calcination}}} \times 100 \quad (2.3)$$

2.4. Mesure de la rhéologie

Les propriétés rhéologiques des résines composites ont été étudiées avec la collaboration du laboratoire Plastinnov® (Forbach, Moselle, France). Elles ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre dynamique (Physica MCR 301®, Anton Paar, Autriche), relié à un système de contrôle de la température (TC 30®, Anton Paar, Autriche), permettant un contrôle de la température de l'échantillon rapide et précis pratiquement sans gradient grâce à un capot chauffé électriquement. En appliquant une sollicitation sinusoïdale (mode oscillation), ce rhéomètre permet de déterminer les grandeurs viscoélastiques de la matière étudiée qui dépendent notamment du temps et de la température. Le montage utilisé est de type plan-plan (figure 2.9), offrant plusieurs avantages par rapport au montage à cylindres coaxiaux (type Couette ou Searle) ou au montage cône-plan. Il permet notamment de travailler sur une large gamme de fréquence en oscillation, ou encore d'effectuer des mesures sur des échantillons chargés. Ce type de montage permet également d'avoir un taux de cisaillement variable dans le volume de mesure, permettant ainsi d'obtenir des mesures de viscosité relative.



Figure 2.9 : montage plan-plan après mise en place de la coupelle dans laquelle sera positionné l'échantillon

Les essais sont réalisés à l'aide des huit seringues de résines composites. Un mobile plan/plan d'un diamètre de 25 mm est utilisé (figure 2.10) avec une distance par rapport à la coupelle de 1 mm et à une température de 23°C. La résine est très rapidement appliquée de manière homogène sur la coupelle (apposition circumférentielle) puis la chambre est fermée afin de limiter au maximum la photopolymérisation de la résine par la lumière naturelle (figure 2.11).

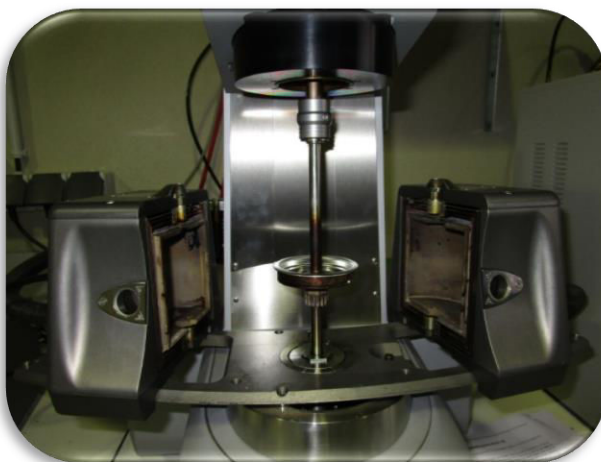


Figure 2.10 : application de la résine dans la coupelle



Figure 2.11 : fermeture du dispositif immédiatement après application de la résine

Dans un premier temps, un test de pré-cisaillement est réalisé à une vitesse de 1 s^{-1} pendant un tour complet (360°).

Un test de balayage à une fréquence constante de $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$, pendant 7200 s est ensuite effectué.

Ces deux étapes préalables sont réalisées afin de détruire la structure interne des échantillons et de révéler un éventuel comportement thixotrope.

Enfin, le test de balayage à une fréquence de 100 à $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ est réalisé afin de déterminer pour chaque matériau en fonction de la fréquence imposée, la viscosité complexe η^* , ainsi que le module de cisaillement complexe G^* (avec module de conservation G' et module de perte G'') et le facteur d'amortissement $\tan \delta$.

Dans un souci de reproductibilité protocolaire et de comparabilité des résultats entre les différents matériaux, les mesures pour le matériau CLI sont réalisées selon le même protocole malgré sa très faible viscosité.

2.5. Etude de la contraction de prise

Dans notre travail nous avons utilisé la technique de la déflexion de la lame de verre décrite par Watts et Cash en 1991 qui consiste en la mesure du déplacement d'un capteur au cours de la polymérisation d'un disque de matériau. Cette technique permet la visualisation de la cinétique du retrait de prise. Les trois résines expérimentales et les cinq résines commerciales sont testées.

Pour cette étude, l'ensemble des manipulations est réalisé dans une pièce dont la température est régulée à $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Un disque de chacun des matériaux non polymérisé de 7 mm de diamètre est placé dans un anneau de bronze de 1,64 mm de hauteur et de 20 mm de diamètre. L'anneau est positionné sur une plaque de verre maintenue à $37 \text{ }^\circ\text{C}$ grâce à une plaque chauffante sous-jacente en laiton fenêtrée (fenêtre de 10 mm 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. Sur l'anneau de bronze et au contact de la surface du disque de matériau est placée une lame de verre de 0,1 mm d'épaisseur (lame considérée comme élastique dont la résistance à la flexion est négligeable) qui reçoit une sonde LVDT (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 différence de potentiel 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 pour nos manipulations, la constante C a été déterminée comme valant 0,0354. On peut donc écrire :

$$U \text{ (mV)} \times C = d(\mu\text{m})$$

où U la ddp en mV et C la constante de calibrage (2.6)

La photopolymérisation du matériau est effectuée durant 60 secondes à l'aide d'une lampe à photopolymériser LED d'une puissance de 1000 mW.cm^{-2} . Le déplacement de la sonde centrée sur le disque lié à la déflexion de la lame de verre et équivalent au retrait de polymérisation est enregistré durant 160 secondes soit 1 minute et 40 secondes encore après la fin de l'exposition lumineuse.

La formule de conversion du déplacement de la sonde en pourcentage de retrait de polymérisation à un temps t est (équation 2.7) :

$$[(U_{\text{initiale}} \times C) - (U_t \times C)] \times \left(\frac{100}{h}\right)$$
(2.7)

où h est la hauteur du disque de matériau en μm , U la ddp en mV et C la constante de calibrage.

La vitesse instantanée V (en $\mu\text{m.s}^{-1}$) de polymérisation est calculée à l'aide de l'équation 2.8 :

$$V = \frac{\delta d}{\delta t}$$
(2.8)

où δd (en μm) est le déplacement mesuré au cours du temps δt (en s).

Trois disques de chaque matériau sont ainsi testés soit un total de 24 échantillons.

Les résultats ont été analysés statistiquement à l'aide d'un test non paramétrique de Kruskal-Wallis suivi de tests de comparaison multiple deux à deux ajustés par Bonferroni.

La figure 2.12 schématise l'installation utilisée.

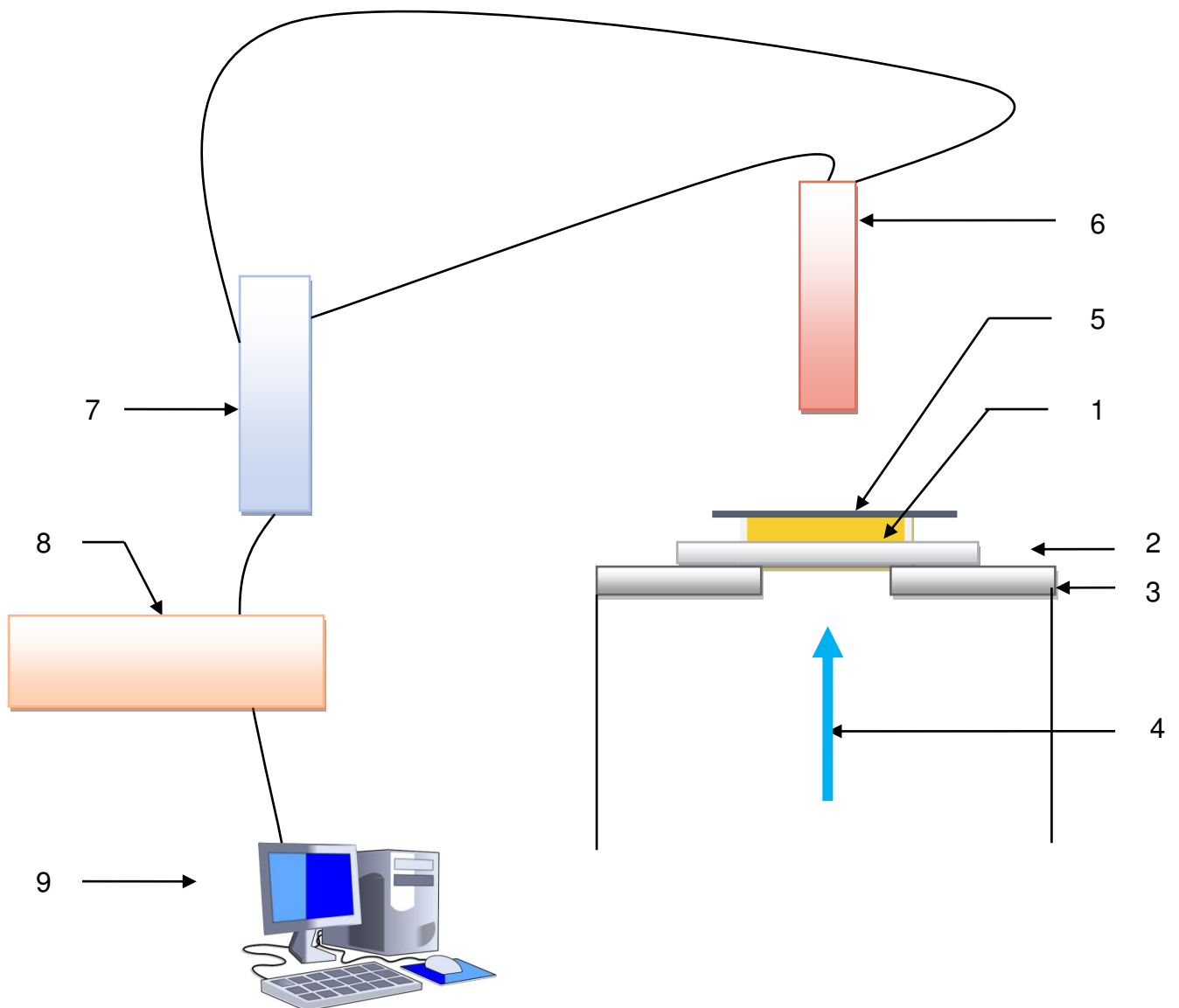


Figure 2.12 : représentation schématique de l'installation utilisée pour mesurer le retrait de polymérisation avec l'anneau de bronze dans lequel est placé le disque de matériau (1), la plaque de verre support (2) chauffée à l'aide de la plaque de laiton fenêtrée (3) pour laisser le passage au rayon lumineux (4), le matériau est au contact d'une lame de verre de 0,1mm (5) sur laquelle est centrée le capteur de déplacement (6) relié au conditionneur (7) envoyant le signal au convertisseur (8) traité par informatique (9).

2.6. Détermination de la dureté

Afin d'évaluer la dureté de nos matériaux, nous avons réalisé des mesures de dureté par pénétration dont le principe repose sur la mesure des dimensions d'une empreinte laissée par un pénétrateur indéformable dans le matériau à tester.

Même si l'on parle classiquement de tests de dureté, il s'agit en réalité pour les résines composites de tests de micro-dureté. En effet, lorsque les échantillons à tester sont de faible épaisseur ou de faible diamètre comme c'est le cas en odontologie avec les résines composites, les duretés Vickers et Rockwell laissent des empreintes trop grandes. On leur préfère donc les tests de micro-dureté Vickers ou micro-dureté Knoop. La micro-dureté Vickers permet de faire des essais sous très faibles charges, les empreintes ainsi laissées sont de l'ordre de quelques micromètres.

La mesure de micro-dureté Vickers est réalisée avec une pointe normalisée en diamant, pyramidale de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136° . L'empreinte obtenue a la forme d'un carré (figure 2.13).

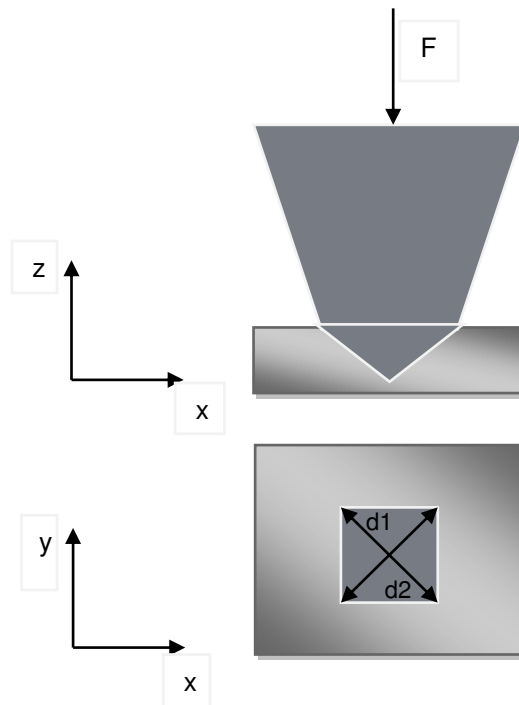


Figure 2.13 : principe de la dureté Vickers

Les deux diagonales de ce carré d_1 et d_2 peuvent alors être mesurées à l'aide d'un appareil optique. La valeur d correspond à la moyenne de d_1 et d_2 . La valeur moyenne d de d_1 et d_2 est utilisée pour le calcul de la dureté.

La dureté Vickers est définie à l'aide de l'équation 2.9 :

$$HV = \frac{2F \times \sin\frac{136^\circ}{2}}{g \times d^2} \quad (2.9)$$

où HV = dureté Vickers

F = force appliquée (N)

d = moyenne des deux diagonales de l'empreinte (mm)

g = accélération terrestre ($m.s^{-2}$) (9,80665 $m.s^{-2}$)

Cinq disques de chacun des huit matériaux, soit 40 disques au total sont confectionnés selon le protocole décrit dans le chapitre 2.2.

Une première série de mesure a été faite immédiatement après réalisation des échantillons à l'aide de la machine de micro-dureté (Matsuzawa MXT 50®, Matsuzawa Seiki Co.Ltd, Tokyo, Japan) (figure 2.14) couplée à un moniteur (Ryokosha®, Co Ltd, Tokyo, Japan HR-242) et à un transformateur (Toyoizumi Dengenkiki® Co Ltd).



Figure 2.14 : dispositif de mesure de dureté Vickers

L'appareil est configuré pour réaliser un essai de dureté par pénétration de type Vickers. La charge utilisée pour nos mesures est de 200 g. Les observations se font avec l'objectif à grossissement X 400, la mise au point est réalisée grâce au contrôle sur le moniteur. L'étalonnage est effectué, de telle façon que les 2 axes verticaux sur le moniteur soient jointifs. Un premier essai balayant toute la surface d'un échantillon a été réalisé et a montré l'homogénéité de ce dernier et donc de nos mesures. C'est la face la plus lisse de l'échantillon, soit celle comprimée par la lame de verre, qui a été choisie pour face à indenter afin de permettre une meilleure lecture et une plus grande reproductibilité des mesures. Les zones à tester se situent dans la partie centrale de l'échantillon. En effet, une couronne de 5 mm (soit 1/3 du diamètre de chaque disque) sur tout le pourtour de l'échantillon n'est jamais testée afin de limiter la potentielle erreur générée par un test sur les bords dudit échantillon. Une fois l'échantillon mis en place et la zone à tester définie, l'inductomètre est déclenché, laissant alors sur l'échantillon une empreinte de forme carrée (figure 2.13). La mesure des deux diagonales d_1 et d_2 est alors relevée à partir du moniteur. La valeur d est ainsi définie comme étant la moyenne de d_1 et d_2 . L'échantillon est ensuite déplacé pour effectuer une nouvelle mesure. Trois mesures successives sont réalisées pour chacun des échantillons. Avant chaque indentation, il a été vérifié sur le moniteur que la zone à tester était vierge de toute indentation antérieure.

Une fois testés, les échantillons sont immergés dans de l'eau distillée (Cooper-Rhône-Poulenc-Rohrer, France), placés dans une étuve à 37 °C et à nouveau testés selon le même protocole après 1 semaine, 1 mois, 2 mois, 6 mois, 1 an et 2 ans d'immersion dans ce milieu.

Selon le même protocole que décrit ci-dessus, une autre série de trois échantillons par matériau a également été testée, le jour de leur réalisation puis à J7, J30, J60 et J90 en les conservant dans un milieu sec et les plaçant dans une étuve à 37 °C.

Les résultats ont été analysés statistiquement à l'aide d'un test non paramétrique de Kruskal-Wallis suivi de tests de comparaison multiple deux à deux ajustés par Bonferroni.

2.7. Étude du comportement en flexion des matériaux par analyse thermo-mécanique dynamique

La caractérisation des propriétés mécaniques de nos matériaux a été poursuivie par une analyse de la flexion par analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA).

Le type de déformation dans une analyse thermo-mécanique dynamique dépend du choix du porte-échantillon et des dimensions de l'échantillon. C'est la flexion 3-points qui a été utilisée dans notre travail (figure 2.15).

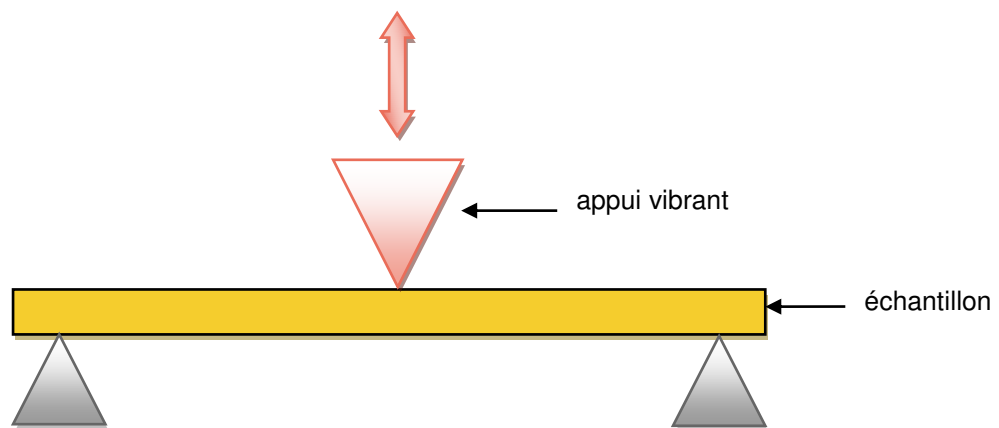


Figure 2.15 : schéma de la sollicitation en flexion 3 points

Le montage est disposé dans une enceinte thermostatée munie d'un thermocouple. L'enceinte thermique est couplée à une source cryogénique (azote liquide). Un logiciel de calcul est utilisé. Lors d'un essai de flexion, le matériau se déforme en traction (partie inférieure de la poutre) et en compression (partie supérieure de la poutre).

Ainsi peuvent être déterminés à différentes températures et pour chaque matériau, le module de conservation E' , caractérisant leur comportement élastique, le module de perte E'' caractérisant leur nature visqueuse et le facteur de perte ou coefficient d'amortissement $\tan \delta$.

Pour ce faire, un total de 120 échantillons (15 échantillons par matériau) a été confectionné selon le protocole décrit dans le chapitre 2.2. Cinq échantillons de chacun des matériaux ont été testés immédiatement après réalisation.

Les tests mécaniques ont été réalisés à l'aide d'un analyseur thermo-mécanique dynamique (Netzsch DMA 242 C, Netzsch Gerätebau GmbH, Germany) en flexion (figure 2.16) à une fréquence de sollicitation de 1 Hz avec une amplitude d'oscillation de 20 μm et avec une force appliquée de 5 N.



Figure 2.16 : dispositif de mesure par DMA (Institut Jean Lamour, Nancy)

Les échantillons ont été positionnés à l'identique sur le porte-échantillon de telle façon à ce que l'appui soit centré sur l'échantillon et toujours sur la même face (la première à avoir été photopolymérisée et qui était donc au contact de la lame de verre). Les mesures ont été effectuées dans une fourchette de température allant de 10 à 55 °C avec une progression de 2 °C par minute. Les valeurs de E' et $\tan \delta$ ont été relevées durant toute cette période. Les valeurs de E'' ont été alors calculées selon l'équation 2.10 :

$$E'' = E' \times \tan \delta \quad (2.10)$$

Les 10 autres échantillons de chacun des matériaux ont été placés dans de l'eau distillée (Cooper-Rhône-Poulenc-Rohrer, France) et stockés dans une étuve à 37 °C. Cinq d'entre eux ont été testés selon le même protocole après 168 h (1 semaine) d'immersion, les 5 autres après un mois d'immersion, toujours selon le même protocole.

Les résultats obtenus ont été analysés statistiquement par analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées suivie de tests de comparaisons multiples deux à deux (ajustage par Bonferroni).

2.8. Etude de l'absorption et de la solubilité

La méthode décrite ici pour notre étude sur l'absorption et la solubilité suit les recommandations de la norme ISO 4049 (07/2000). Une représentation schématique du protocole est présenté figure 2.17.

40 disques de chacune des trois résines expérimentales (4 séries de 10 échantillons) et 10 disques de chacune des cinq résines commerciales (1 série), soit 170 disques au total ont été confectionnés selon le protocole décrit dans le chapitre 2.2.

Les disques sont placés dans un dessiccateur accompagnés de gel de silice préalablement sorti du four (granulés de 2 à 5 mm avec indicateur de saturation, conservés dans un four à 150 °C, Silicagel®, Prolabo, Rhône Poulenc, France). Le tout est stocké dans une étuve à 37±1 °C (Firlabo®, France). Tous les 7 jours, les disques sont pesés à l'aide d'une balance électronique d'une précision au 10^e de milligramme (Denver Instrument M-120®, Denver Instr. Co., USA) : 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±1 °C (Firlabo®, France) 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 ±1 µg près. Au 35^e jour de dessiccation (5 semaines), la masse demeurant constante est notée ***m1***. Les disques sont mesurés avec le pied à coulisse, le diamètre estimé étant la moyenne de deux diamètres mesurés en deux directions différentes (midi / 6 heures et 9 heures / 3 heures), l'épaisseur estimée étant la moyenne de cinq mesures en cinq points différents (au centre du disque, à midi, à 3, 6 et 9 heures). Le **volume V** en mm³ de chaque disque est ainsi déterminé.

Les disques sont alors placés dans un milieu d'immersion durant 168 heures (1 semaine) afin de déterminer leur **masse m2** selon le protocole suivant. Les disques de résines

expérimentales sont placés par série de 10 dans une des quatre solutions d’immersion : **de l’eau distillée** (Cooper-Rhône-Poulenc-Rohrer, France), **de la salive artificielle** (formule de Fusayama : potassium de chlorure 0,4 g ; chlorure de sodium 0,4 g ; chlorure de calcium 0,906 g ; phosphate de sodium monosodique 0,69 g ; sulfate de sodium décahydrate 0,005 g ; urée 1 g et eau purifiée 1000 ml QSP - Pharmacie Flak, Paris, lot n°236346, pH 5,3), **une solution d’acide lactique** à 0,01 mol/L (préparation du Dr Gilles Chabrier, Bruyères, France, lot n°19051, pH 2,95), **une solution de bicarbonate de sodium** 1,4 % Lavoisier (bicarbonate de sodium 1,400 g pour 100 ml ; sodium 166,6 mmol/L ; bicarbonates 166,6 mmol/L ; osmolarité 333 mosm/L, pH 8). Les disques de résines commerciales sont quant à eux immergés uniquement dans de l’eau distillée. A 168 heures, les disques sont sortis de leur milieu d’immersion, rincés brièvement à l’eau, légèrement tamponnés avec du papier absorbant et agités 15 secondes dans l’air. Les disques sont alors immédiatement pesés : la **masse m_2** est déterminée. Les disques sont à nouveau soumis à dessiccation selon le même protocole que celui utilisé pour déterminer m_1 . Au bout de 35 jours, la **masse constante m_3** est relevée.

L’absorption d’eau est calculée pour chacun des disques en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ avec l’équation 2.11 :

$$\text{absorption} = \frac{m_2 - m_3}{v} \quad (2.11)$$

La solubilité de chaque disque est calculée en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ avec l’équation 2.12 :

$$\text{solubilité} = \frac{m_1 - m_3}{v} \quad (2.12)$$

Les résultats sont analysés statistiquement à l’aide de tests non paramétriques de Kruskal-Wallis suivis de tests t de comparaison multiple ajustés pas Bonferroni.

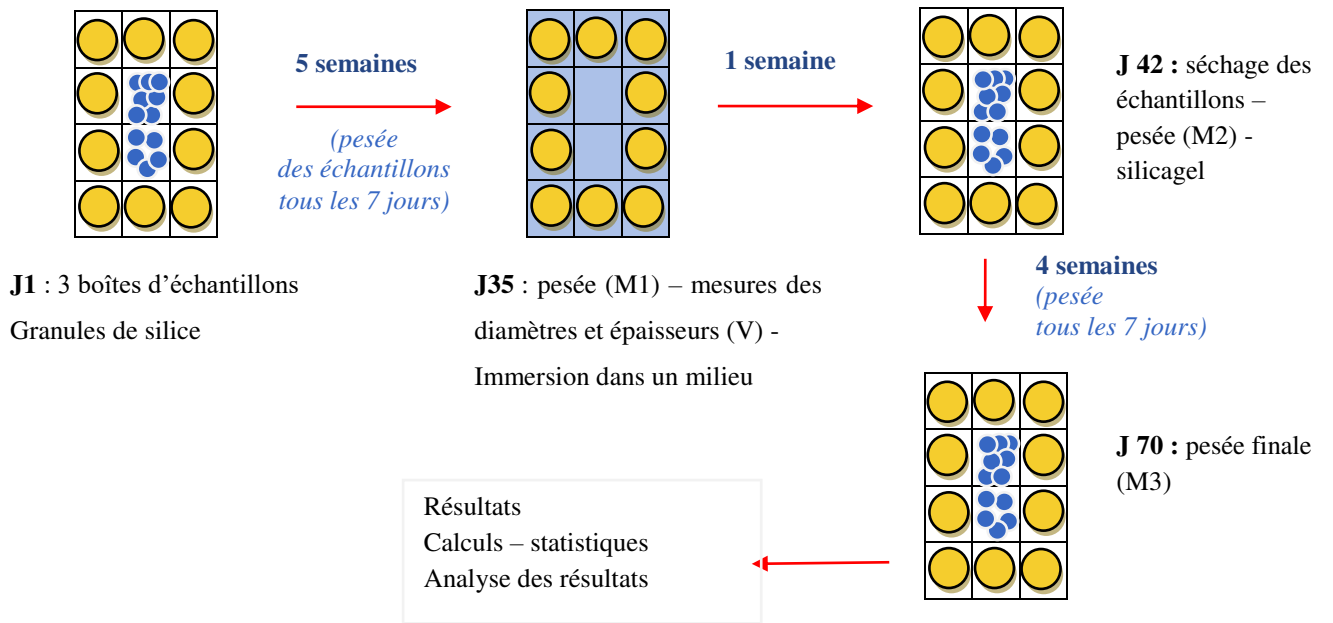


Figure 2.17 : représentation schématique du protocole de détermination de l'absorption / solubilité (cadre normatif ISO 4049)

3. RESULTATS

3. Résultats

3.1. Détermination du taux de charges des matériaux par calcination

Les résultats de la calcination réalisée pour déterminer le taux de charges des matériaux sont indiqués dans le tableau 3.1 pour les matériaux expérimentaux et dans le tableau 3.2 pour les matériaux commerciaux.

Tableau 3.1 : pourcentage de charges moyen (+/- écart-type) des résines expérimentales (n=3)

Nom	% massique de charges (données fabricant)	% moyen massique de charges (+/- écart-type)
EXPD	65 %	63,13 % (+/- 1,59 %)
EXPE	55 %	53,71 % (+/- 0,16 %)
EXPF	45 %	43,57 % (+/- 0,14 %)

Tableau 3.2 : pourcentage de charges moyen (+/- écart-type) des résines commerciales (n=3)

Nom	% massique de charges (données fabricant)	% moyen massique de charges (+/- écart-type)
GHF	83 %	78,60 % (+/- 0,02 %)
GRF	80 %	77,29 % (+/- 0,12 %)
XTE	65 %	58,89 % (+/- 0,18 %)
BUL	64,5 %	60,30 % (+/- 0,16 %)
CLI	5 à 10 %	26,51 % (+/- 0,82 %)

S'agissant des résines expérimentales, un taux de charges légèrement inférieur aux données du fabricant (environ 2 % massique) est retrouvé pour chacune des trois résines.

S'agissant des résines commerciales, les matériaux GHF, GRF, XTE et BUL montrent des valeurs inférieures aux données du fabricant (pourcentage massique moyen entre 3 et 7 % plus faible que les données du fabricant selon le matériau). Le matériau CLI, quant à lui, est le seul qui présente un taux de charges supérieur aux données du fabricant, avec un pourcentage massique moyen de 26,51 % alors que le fabricant annonce un taux de charges entre 5 et 10 %.

3.2. Mesure de la rhéologie

Les résultats des mesures de rhéologie pour chacun des matériaux testés sont présentés ci-après.

Résines composites expérimentales

La viscosité complexe en fonction de la fréquence des trois matériaux expérimentaux est présentée dans la figure 3.1 et le tableau 3.3.

Le module de conservation en fonction de la fréquence de ces trois mêmes matériaux est présenté dans la figure 3.2 et le tableau 3.4.

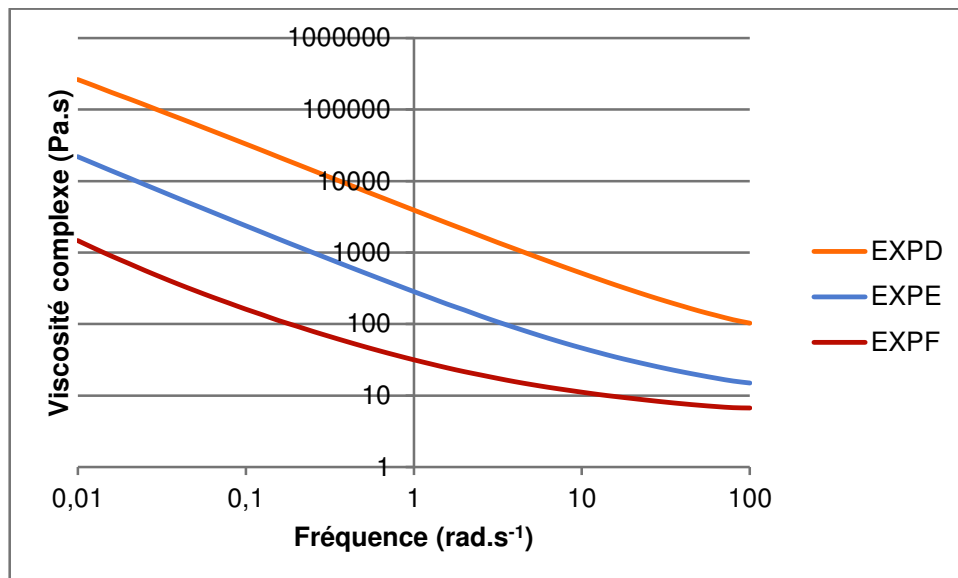


Figure 3.1 : évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des résines composites expérimentales

Tableau 3.3 : viscosité complexe en fonction de la fréquence des résines composites expérimentales

Viscosité complexe (Pa.s)			
Fréquence angulaire (rad.s ⁻¹)	EXPD	EXPE	EXPF
100	103	15	6,67
10	513	46,2	11,1
1	3920	284	31,5
0,1	32900	2360	161
0,01	262000	21800	1470

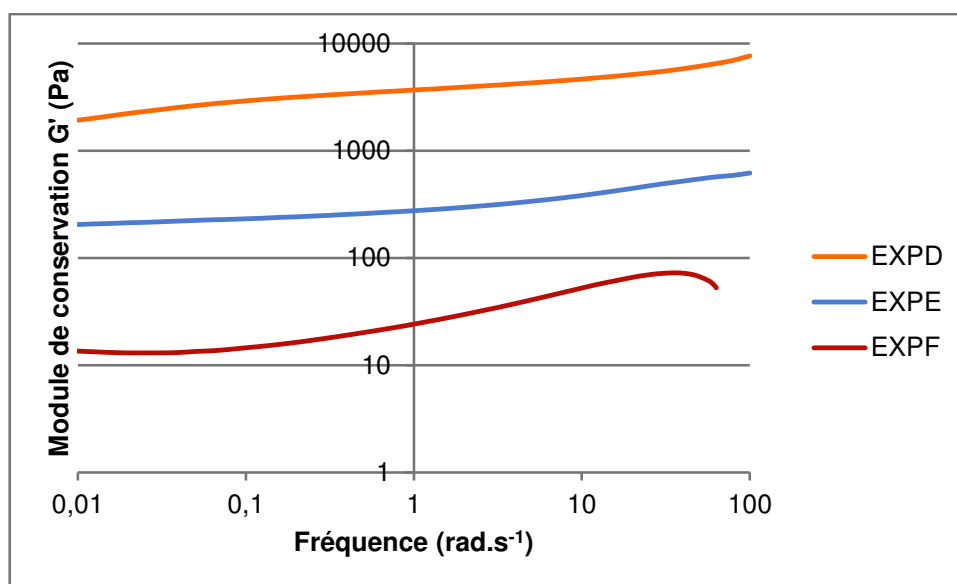


Figure 3.2 : évolution du module de conservation en fonction de la fréquence des résines composites expérimentales

Tableau 3.4 : module de conservation en fonction de la fréquence des résines composites expérimentales

Module de conservation G' (Pa)			
Fréquence angulaire (rad.s⁻¹)	EXPD	EXPE	EXPF
100	7670	620	0
10	4650	382	52,4
1	3680	275	24,1
0,1	2910	231	14,5
0,01	1920	204	13,5

La viscosité complexe des trois matériaux expérimentaux diminue alors que la fréquence augmente.

Quelle que soit la fréquence, le matériau EXPD présente une viscosité complexe supérieure à EXPE, lui-même ayant une viscosité complexe supérieure à EXPF.

Le module de conservation des trois matériaux expérimentaux augmente lorsque la fréquence augmente.

Quelle que soit la fréquence, le matériau EXPD présente un module de conservation supérieur à EXPE, lui-même ayant un module de conservation supérieure à EXPF.

Résines composites commerciales

La viscosité complexe en fonction de la fréquence des cinq matériaux commerciaux est présentée dans la figure 3.3 et le tableau 3.5.

Le module de conservation en fonction de la fréquence de ces cinq mêmes matériaux commerciaux est présenté dans la figure 3.4 et le tableau 3.6.

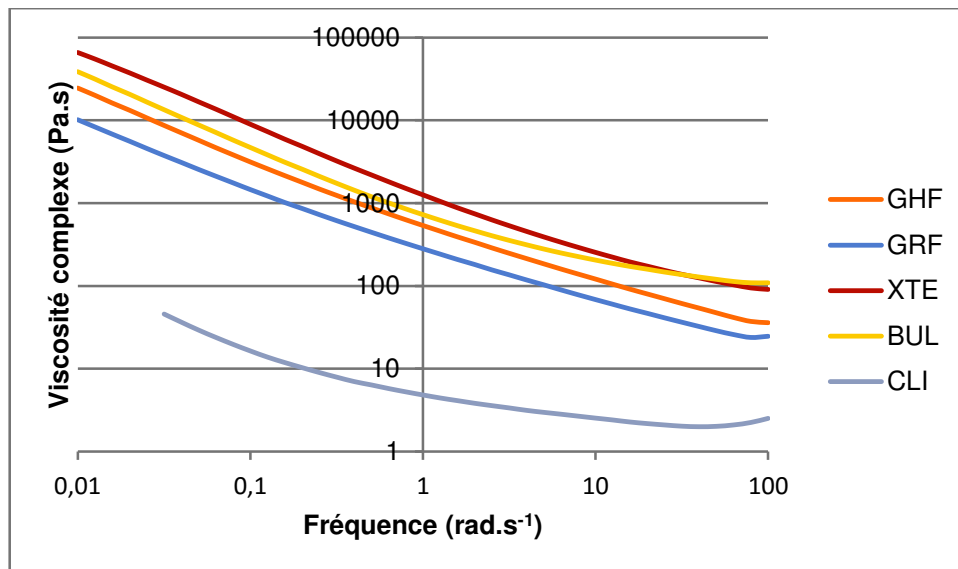


Figure 3.3 : évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des résines composites commerciales

Tableau 3.5 : viscosité complexe en fonction de la fréquence des résines composites commerciales

Viscosité complexe (Pa.s)					
Fréquence angulaire (rad.s ⁻¹)	GHF	GRF	XTE	BUL	CLI
100	36	24,6	90,7	109	2,52
10	121	68,3	254	205	2,54
1	537	281	1260	726	4,83
0,1	3140	1460	8990	4710	16,4
0,01	24500	10200	66200	38800	-

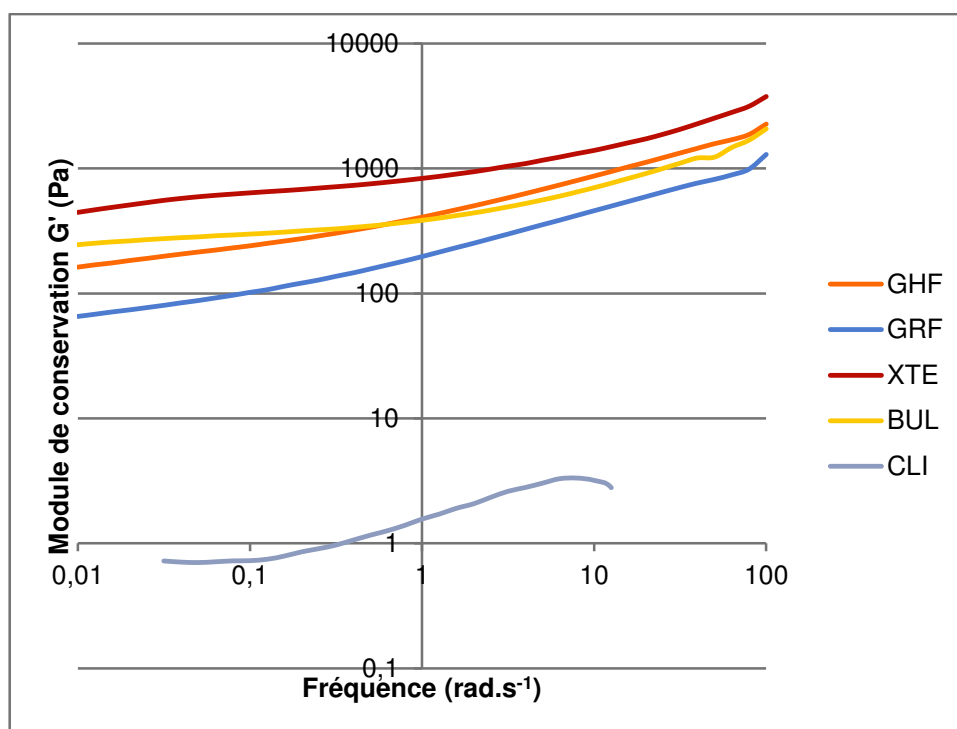


Figure 3.4 : évolution du module de conservation en fonction de la fréquence des résines composites commerciales

Tableau 3.6 : module de conservation en fonction de la fréquence des résines composites commerciales

Module de conservation G' (Pa)					
Fréquence angulaire (rad.s ⁻¹)	GHF	GRF	XTE	BUL	CLI
100	2270	1290	3750	2070	0
10	870	458	1390	700	3,18
1	407	197	830	384	1,56
0,1	240	102	636	298	0,726
0,01	162	65,5	444	245	-

La viscosité complexe des cinq matériaux commerciaux diminue alors que la fréquence augmente.

Quelle que soit la fréquence, le matériau CLI présente une viscosité complexe nettement inférieure à tous les autres matériaux.

GHF, GRF, XTE et BUL présentent entre eux une moins grande différence s'agissant de la valeur de la viscosité complexe. Quelle que soit la fréquence, GRF présente une viscosité complexe inférieure à GHF, BUL et XTE. De même, quelle que soit la fréquence, GHF présente une viscosité complexe supérieure à GRF et inférieure à XTE et BUL. S'agissant de XTE et BUL, aux basses et moyennes fréquences, XTE présente une viscosité complexe supérieure à BUL alors qu'aux hautes fréquences, XTE présente une viscosité complexe inférieure à BUL.

Le module de conservation des cinq matériaux commerciaux augmente lorsque la fréquence augmente. Quel que soit la fréquence, le matériau CLI présente un module de conservation nettement inférieur à tous les autres matériaux.

GHF, GRF, XTE et BUL présentent entre eux une moins grande différence s'agissant de la valeur du module de conservation. Quelle que soit la fréquence, GRF présente un module de conservation inférieur à GHF, BUL et XTE. De même, quelle que soit la fréquence, XTE présente un module de conservation supérieur à tous les autres matériaux. S'agissant de GHF et BUL, aux basses fréquences, BUL présente un module de conservation supérieur à GHF alors qu'aux moyennes et hautes fréquences, BUL présente un module de conservation inférieur à GHF.

3.3. Étude de la contraction de prise

Résines composites expérimentales

Les résultats de l'étude de la contraction de prise des résines composites expérimentales sont indiqués dans le tableau 3.7 ainsi que sur les figures 3.5 et 3.6.

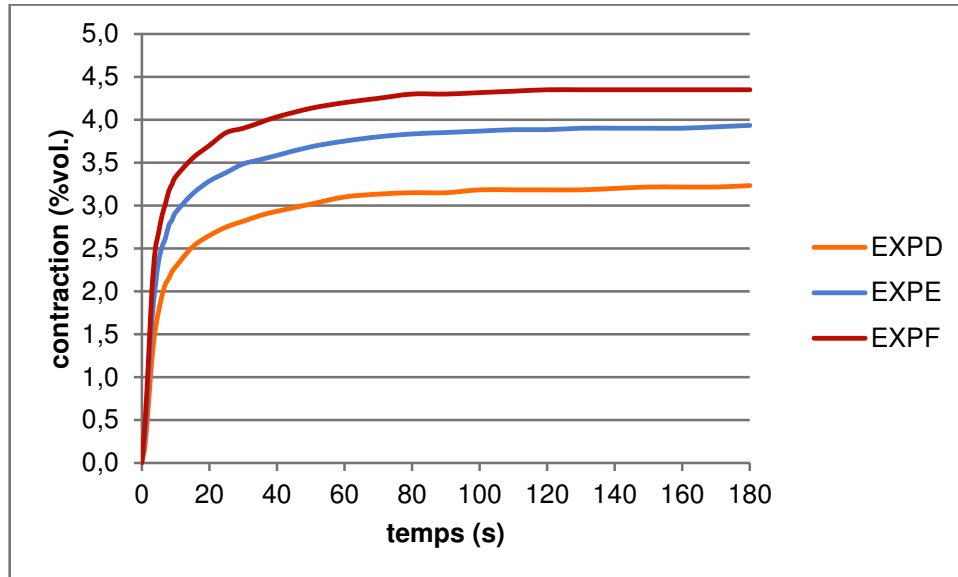


Figure 3.5 : courbes de contraction de prise moyenne des résines composites expérimentales

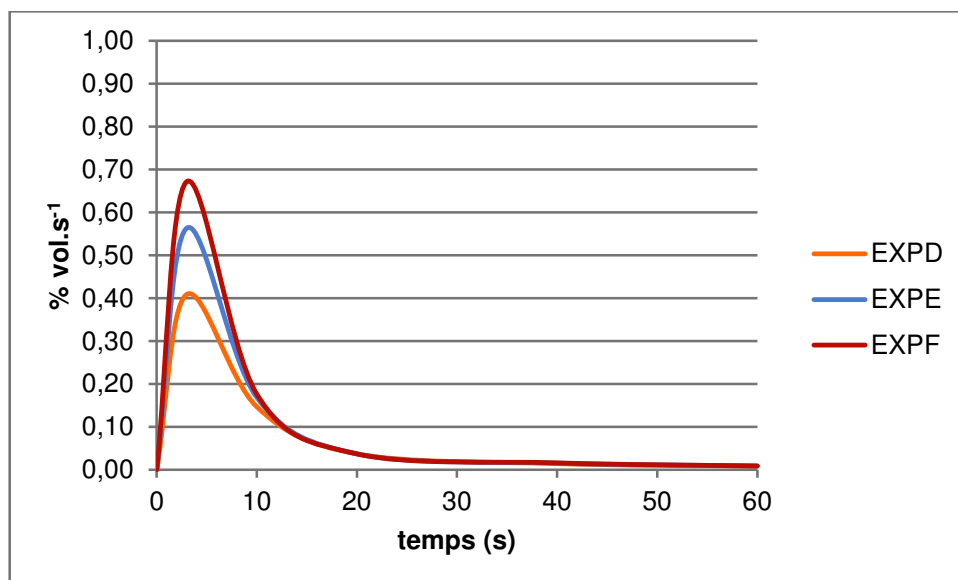


Figure 3.6 : courbes de la cinétique de contraction moyenne des résines composites expérimentales

Tableau 3.7 : contractions de polymérisation moyennes (+/- écart-type) des résines composites expérimentales enregistrées à 180 s (n=3)

Contractions de polymérisation moyennes (% vol.) (+/- écart-type) enregistrées à 180 s	
EXPD	3,23 (+/- 0,03) ^a
EXPE	3,93 (+/- 0,08) ^b
EXPF	4,35 (+/- 0,28) ^c
<i>Les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents</i>	

S'agissant de la contraction des matériaux expérimentaux, le test non paramétrique de Kruskal-Wallis ($p < 0,0001$) suivi de tests de comparaison multiple deux à deux ajustés par Bonferroni ($p < 0,05$) indique des résultats statistiquement différents. Le matériau EXPD se contracte significativement moins ($p < 0,05$) que le matériau EXPE qui se contracte lui-même significativement moins ($p < 0,05$) que le matériau EXPF.

Les figures 3.5 et 3.6 nous permettent de constater qu'à 60 s, on obtient quasiment le taux de contraction maximal pour chacun des trois matériaux. On note une augmentation rapide de la cinétique de contraction, avec une vitesse maximale atteinte à 3 s pour chacun des trois matériaux. Cette valeur maximale est de $0,41 \text{ \%}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le matériau EXPD, de $0,56 \text{ \%}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le matériau EXPE et de $0,67 \text{ \%}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le matériau EXPF.

Une fois cette valeur maximale atteinte, la cinétique de contraction de prise diminue progressivement pour être inférieure à $0,01 \text{ \%}\cdot\text{s}^{-1}$ à 60 s pour chacun des trois matériaux.

Résines composites commerciales

S'agissant des résines composites commerciales, les résultats de l'étude de la contraction de prise sont indiqués dans le tableau 3.8 ainsi que sur les figures 3.7 et 3.8.

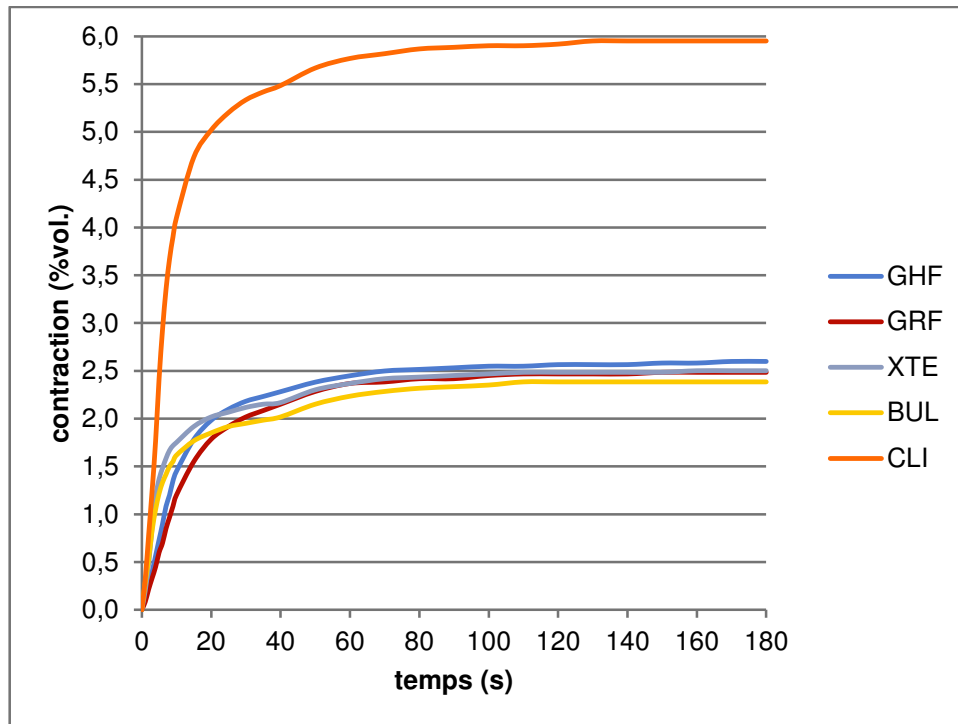


Figure 3.7 : courbes de la contraction de prise moyenne des résines composites commerciales

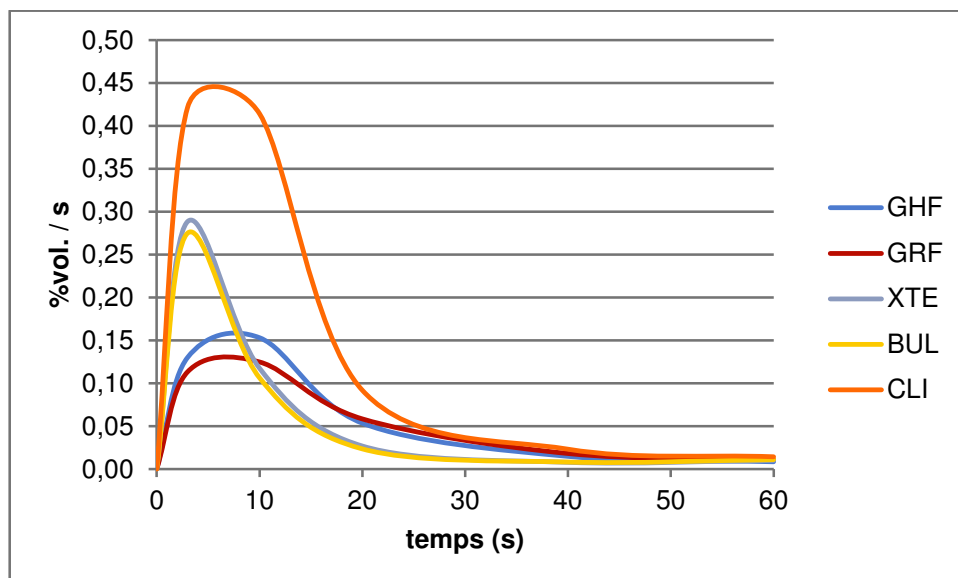


Figure 3.8 : courbes de la cinétique de contraction moyenne des résines composites commerciales

Tableau 3.8 : contractions de polymérisation moyennes (+/-écart-type) des résines composites commerciales enregistrées à 180 s (n=3)

(Les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents)

Contractions de polymérisation moyennes (% vol.) (écart-type) enregistrées à 180 s	
GHF	2,60 (+/-0,05) ^a
GRF	2,48 (+/-0,15) ^a
XTE	2,50 (+/-0,09) ^a
BUL	2,38 (+/-0,06) ^a
CLI	5,95 (+/-0,30) ^b

S'agissant de la contraction des matériaux expérimentaux, le test non paramétrique de Kruskal-Wallis ($p < 0,0001$) suivi de tests de comparaison multiple deux à deux ajustés par Bonferroni ($p < 0,05$) montre une différence significative uniquement pour CLI.

L'observation des résultats permet de distinguer trois groupes de matériaux :

Le premier groupe est constitué des matériaux BUL et XTE qui présentent un comportement semblable à celui observé pour les matériaux expérimentaux. La cinétique de prise augmente rapidement entre 0 et 3 s, pour atteindre une valeur proche $0,30 \text{ \%}\cdot\text{s}^{-1}$. A 10 s, la vitesse de contraction est divisée par 3. A 60 s, elle est quasi nulle.

Ensuite, on retrouve le matériau CLI dont la cinétique de contraction est initialement quasi identique à celle observée pour BUL et XTE. On obtient toutefois une cinétique de contraction maximale à 6 s de $0,45 \text{ \%}\cdot\text{s}^{-1}$, valeur 1,5 fois supérieure à celle obtenue pour BUL et XTE.

Enfin, les matériaux GHF et GRF ont tous deux un comportement similaire. La cinétique est moins importante au départ. On atteint une vitesse maximale à 8 s, qui est de l'ordre de $0,15 \text{ \%}\cdot\text{s}^{-1}$. A 20 s, la vitesse de contraction est encore nettement supérieure à celle des matériaux BUL et XTE.

Au-delà de 60 s, les cinq matériaux commerciaux ont une vitesse de contraction inférieure à $0,01 \text{ \%}\cdot\text{s}^{-1}$. La contraction moyenne pour chacun des matériaux est de l'ordre de 2,5 % après 100 s, à l'exception du matériau CLI dont la contraction moyenne est de l'ordre de 6 %.

3.4. Détermination de la dureté

Résines composites expérimentales

La figure 3.9 et le tableau 3.9 présentent les résultats des tests de dureté Vickers réalisés à J0, J7, J60, J120, J180, J360 et J730 sur les résines composites expérimentales conservées dans de l'eau distillée à 37°C.

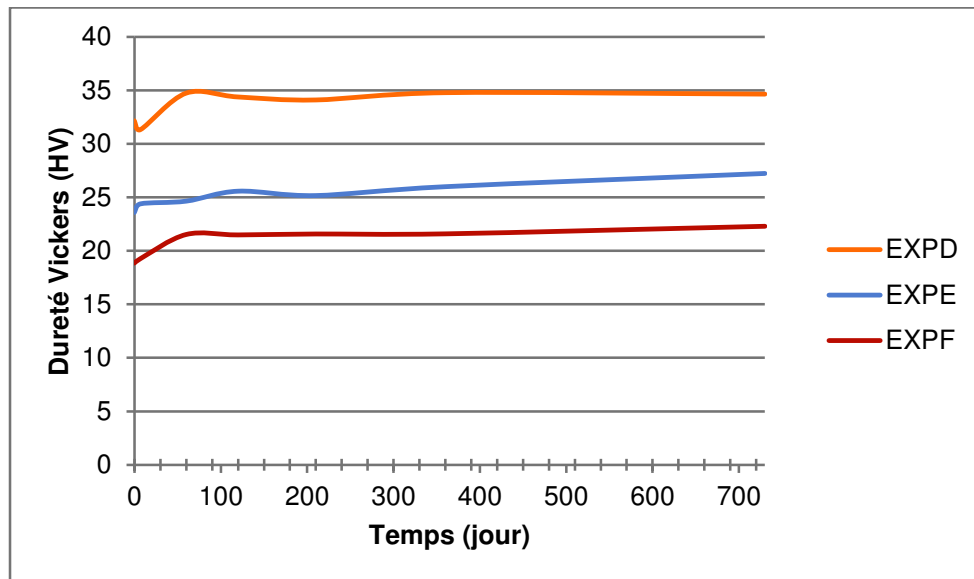


Figure 3.9 : évolution de la dureté Vickers en fonction du temps des résines composites expérimentales conservées dans de l'eau distillée à 37°C

Tableau 3.9 : valeurs de dureté Vickers moyenne (+/- écart-type) des résines composites expérimentales conservées dans de l'eau distillée à 37°C en fonction du temps (n=5)

Matériaux expérimentaux			
	EXPD	EXPE	EXPF
J0	32,17 ^a (+/- 1,34)	23,59 ^a (+/- 0,82)	18,86 ^a (+/- 0,57)
J7	31,35 ^a (+/- 0,80)	24,40 ^a (+/- 1,16)	19,27 ^a (+/- 0,38)
J60	34,76 ^b (+/- 0,61)	24,65 ^a (+/- 0,34)	21,53 ^b (+/- 0,35)
J120	34,40 ^b (+/- 0,70)	25,58 ^a (+/- 0,65)	21,49 ^b (+/- 0,51)
J180	34,12 ^b (+/- 0,75)	25,17 ^a (+/- 0,33)	21,57 ^b (+/- 0,51)
J360	34,80 ^b (+/- 1,03)	26,00 ^b (+/- 0,40)	21,59 ^b (+/- 0,27)
J720	34,67 ^b (+/- 0,43)	27,23 ^c (+/- 0,26)	22,29 ^c (+/- 0,27)
<i>Dans chaque colonne, les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents</i>			

S'agissant des matériaux expérimentaux, le test non paramétrique de Kruskal-Wallis ($p < 0,0001$) suivi de tests de comparaison multiple deux à deux ajustés par Bonferroni ($p < 0,05$) indique des résultats statistiquement différents quel que soit le temps d'immersion pour chacun des trois matériaux. Le matériau EXPD est significativement plus dur ($p < 0,05$) que le matériau EXPE qui est lui-même significativement plus dur ($p < 0,05$) que le matériau EXPF.

Les matériaux EXPD et EXPF présentent une dureté plus élevée à J60 qu'à J0 (respectivement + 8 % et + 14 %). Au-delà de J60, les valeurs de dureté restent relativement stables sur 720 jours.

A l'inverse, pour le matériau EXPE, dont la différence entre J0 et J60 est assez faible (+ 4,5 %), l'augmentation des valeurs de dureté se fait progressivement sur 720 jours.

Entre J60 et J720, on constate en effet les variations suivantes pour les valeurs de dureté : - 0,2 % pour EXPD, + 10,5 % pour EXPE, et + 3,5 % pour EXPF.

Les résultats des tests de dureté des résines composites expérimentales sans immersion dans l'eau sont présentés dans le tableau 3.10 et la figure 3.10.

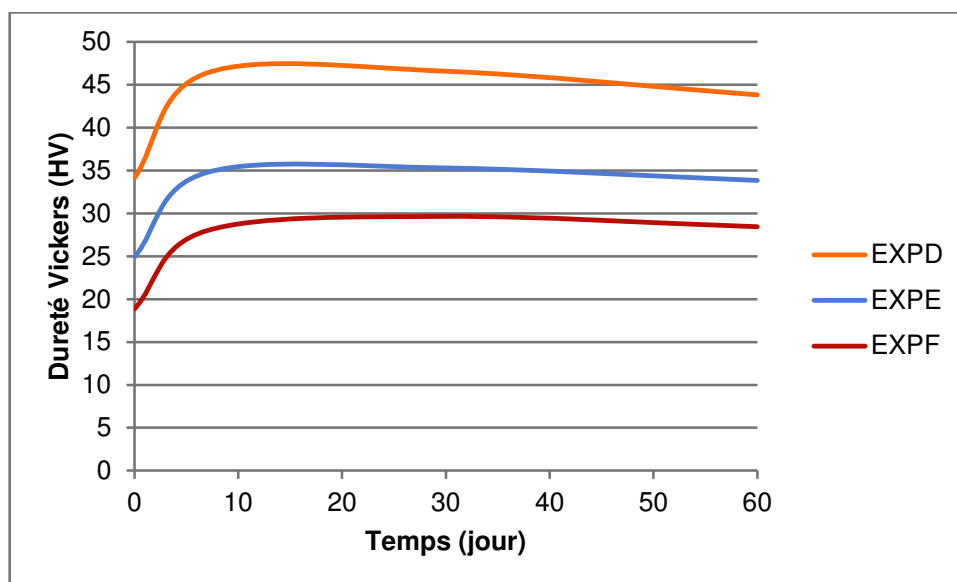


Figure 3.10 : évolution de la dureté Vickers en fonction du temps des résines composites expérimentales conservées en milieu sec à 37°C

Tableau 3.10 : valeurs de dureté Vickers moyenne (+/- écart-type) des résines composites expérimentales conservées en milieu sec à 37°C en fonction du temps (n=5)

Matériaux expérimentaux			
	EXPD	EXPE	EXPF
J0	34,12 (+/- 0,51)	24,88 (+/- 0,47)	18,84 (+/- 0,26)
J7	46,37 (+/- 1,66)	34,76 (+/- 0,77)	27,97 (+/- 0,33)
J30	46,57 (+/- 0,91)	35,28 (+/- 0,33)	29,62 (+/- 0,56)
J60	43,81 (+/- 1,26)	33,82 (+/- 0,60)	28,42 (+/- 0,55)

Le matériau EXPD présente une valeur de dureté plus élevée que le matériau EXPE, elle-même plus élevée que le matériau EXPF.

Pour les trois matériaux, les valeurs de dureté augmentent fortement entre J0 et J7 (+ 35,90 % pour EXPD, + 39,71 % pour EXPE et + 48,46 % pour EXPF). Entre J7 et J30, ces valeurs continuent d'augmenter mais très faiblement pour diminuer au delà de J30 jusqu'à J60 (entre J7 et J60, les modifications de valeurs de dureté sont de - 5,52 % pour EXPD, - 2,70 % pour EXPE et + 1,61 % pour EXPF).

Résines composites commerciales

La figure 3.11 et le tableau 3.11 présentent quant à eux les résultats des tests de dureté Vickers réalisés à J0, J7, J60, J120, J180, J360 et J720 sur les résines composites commerciales conservées dans de l'eau distillée à 37°C.

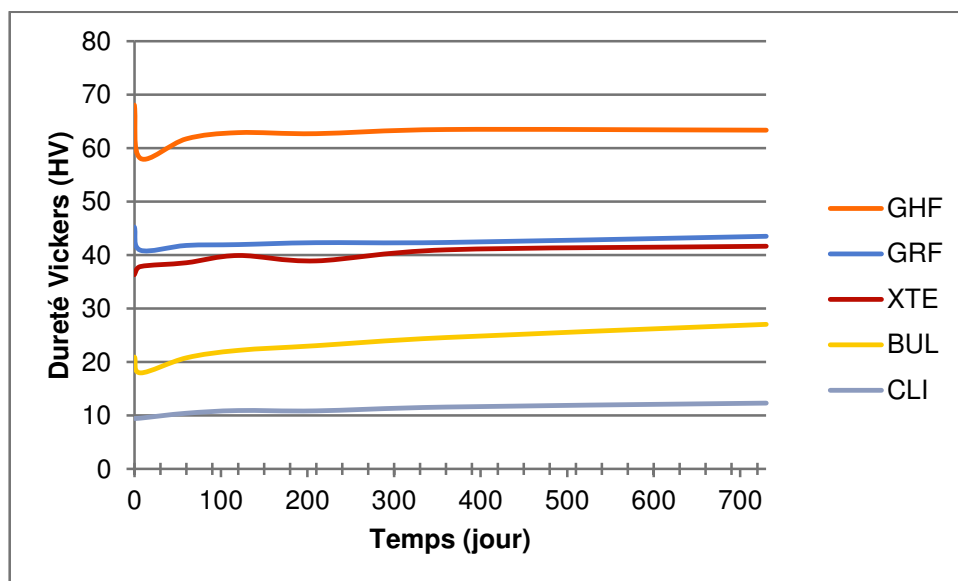


Figure 3.11 : évolution de la dureté Vickers en fonction du temps des résines composites commerciales conservées dans de l'eau distillée à 37°C

Tableau 3.11 : valeurs de dureté Vickers moyenne (+/- écart-type) des résines composites commerciales conservées dans de l'eau distillée à 37°C en fonction du temps

Matériaux commerciaux					
	GHF	GRF	XTE	BUL	CLI
J0	68,05 ^a (+/- 1,95)	45,24 ^a (+/- 2,29)	36,35 ^a (+/- 1,96)	20,93 ^a (+/- 0,58)	9,46 ^a (+/- 0,60)
J7	58,06 ^b (+/- 1,67)	40,93 ^b (+/- 1,44)	37,87 ^a (+/- 1,19)	17,96 ^a (+/- 1,40)	9,52 ^a (+/- 0,46)
J60	61,71 ^b (+/- 1,07)	41,81 ^b (+/- 1)	38,59 ^a (+/- 1,02)	20,79 ^a (+/- 0,46)	10,43 ^b (+/- 0,19)
J120	62,88 ^b (+/- 1,62)	41,97 ^b (+/- 1,26)	39,95 ^a (+/- 1,40)	22,18 ^a (+/- 0,88)	10,93 ^b (+/- 0,26)
J180	62,69 ^b (+/- 1,24)	42,33 ^b (+/- 1,08)	38,94 ^a (+/- 0,76)	23,06 ^a (+/- 0,63)	10,87 ^b (+/- 0,20)
J360	63,47 ^b (+/- 2,61)	42,37 ^b (+/- 1,04)	41,01 ^b (+/- 0,60)	24,59 ^a (+/- 0,49)	11,59 ^c (+/- 0,14)
J720	63,34 ^b (+/- 1,39)	43,52 ^b (+/- 1,30)	41,68 ^b (+/- 0,74)	27,05 ^b (+/- 0,54)	12,32 ^d (+/- 0,18)

Dans chaque colonne, les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents

S'agissant des matériaux commerciaux, le test non paramétrique de Kruskal-Wallis ($p < 0,0001$) suivi de tests de comparaison multiple deux à deux ajustés par Bonferroni ($p < 0,05$) indique des résultats statistiquement différents pour GRF et XTE uniquement à J7, J120, J360 et J720 ($p < 0,05$) alors que pour GHF, BUL et CLI, les résultats sont statistiquement différents ($p < 0,05$) quel que soit le temps d'immersion.

Les matériaux GHF, GRF et BUL voient une diminution de leur dureté entre J0 et J7 de respectivement 14,7 %, 9,5 % et 14,2 % puis les valeurs augmentent à J60. Pour les matériaux GHF et GRF, les valeurs restent ensuite relativement stables jusque J720 (+ 2,6 % entre J60 et J720 pour GHF et + 4,1 % entre J60 et J720 pour GRF) alors que les valeurs du matériau BUL continuent d'augmenter progressivement jusque J720 (+ 30,1 % entre J60 et J720).

Pour les matériaux XTE et CLI, les valeurs de dureté ne diminuent pas à J7. On constate pour les deux matériaux une augmentation de leurs valeurs sur 720 jours : + 14,7 % pour XTE et + 30,2 % pour CLI.

Les résultats des tests de dureté des résines composites commerciales sans immersion dans l'eau sont présentés dans le tableau 3.12 et la figure 3.12.

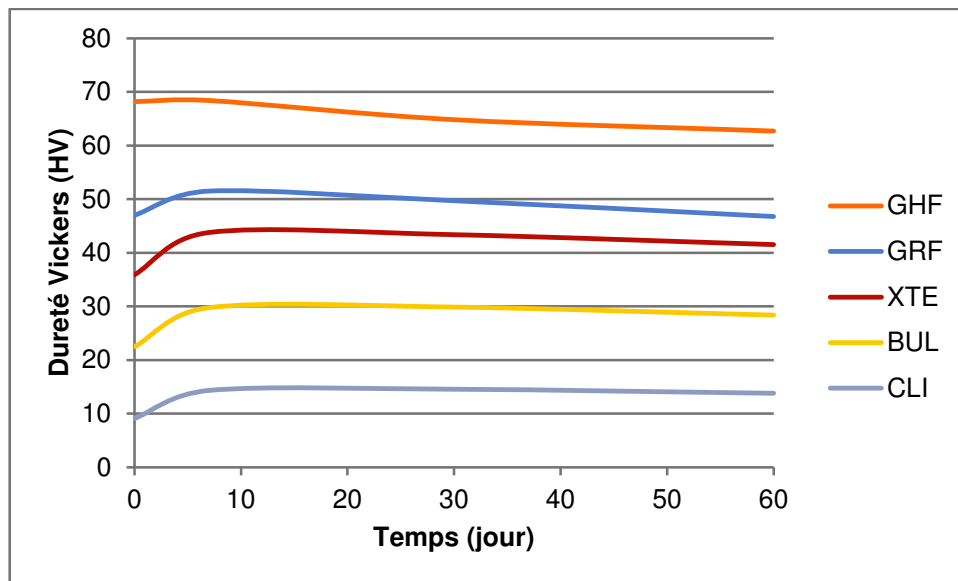


Figure 3.12 : évolution de la dureté Vickers en fonction du temps des résines composites commerciales conservées en milieu sec à 37°C

Tableau 3.12 : valeurs de dureté Vickers moyenne (+/- écart-type) des résines composites commerciales conservées en milieu sec à 37°C en fonction du temps

Matériaux commerciaux					
	GHF	GRF	XTE	BUL	CLI
J0	68,19 (+/- 3,40)	46,98 (+/- 2,84)	35,87 (+/- 0,86)	22,47 (+/- 0,69)	9,07 (+/- 0,53)
J7	68,41 (+/- 0,94)	51,50 (+/- 2,11)	43,80 (+/- 1,84)	29,74 (+/- 0,81)	14,32 (+/- 0,26)
J30	64,84 (+/- 2,32)	49,70 (+/- 2,53)	43,39 (+/- 1,51)	29,86 (+/- 0,59)	14,54 (+/- 0,57)
J60	62,72 (+/- 1,28)	46,74 (+/- 1,13)	41,53 (+/- 1,16)	28,36 (+/- 0,77)	13,79 (+/- 0,37)

Tout comme pour l'étude de la dureté après immersion dans de l'eau distillée, on retrouve, par ordre décroissant de dureté, les matériaux GHF, GRF, XTE, BUL et CLI.

Entre J0 et J7, les valeurs de dureté augmentent et elles augmentent d'autant plus que la valeur initiale de dureté est faible (+ 0,32 % pour GHF, + 9,62 % pour GRF, + 22,10 % pour XTE, + 32,35 % pour BUL et +57,89 % pour CLI).

Au delà de J7, les valeurs de dureté diminuent progressivement (- 8,32 % pour GHF, - 9,24 % pour GRF, -5,18 % pour XTE, - 4,64 % pour BUL et - 3,70 % pour CLI).

3.5. Etude du comportement en flexion des matériaux par analyse thermo-mécanique dynamique

Résines composites expérimentales

La figure 3.13 et le tableau 3.13 présentent les valeurs moyennes du module de conservation E' des résines composites expérimentales testées immédiatement après réalisation et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée.

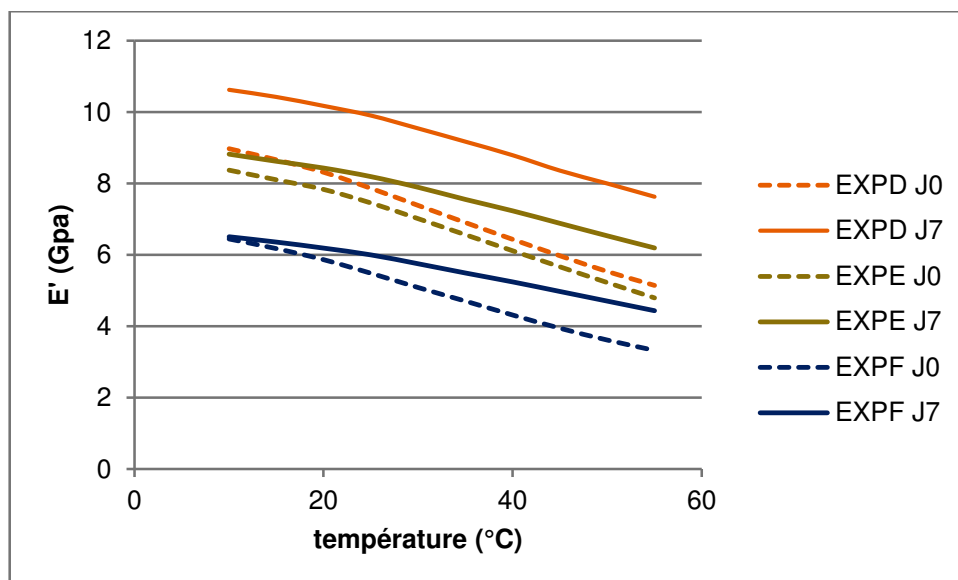


Figure 3.13 : évolution du module de conservation E' en fonction de la température pour les matériaux expérimentaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7)

Tableau 3.13 : valeurs moyennes (écart-type) du module de conservation E' en fonction de la température pour les matériaux expérimentaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7)

Module de conservation E' (GPa)											
Matériau		Température (°C)									
		10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
EXPD	J0	8,97 ^a (1,25)	8,66 ^a (1,20)	8,31 ^a (1,13)	7,86 ^a (1,06)	7,38 ^a (1,00)	6,90 ^a (0,94)	6,43 ^a (0,88)	5,97 ^a (0,83)	5,53 ^a (0,77)	5,14 ^a (0,71)
	J7	10,62 ^{a'} (1,47)	10,42 ^{a'} (1,48)	10,17 ^{a'} (1,49)	9,90 ^{a'} (1,47)	9,54 ^{a'} (1,45)	9,17 ^{a'} (1,39)	8,79 ^{a'} (1,37)	8,36 ^{a'} (1,40)	8,00 ^{a'} (1,28)	7,63 ^{a'} (1,19)
EXPE	J0	8,37 ^a (0,44)	8,10 ^a (0,43)	7,83 ^a (0,40)	7,45 ^a (0,37)	7,01 ^a (0,35)	6,56 ^a (0,33)	6,11 ^a (0,31)	5,66 ^a (0,28)	5,22 ^a (0,26)	4,79 ^a (0,24)
	J7	8,82 ^{a',b'} (0,91)	8,62 ^{a',b'} (0,88)	8,43 ^{a',b'} (0,87)	8,19 ^{a',b'} (0,83)	7,89 ^{a',b'} (0,79)	7,55 ^{a',b'} (0,76)	7,23 ^{a',b'} (0,72)	6,88 ^{a',b'} (0,70)	6,53 ^{a',b'} (0,67)	6,19 ^{a',b'} (0,61)
EXPF	J0	6,44 ^a (0,77)	6,17 ^a (0,78)	5,86 ^a (0,83)	5,48 ^a (0,86)	5,08 ^a (0,86)	4,70 ^a (0,85)	4,31 ^a (0,83)	3,94 ^a (0,68)	3,61 ^a (0,68)	3,32 ^a (0,56)
	J7	6,51 ^{b'} (0,68)	6,36 ^{b'} (0,67)	6,19 ^{b'} (0,65)	6,00 ^{b'} (0,63)	5,75 ^{b'} (0,61)	5,49 ^{b'} (0,58)	5,24 ^{b'} (0,56)	4,97 ^{b'} (0,54)	4,70 ^{b'} (0,51)	4,43 ^{b'} (0,49)

Dans chaque colonne, les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents

L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées indique un effet matériau ($p < 0,0001$) sur les valeurs de E' pour les échantillons testés après une semaine d'immersion. Elle indique également un effet température ($p < 0,0001$) sur les valeurs de E' et ce pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion. L'interaction matériau * température est significative ($p < 0,0001$) pour les échantillons testés après une semaine d'immersion, ce qui indique un effet de la température sur les valeurs de E' pour chacun des matériaux de cette série d'échantillons.

Les tests de comparaison multiples ajustés par Bonferroni ne montrent pas de différence significative entre les valeurs de E' pour les échantillons testés immédiatement après réalisation. Pour les échantillons testés après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée, seuls les matériaux EXPD et EXPF présentent des résultats statistiquement différents.

On retrouve toutefois, quelle que soit la température, des valeurs de E' pour le matériau EXPD supérieures à celles obtenues pour le matériau EXPE, elles-mêmes

supérieures à celles obtenues pour le matériau EXPF et ce pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion.

Quel que soit le matériau, les valeurs de E' diminuent lorsque la température augmente pour les deux séries d'échantillons.

Pour chacun des trois matériaux, les valeurs de E' des échantillons testés après une semaine d'immersion sont supérieures aux valeurs de E' des échantillons testés immédiatement après élaboration. Pour le matériau EXPD, l'écart de valeur entre les deux séries d'échantillons est, dès 10 °C, assez importante (+ 18,40 %) et continue d'augmenter progressivement jusqu'à 55 °C (+ 48,44 %) alors que pour les matériaux EXPE et EXPF, l'écart entre les valeurs des deux séries d'échantillons est très faible au départ (+ 5,38 % pour EXPE et + 1,1 % pour EXPF) et cet écart augmente progressivement avec la température (à 55 °C, + 29,23 % pour EXPE et + 33,43 % pour EXPF).

A 35 °C, on constate une augmentation de 32,90 % pour le matériau EXPD, 15,10 % pour le matériau EXPE, et 16,81 % pour le matériau EXPF entre les valeurs de E' des échantillons testés immédiatement après réalisation et celles des échantillons testés après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée.

La figure 3.14 et le tableau 3.14 présentent les valeurs moyennes du facteur de perte $\tan \delta$ des résines composites expérimentales testées immédiatement après réalisation et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée.

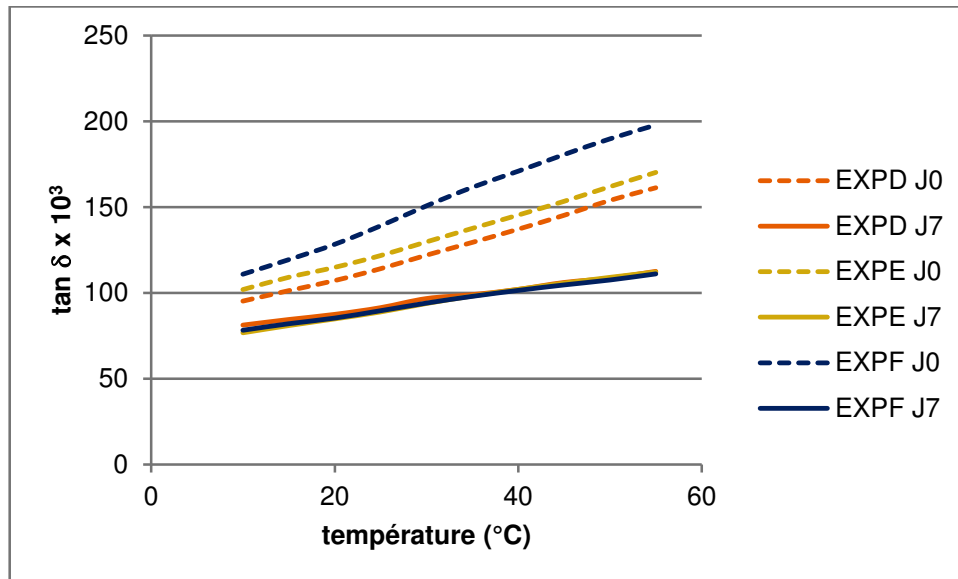


Figure 3.14 : évolution du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température pour les matériaux expérimentaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7)

Tableau 3.14 : valeurs moyennes (écart-type) du facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température pour les matériaux expérimentaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7)

		Facteur de perte $\tan \delta$ ($\times 10^3$)									
Matériau		Température (°C)									
		10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
EXPD	J0	95,25 ^a (13,96)	101,36 ^a (14,45)	107,22 ^a (15,49)	114,16 ^a (16,96)	122,06 ^a (17,55)	129,51 ^a (18,57)	137,23 ^a (20,36)	145,33 ^a (21,14)	154,05 ^a (21,69)	161,41 ^a (20,53)
	J7	81,34 ^{a'} (7,67)	84,61 ^{a'} (9,05)	87,59 ^{a'} (9,32)	91,52 ^{a'} (9,22)	96,83 ^{a'} (9,93)	99,10 ^{a'} (8,45)	102,17 ^{a'} (7,94)	106,20 ^{a'} (7,45)	108,73 ^{a'} (5,99)	112,71 ^{a'} (4,46)
EXPE	J0	101,97 ^a (4,88)	109,14 ^a (5,60)	114,93 ^a (6,13)	121,81 ^a (6,50)	129,81 ^a (7,07)	137,66 ^a (7,95)	145,45 ^a (9,05)	153,47 ^a (9,70)	162,01 ^a (10,21)	170,34 ^a (10,71)
	J7	76,82 ^{a'} (4,73)	81,04 ^{a'} (4,90)	84,93 ^{a'} (4,96)	88,99 ^{a'} (5,61)	93,93 ^{a'} (5,69)	98,28 ^{a'} (5,80)	102,17 ^{a'} (5,40)	105,79 ^{a'} (6,04)	109,20 ^{a'} (6,27)	112,35 ^{a'} (6,02)
EXPF	J0	111,06 ^a (14,00)	119,54 ^a (15,24)	128,45 ^a (18,00)	139,19 ^a (20,97)	150,80 ^a (22,56)	161,61 ^a (24,21)	170,98 ^a (25,17)	180,65 ^a (24,78)	189,80 ^a (23,55)	197,85 ^a (20,70)
	J7	78,25 ^{a'} (1,72)	82,05 ^{a'} (1,57)	85,34 ^{a'} (2,04)	89,64 ^{a'} (2,32)	94,09 ^{a'} (2,76)	98,04 ^{a'} (3,10)	101,51 ^{a'} (3,65)	104,71 ^{a'} (3,64)	107,59 ^{a'} (3,64)	111,16 ^{a'} (4,40)
<i>Dans chaque colonne, les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents</i>											

L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées n'indique pas d'effet matériau ($p < 0,0001$) sur les valeurs de $\tan \delta$ pour les échantillons testés immédiatement et ceux testés après une semaine d'immersion. Elle indique par contre un effet température ($p < 0,0001$) sur les valeurs de $\tan \delta$ et ce pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion. L'interaction matériau * température est significative ($p < 0,0001$) pour les échantillons testés immédiatement, ce qui indique un effet de la température sur les valeurs de $\tan \delta$ pour chacun des matériaux de cette série d'échantillons.

Les tests de comparaison multiples ajustés par Bonferroni ne montrent pas de différence significative entre les valeurs de $\tan \delta$ et ce pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion.

Pour les échantillons testés immédiatement après réalisation, on constate toutefois, quel que soit la température, des valeurs de $\tan \delta$ pour le matériau EXPD inférieures à celles retrouvées pour le matériau EXPE, elles-mêmes inférieures à celles retrouvées pour le matériau EXPF. Cette différence n'est pas constatée pour les échantillons testés après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée. En effet, pour les trois matériaux, les valeurs de $\tan \delta$ sont très proches.

Quel que soit le matériau et quelle que soit la température, les valeurs de $\tan \delta$ diminuent après une semaine d'immersion dans l'eau distillée. A 10 °C, on constate en effet entre les deux séries d'échantillons, une diminution de 14,60 % pour EXPD, de 24,66 % pour EXPE et de 29,54 % pour EXPF. Cette diminution des valeurs de $\tan \delta$ s'accroît lorsque la température augmente. Ainsi à 55 °C, on constate entre les deux séries d'échantillons une diminution des valeurs de $\tan \delta$ de 30,17 % pour EXPD, de 34,04 % pour EXPE et de 43,82 % pour EXPF.

A 35 °C, on note une diminution des valeurs de $\tan \delta$ entre les deux séries d'échantillons de 23,48 % pour EXPD, 28,61 % pour EXPE et 39,34 % pour EXPF.

Quel que soit le matériau, les valeurs de $\tan \delta$ augmentent lorsque la température augmente et ce pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion.

La figure 3.15 et le tableau 3.15 présentent les valeurs moyennes du module de perte E'' des résines composites expérimentales testées immédiatement après réalisation et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée.

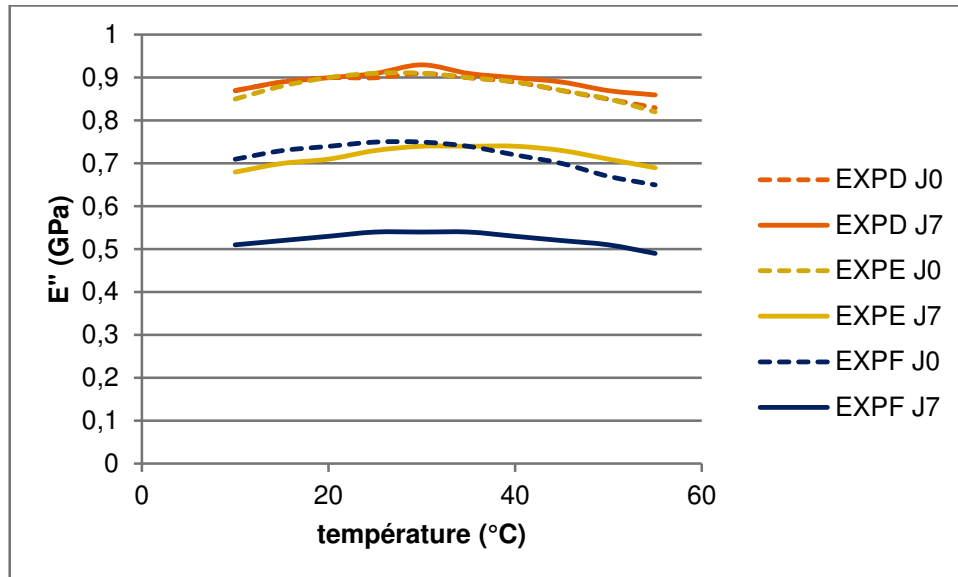


Figure 3.15 : évolution du module de perte E'' en fonction de la température pour les matériaux expérimentaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7)

Tableau 3.15 : valeurs moyennes (écart-type) du module de perte E'' en fonction de la température pour les matériaux expérimentaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7)

Matériau		Module de perte E'' (GPa)									
		Température (°C)									
		10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
EXPD	J0	0,87 ^a (0,24)	0,89 ^a (0,24)	0,90 ^a (0,23)	0,90 ^a (0,23)	0,91 ^a (0,21)	0,90 ^a (0,20)	0,89 ^a (0,19)	0,87 ^a (0,18)	0,85 ^a (0,17)	0,83 ^a (0,16)
	J7	0,87 ^{a'} (0,19)	0,89 ^{a'} (0,20)	0,90 ^{a'} (0,21)	0,91 ^{a'} (0,20)	0,93 ^{a'} (0,19)	0,91 ^{a'} (0,20)	0,90 ^{a'} (0,19)	0,89 ^{a'} (0,18)	0,87 ^{a'} (0,18)	0,86 ^{a'} (0,16)
EXPE	J0	0,85 ^a (0,07)	0,88 ^a (0,07)	0,90 ^a (0,08)	0,91 ^a (0,07)	0,91 ^a (0,08)	0,90 ^a (0,08)	0,89 ^a (0,08)	0,87 ^a (0,08)	0,85 ^a (0,08)	0,82 ^a (0,08)
	J7	0,68 ^{a'} (0,06)	0,70 ^{a'} (0,07)	0,71 ^{a'} (0,07)	0,73 ^{a'} (0,07)	0,74 ^{a'} (0,07)	0,74 ^{a'} (0,07)	0,74 ^{a'} (0,07)	0,73 ^{a'} (0,07)	0,71 ^{a'} (0,07)	0,69 ^{a'} (0,07)
EXPF	J0	0,71 ^a (0,06)	0,73 ^a (0,06)	0,74 ^a (0,06)	0,75 ^a (0,06)	0,75 ^a (0,07)	0,74 ^a (0,07)	0,72 ^a (0,08)	0,70 ^a (0,08)	0,67 ^a (0,08)	0,65 ^a (0,07)
	J7	0,51 ^{a'} (0,05)	0,52 ^{a'} (0,05)	0,53 ^{a'} (0,05)	0,54 ^{a'} (0,05)	0,54 ^{a'} (0,05)	0,54 ^{a'} (0,06)	0,53 ^{a'} (0,06)	0,52 ^{a'} (0,06)	0,51 ^{a'} (0,06)	0,49 ^{a'} (0,07)

Dans chaque colonne, les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents

L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées n'indique pas d'effet matériau ($p < 0,0001$) ni d'effet température ($p < 0,0001$) sur les valeurs de E'' et ce pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion.

Les tests de comparaison multiples ajustés par Bonferroni ne montrent pas de différence significative entre les valeurs de E'' et ce pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion.

Pour les échantillons testés immédiatement après réalisation, on constate toutefois quelle que soit la température, que les valeurs de E'' pour les matériaux EXPD et EXPE sont très proches, et que ces valeurs sont supérieures à celles retrouvées pour le matériau EXPF.

Pour les échantillons testés après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée, quelle que soit la température, on retrouve des valeurs de E'' pour le matériau EXPD supérieures aux valeurs retrouvées pour le matériau EXPE, elles-mêmes supérieures aux valeurs retrouvées pour le matériau EXPF.

Après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée, les valeurs de E'' pour le matériau EXPD restent relativement stables quel que soit la température (aucune variation à 10 °C et + 3,61 % à 55 °C). Pour les matériaux EXPE et EXPF, les valeurs de E'' diminuent entre J0 et J7 (à 10 °C, - 20 % pour EXPE et - 28,17 % pour EXPF et à 55 °C, - 15,85 % pour EXPE et -24,62 % pour EXPF).

A 35 °C, on note une légère augmentation de la valeur de E'' entre les deux séries d'échantillons pour EXPD (+ 1,11 %) alors que les valeurs diminuent pour EXPE (- 17,78 %) et EXPF (- 27,03 %).

Résines composites commerciales

S'agissant des résultats des résines composites commerciales, la figure 3.16 et le tableau 3.16 présentent les valeurs moyennes du module de conservation E' des échantillons testés immédiatement après réalisation et de ceux testés après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée.

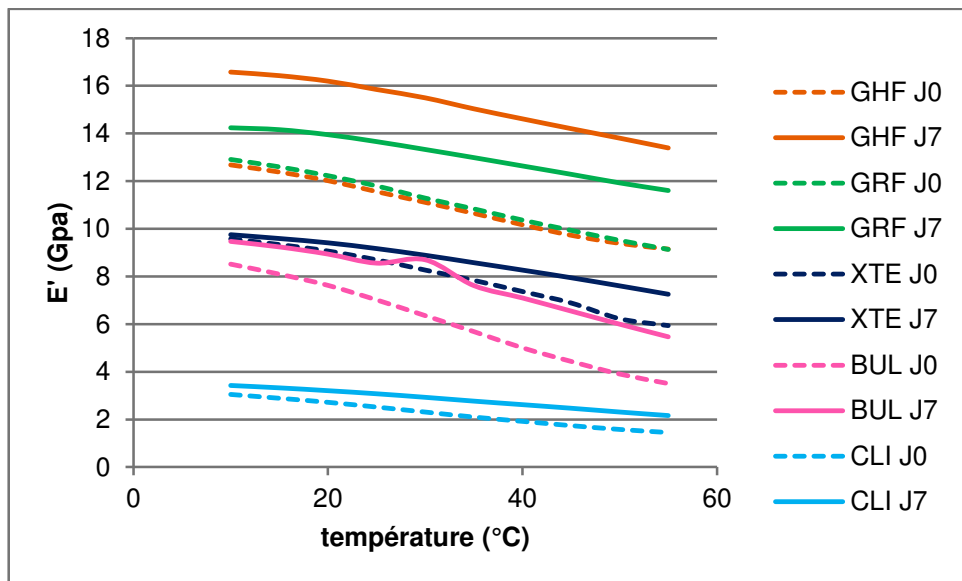


Figure 3.16 : évolution du module de conservation E' en fonction de la température pour les matériaux commerciaux testés après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7)

Tableau 3.16 : valeurs moyennes (écart-type) du module de conservation E' en fonction de la température pour les échantillons des matériaux commerciaux testés après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7)

Module de conservation E' (GPa)											
Matériau		Température (°C)									
		10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
GHF	J0	12,68 ^c (0,98)	12,38 ^c (1,05)	12,02 ^c (1,13)	11,56 ^c (1,17)	11,11 ^c (1,18)	10,65 ^c (1,17)	10,17 ^c (1,15)	9,73 ^c (1,07)	9,39 ^c (0,98)	9,15 ^c (0,82)
	J7	16,57 ^{c'} (0,56)	16,42 ^{c'} (0,51)	16,19 ^{c'} (0,37)	15,84 ^{c'} (0,32)	15,49 ^{c'} (0,36)	15,03 ^{c'} (0,48)	14,61 ^{c'} (0,39)	14,20 ^{c'} (0,36)	13,80 ^{c'} (0,31)	13,39 ^{c'} (0,30)
GRF	J0	12,91 ^c (1,27)	12,60 ^c (1,28)	12,23 ^c (1,25)	11,80 ^c (1,21)	11,29 ^c (1,21)	10,84 ^c (1,19)	10,37 ^c (1,15)	9,94 ^c (1,08)	9,52 ^c (1,02)	9,14 ^c (0,93)
	J7	14,24 ^{c'} (1,30)	14,16 ^{c'} (1,23)	13,95 ^{c'} (1,15)	13,66 ^{c'} (1,08)	13,33 ^{c'} (1,05)	12,99 ^{c'} (0,99)	12,64 ^{c'} (0,94)	12,29 ^{c'} (0,88)	11,93 ^{c'} (0,75)	11,61 ^{c'} (0,62)
XTE	J0	9,58 ^a (0,99)	9,34 ^a (0,96)	9,07 ^a (0,97)	8,70 ^a (0,96)	8,27 ^a (0,91)	7,84 ^a (0,88)	7,37 ^a (0,83)	6,89 ^a (0,79)	6,23 ^a (0,86)	5,94 ^a (0,68)
	J7	9,75 ^{a'} (0,88)	9,59 ^{a'} (0,86)	9,41 ^{a'} (0,86)	9,17 ^{a'} (0,86)	8,89 ^{a'} (0,85)	8,58 ^{a'} (0,84)	8,27 ^{a'} (0,82)	7,95 ^{a'} (0,81)	7,61 ^{a'} (0,79)	7,26 ^{a'} (0,78)
BUL	J0	8,52 ^a (0,96)	8,10 ^a (1,07)	7,63 ^a (1,22)	7,02 ^a (1,31)	6,36 ^a (1,39)	5,69 ^a (1,40)	5,01 ^a (1,33)	4,44 ^a (1,15)	3,91 ^a (0,90)	3,51 ^a (0,61)
	J7	9,47 ^{a'} (0,77)	9,24 ^{a'} (0,74)	8,94 ^{a'} (0,79)	8,56 ^{a'} (0,78)	8,70 ^{a'} (0,74)	7,62 ^{a'} (0,71)	7,10 ^{a'} (0,65)	6,55 ^{a'} (0,59)	6,00 ^{a'} (0,59)	5,47 ^{a'} (0,53)
CLI	J0	3,05 ^b (0,35)	2,89 ^b (0,37)	2,72 ^b (0,40)	2,52 ^b (0,43)	2,31 ^b (0,43)	2,10 ^b (0,42)	1,92 ^b (0,40)	1,74 ^b (0,36)	1,58 ^b (0,31)	1,45 ^b (0,26)
	J7	3,43 ^{b'} (0,24)	3,33 ^{b'} (0,24)	3,21 ^{b'} (0,25)	3,08 ^{b'} (0,26)	2,93 ^{b'} (0,26)	2,77 ^{b'} (0,25)	2,62 ^{b'} (0,25)	2,47 ^{b'} (0,24)	2,31 ^{b'} (0,23)	2,16 ^{b'} (0,21)

Dans chaque colonne, les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents

L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées indique un effet matériau ($p < 0,0001$) et un effet température ($p < 0,0001$) statistiquement significatifs sur les valeurs de E' et ce pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion. L'interaction matériau - température est significative ($p < 0,0001$), ce qui indique un effet de la température sur les valeurs de E' pour chacun des matériaux, et ce, pour les deux séries d'échantillons.

Les tests de comparaison multiples ajustés par Bonferroni indiquent, quelle que soit la température, pour les deux séries d'échantillons, des valeurs de E' supérieures mais sans différence significative entre elles pour les matériaux GHF et GRF par rapport à tous les autres matériaux et des valeurs de E' inférieures pour CLI par rapport à tous les autres matériaux. Les valeurs de E' ne présentent pas une différence significative pour XTE et BUL que ce soit pour les échantillons testés immédiatement ou pour les échantillons testés après une semaine d'immersion.

Pour tous les matériaux et quel que soit la température, on note des valeurs de E' supérieures pour les échantillons testés après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée par rapport aux échantillons testés immédiatement après réalisation.

Toutefois, les différences sont plus ou moins marquées selon le matériau. Pour les matériaux GRF et GHF, dont les valeurs de E' sont très proches immédiatement après réalisation, l'écart de valeurs de E' entre les deux séries est beaucoup plus marqué pour le matériau GHF que le matériau GRF (à 10 °C, + 30,68 % pour GHF contre + 10,30 % pour GRF et à 55 °C, + 46,34 % pour GHF contre + 27,02 % pour GRF). Pour le matériau XTE, on observe entre les deux séries une augmentation des valeurs de E' de 1,77 % à 10 °C et de 22,22 % à 55 °C. Pour le matériau BUL, cette augmentation est de 11,15 % à 10 °C et de 55,84 % à 55 °C. Enfin pour le matériau CLI, elle est de 12,46 % à 10 °C et de 48,97 % à 55 °C.

A 35 °C, on observe une différence de + 41,13 % pour GHF, de + 19,84 % pour GRF, de + 9,44 % pour XTE, de + 33,92 % pour BUL et enfin de + 24,19 % pour CLI.

Quel que soit le matériau, les valeurs de E' diminuent lorsque la température augmente pour les deux séries d'échantillons.

La figure 3.17 et le tableau 3.17 présentent les valeurs moyennes du facteur de perte $\tan \delta$ des résines composites commerciales testées immédiatement après réalisation et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée.

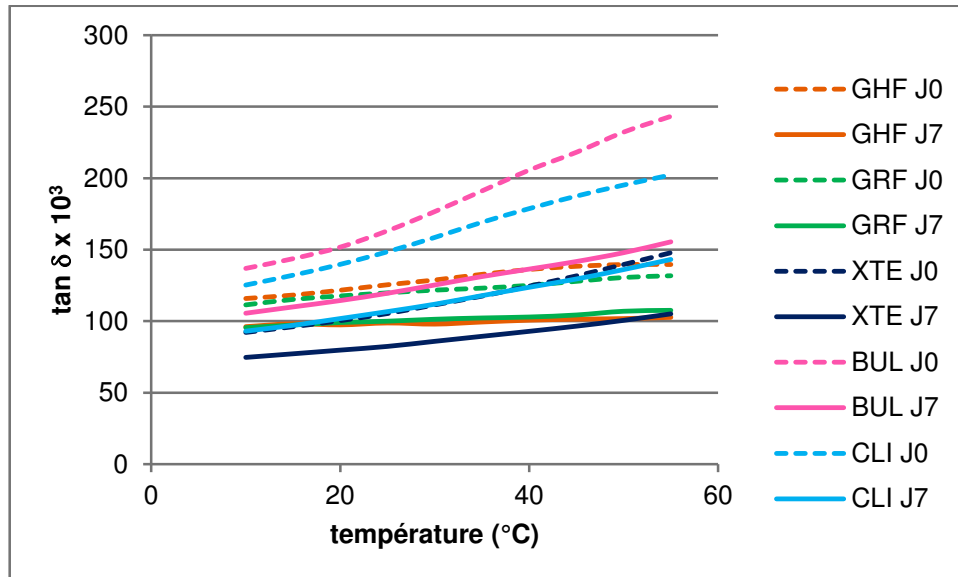


Figure 3.17 : évolution du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température (°C) pour les matériaux commerciaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7)

Tableau 3.17 : valeurs moyennes (écart-type) du facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) pour les échantillons des matériaux commerciaux testés immédiatement après réalisation et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7)

Facteur de perte $\tan \delta$ ($\times 10^3$)											
Matériau		Température ($^{\circ}\text{C}$)									
		10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
GHF	J0	115,79 ^b (13,08)	118,19 ^b (13,81)	121,60 ^b (16,42)	125,44 ^b (18,76)	128,77 ^b (20,87)	132,74 ^b (22,53)	136,15 ^b (23,60)	138,39 ^b (21,76)	139,62 ^b (19,47)	139,64 ^b (16,29)
	J7	96,14 ^{a',b'} (5,76)	98,16 ^{a',b'} (6,50)	97,40 ^{a',b'} (9,05)	98,74 ^{a',b'} (9,33)	97,93 ^{a',b'} (7,56)	99,40 ^{a',b'} (5,59)	100,67 ^{a',b'} (7,71)	101,38 ^{a',b'} (8,46)	101,79 ^{a',b'} (8,45)	102,64 ^{a',b'} (8,75)
GRF	J0	111,37 ^b (5,21)	115,21 ^b (6,94)	117,65 ^b (6,47)	119,86 ^b (7,07)	121,77 ^b (7,25)	123,15 ^b (7,13)	125,14 ^b (6,84)	127,96 ^b (7,32)	130,66 ^b (7,86)	131,87 ^b (7,21)
	J7	95,56 ^{a',b'} (13,05)	97,31 ^{a',b'} (9,49)	99,10 ^{a',b'} (9,38)	100,00 ^{a',b'} (9,53)	101,36 ^{a',b'} (10,01)	102,25 ^{a',b'} (9,53)	102,91 ^{a',b'} (8,66)	104,30 ^{a',b'} (8,80)	106,89 ^{a',b'} (9,45)	107,52 ^{a',b'} (7,43)
XTE	J0	92,03 ^b (8,32)	96,03 ^b (8,49)	100,29 ^b (7,90)	105,25 ^b (7,87)	111,32 ^b (7,49)	117,42 ^b (7,20)	124,40 ^b (7,04)	131,61 ^b (7,02)	139,56 ^b (6,54)	147,82 ^b (6,47)
	J7	74,62 ^{b'} (5,81)	77,13 ^{b'} (5,56)	79,72 ^{b'} (5,65)	82,30 ^{b'} (5,51)	85,84 ^{b'} (5,35)	89,35 ^{b'} (5,07)	92,84 ^{b'} (4,94)	96,47 ^{b'} (5,14)	100,5 ^{b'} (5,14)	105,06 ^{b'} (5,18)
BUL	J0	136,88 ^a (27,72)	143,67 ^a (29,93)	151,77 ^a (32,73)	163,16 ^a (37,52)	176,60 ^a (43,71)	191,04 ^a (48,78)	205,62 ^a (51,49)	218,10 ^a (48,08)	232,18 ^a (41,45)	243,23 ^a (28,64)
	J7	105,67 ^{a'} (14,31)	110,07 ^{a'} (13,86)	114,53 ^{a'} (12,85)	119,63 ^{a'} (12,26)	125,41 ^{a'} (11,95)	131,30 ^{a'} (12,04)	136,52 ^{a'} (11,58)	141,82 ^{a'} (12,25)	147,99 ^{a'} (12,00)	155,58 ^{a'} (11,23)
CLI	J0	125,19 ^{a,b} (24,09)	132,08 ^{a,b} (24,81)	139,69 ^{a,b} (27,01)	148,53 ^{a,b} (29,29)	158,55 ^{a,b} (30,44)	169,16 ^{a,b} (32,11)	178,76 ^{a,b} (33,25)	187,53 ^{a,b} (32,24)	195,26 ^{a,b} (28,48)	202,37 ^{a,b} (24,51)
	J7	92,95 ^{a',b'} (11,53)	97,02 ^{a',b'} (12,17)	101,77 ^{a',b'} (13,12)	106,64 ^{a',b'} (14,51)	111,80 ^{a',b'} (14,83)	117,81 ^{a',b'} (15,29)	123,66 ^{a',b'} (15,55)	129,46 ^{a',b'} (14,79)	136,06 ^{a',b'} (15,18)	143,15 ^{a',b'} (15,85)

Dans chaque colonne, les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents

L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées indique un effet température ($p < 0,0001$) statistiquement significatif sur les valeurs de $\tan \delta$ et ce pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion. L'analyse de variance n'indique pas d'effet matériau. L'interaction matériau * température est significative ($p < 0,0001$), ce qui indique un effet de la température sur les valeurs de $\tan \delta$ pour chacun des matériaux, et ce, pour les deux séries d'échantillons.

Les tests de comparaison multiples ajustés par Bonferroni indiquent, quelle que soit la température, pour les échantillons testés immédiatement, des valeurs de $\tan \delta$ significativement supérieures pour BUL par rapport à GHF, GRF et XTE et sans différence avec CLI. Les matériaux CLI, XTE, GRF et GHF ne présentent pas de valeurs de $\tan \delta$ significativement différentes entre eux. Pour les échantillons testés après une semaine d'immersion, quelle que soit la température, on retrouve par ordre croissant de valeurs de $\tan \delta$, XTE, GRF, GHF, CLI puis BUL. Seul BUL et XTE présentent ici des valeurs de $\tan \delta$ significativement différentes entre elles.

Pour tous les matériaux et quelle que soit la température, on note des valeurs de $\tan \delta$ inférieures pour les échantillons testés après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée par rapport aux échantillons testés immédiatement après réalisation.

Pour les cinq matériaux, les valeurs de $\tan \delta$ diminuent après une semaine d'immersion dans l'eau distillée (à 10 °C, - 16,97 % pour GHF, - 14,20 % pour GRF, - 18,92 % pour XTE, - 22,80 % pour BUL et enfin - 25,75 % pour CLI). Cet écart entre les valeurs des deux séries d'échantillons augmente progressivement avec la température (ainsi à 55 °C, on a - 26,50 % pour GHF, - 18,47 % pour GRF, - 28,93 % pour XTE, - 36,04 % pour BUL et - 29,26 % pour CLI).

A 35 °C, on constate une diminution des valeurs de $\tan \delta$ entre les deux séries d'échantillons de 25,12 % pour GHF, de 16,97 % pour GRF, de 23,91 % pour XTE, de 31,27 % pour BUL et de 30,36 % pour CLI.

L'observation des valeurs pour tous les matériaux dans les deux séries d'échantillons nous montre une progression linéaire des valeurs de $\tan \delta$ avec la température.

La figure 3.18 et le tableau 3.18 présentent les valeurs moyennes du module de perte E'' des résines composites commerciales testées immédiatement après réalisation et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée.

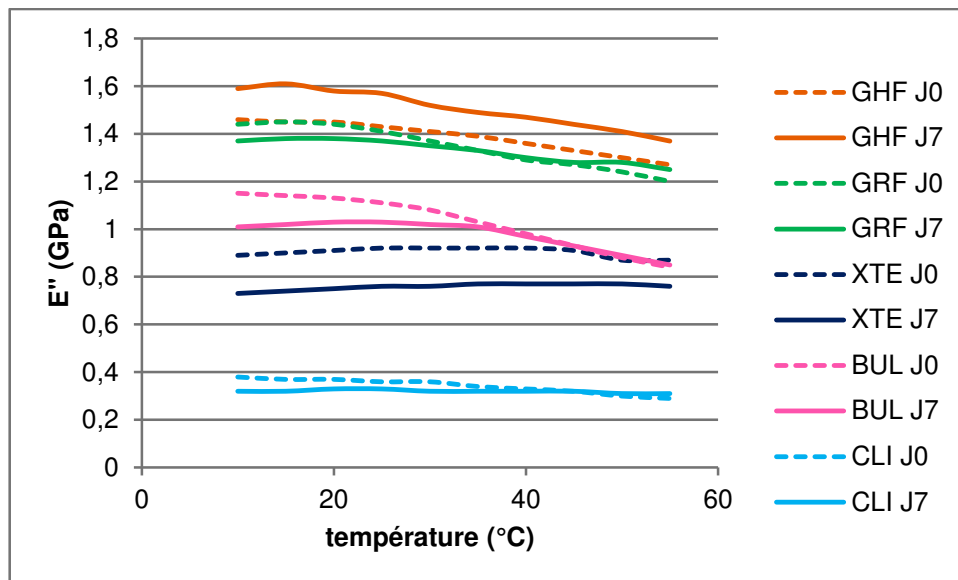


Figure 3.18 : évolution du module de perte E'' en fonction de la température pour les matériaux commerciaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7)

Tableau 3.18 : valeurs moyennes (écart-type) du module de perte E'' en fonction de la température pour les échantillons des matériaux commerciaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7)

Module de perte E'' (GPa)											
Matériau		Température (°C)									
		10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
GHF	J0	1,46 ^c (0,09)	1,45 ^c (0,09)	1,45 ^c (0,09)	1,43 ^c (0,10)	1,41 ^c (0,10)	1,39 ^c (0,10)	1,36 ^c (0,10)	1,33 ^c (0,09)	1,30 ^c (0,09)	1,27 ^c (0,08)
	J7	1,59 ^{c'} (0,13)	1,61 ^{c'} (0,14)	1,58 ^{c'} (0,17)	1,57 ^{c'} (0,17)	1,52 ^{c'} (0,13)	1,49 ^{c'} (0,11)	1,47 ^{c'} (0,13)	1,44 ^{c'} (0,13)	1,41 ^{c'} (0,12)	1,37 ^{c'} (0,12)
GRF	J0	1,44 ^c (0,14)	1,45 ^c (0,14)	1,44 ^c (0,13)	1,41 ^c (0,13)	1,37 ^c (0,13)	1,33 ^c (0,13)	1,29 ^c (0,12)	1,27 ^c (0,11)	1,24 ^c (0,11)	1,20 ^c (0,11)
	J7	1,37 ^{c'} (0,25)	1,38 ^{c'} (0,20)	1,38 ^{c'} (0,20)	1,37 ^{c'} (0,19)	1,35 ^{c'} (0,19)	1,33 ^{c'} (0,18)	1,30 ^{c'} (0,17)	1,28 ^{c'} (0,16)	1,28 ^{c'} (0,15)	1,25 ^{c'} (0,12)
XTE	J0	0,89 ^a (0,16)	0,90 ^a (0,16)	0,91 ^a (0,16)	0,92 ^a (0,16)	0,92 ^a (0,15)	0,92 ^a (0,15)	0,92 ^a (0,15)	0,91 ^a (0,14)	0,87 ^a (0,15)	0,87 ^a (0,13)
	J7	0,73 ^{b'} (0,11)	0,74 ^{b'} (0,11)	0,75 ^{b'} (0,10)	0,76 ^{b'} (0,10)	0,76 ^{b'} (0,10)	0,77 ^{b'} (0,10)	0,77 ^{b'} (0,10)	0,77 ^{b'} (0,10)	0,77 ^{b'} (0,10)	0,76 ^{b'} (0,10)
BUL	J0	1,15 ^a (0,10)	1,14 ^a (0,09)	1,13 ^a (0,07)	1,11 ^a (0,06)	1,08 ^a (0,07)	1,03 ^a (0,08)	0,98 ^a (0,10)	0,93 ^a (0,10)	0,88 ^a (0,09)	0,84 ^a (0,07)
	J7	1,01 ^{a'} (0,21)	1,02 ^{a'} (0,20)	1,03 ^{a'} (0,20)	1,03 ^{a'} (0,19)	1,02 ^{a'} (0,18)	1,01 ^{a'} (0,18)	0,97 ^{a'} (0,16)	0,93 ^{a'} (0,16)	0,89 ^{a'} (0,14)	0,85 ^{a'} (0,13)
CLI	J0	0,38 ^b (0,04)	0,37 ^b (0,04)	0,37 ^b (0,03)	0,36 ^b (0,03)	0,36 ^b (0,03)	0,34 ^b (0,02)	0,33 ^b (0,03)	0,32 ^b (0,03)	0,30 ^b (0,03)	0,29 ^b (0,03)
	J7	0,32 ^{b'} (0,03)	0,32 ^{b'} (0,03)	0,33 ^{b'} (0,03)	0,33 ^{b'} (0,03)	0,32 ^{b'} (0,02)	0,32 ^{b'} (0,02)	0,32 ^{b'} (0,02)	0,32 ^{b'} (0,02)	0,31 ^{b'} (0,02)	0,31 ^{b'} (0,02)

Dans chaque colonne, les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents

L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées indique un effet matériau ($p < 0,0001$) statistiquement significatif sur les valeurs de E'' et ce pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion. L'analyse de variance n'indique pas d'effet température ($p < 0,0001$). L'interaction matériau * température est significative ($p < 0,0001$), ce qui indique un effet de la température sur les valeurs de E'' pour chacun des matériaux, et ce, pour les deux séries d'échantillons.

Les tests de comparaison multiples ajustés par Bonferroni indiquent, quelle que soit la température, pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion, des valeurs de E'' significativement supérieures mais sans différence entre elles pour les matériaux GHF et GRF par rapport à tous les autres matériaux et des valeurs de E'' significativement inférieures pour CLI par rapport à tous les autres matériaux. Les valeurs de E'' ne sont pas significativement différentes pour XTE et BUL que ce soit pour les échantillons testés immédiatement ou pour les échantillons testés après une semaine d'immersion.

Entre les échantillons testés immédiatement et ceux testés après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée, les valeurs de E'' évoluent très différemment selon le matériau testé.

Pour le matériau GHF, les échantillons testés après une semaine d'immersion présentent des valeurs de E'' supérieures à celles des échantillons testés immédiatement quelle que soit la température (à 10 °C, + 8,90 % et à 55°C, + 7,87 %). A l'inverse, pour le matériau XTE, on constate une diminution des valeurs de E'' entre les deux séries d'échantillons quelle que soit la température (à 10 °C, - 17,98 % et à 55°C, - 12,64 %). Pour le matériau GRF, les valeurs de E'' à J7 sont inférieures à celles obtenues à J0 (à 10 °C, - 4,86 %) et ce jusqu'à 35 °C. Au delà de cette température, les valeurs de E'' à J7 sont supérieures à celles obtenues à J0 (à 55 °C, + 4,17 %). Enfin pour les matériaux BUL et CLI, on constate le même phénomène avec des valeurs de E'' à J7 inférieures à celles obtenues à J0 (à 10 °C, - 12,17 % pour BUL et - 15,79 % pour CLI) et ce cette fois-ci jusque 45 °C. Au-delà de cette température, les valeurs de E'' à J7 sont supérieures à celles obtenues à J0 (à 55 °C, + 1,19 % pour BUL et + 6,90 % pour CLI).

A 35 °C, on constate une augmentation de la valeur de E'' entre J0 et J7 de 7,19 % pour le matériau GHF. Pour GRF, les valeurs sont identiques entre les deux séries

d'échantillons. Enfin, pour XTE, BUL et CLI, les valeurs de E'' diminuent entre J0 et J7 (- 16,30 % pour XTE, - 1,94 % pour BUL et - 5,88 % pour CLI).

3.6. Etude de l'absorption et de la solubilité

Résines composites expérimentales

Les matériaux expérimentaux ont été soumis pour ce travail d'absorption-solubilité à des immersions dans quatre milieux différents.

Les résultats de l'étude de l'absorption des matériaux expérimentaux sont indiqués dans le tableau 3.19.

Tableau 3.19 : absorption d'eau moyenne en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ (+/- écart-type) des trois résines composites expérimentales conservées dans quatre milieux différents

Absorption (+/- écart-type) en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$				
Milieu	Eau	Salive artificielle	Acide lactique	Bicarbonate de sodium
EXPD	21,37(+/- 0,46) ^a	21,94(+/- 0,58) ^a	21,7(+/- 0,59) ^a	22,21(+/- 0,93) ^a
EXPE	24,43(+/- 0,40) ^b	25,07(+/- 0,43) ^b	24,89(+/- 0,36) ^b	25,93(+/- 0,85) ^b
EXPF	27,84(+/- 1,43) ^c	28,71(+/- 0,69) ^c	28,42(+/- 0,48) ^c	29,59(+/- 0,70) ^c
<i>Dans chaque colonne, les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents</i>				

Pour l'absorption, quel que soit le matériau d'une part, et quel que soit le milieu d'autre part, les tests non paramétriques de Kruskal-Wallis ($p < 0,0001$) suivis de tests de comparaison multiple deux à deux ajustés par Bonferroni ($p < 0,05$) indiquent des résultats significativement différents dans leur ensemble.

Dans tous les milieux, le matériau EXPD absorbe significativement moins ($p < 0,05$) que le matériau EXPE qui absorbe lui-même significativement moins ($p < 0,05$) que le matériau EXPF.

Selon le milieu,

- le matériau EXPD absorbe significativement plus ($p < 0,05$) dans le bicarbonate de sodium ($22,21 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) que dans tous les autres milieux ($21,37 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour l'eau, $21,94 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour la salive artificielle et $21,7 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour l'acide lactique) ;
- le matériau EXPE absorbe significativement plus ($p < 0,05$) dans le bicarbonate de sodium ($25,93 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) que dans la salive artificielle ($25,07 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) dans laquelle il absorbe significativement plus ($p < 0,05$) que dans l'eau ($24,43 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) et dans l'acide lactique ($24,89 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) ;
- le matériau EXPF absorbe significativement plus ($p < 0,05$) dans le bicarbonate de sodium ($29,59 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) que dans l'acide lactique ($28,42 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) et l'eau ($27,84 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$), l'absorption étant sans différence significative ($p < 0,05$) entre les deux milieux. Pour le matériau EXPF, il n'existe pas de différence significative ($p < 0,05$) d'absorption entre les milieux salive artificielle ($28,71 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) et bicarbonate de sodium ($29,59 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$).

Ainsi, quel que soit le milieu, le matériau EXPD absorbe significativement moins ($p < 0,05$) que le matériau EXPE qui absorbe significativement moins ($p < 0,05$) que le matériau EXPF. Par matériau, c'est toujours dans le bicarbonate de sodium que le matériau absorbe le plus.

Les résultats de l'étude de la solubilité sont indiqués dans le tableau 3.20.

Tableau 3.20 : solubilité moyenne en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ (+/- écart-type) des trois résines composites expérimentales conservées dans quatre milieux différents

Solubilité (+/- écart-type) en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$				
Milieu	Eau	Salive artificielle	Acide lactique	Bicarbonate de sodium
EXPD	0,93(+/- 0,04) ^a	0,94(+/- 0,09) ^a	1,06(+/- 0,13) ^a	1,00(+/- 0,05) ^a
EXPE	1,21(+/- 0,06) ^b	1,23(+/- 0,10) ^b	1,33(+/- 0,04) ^b	1,33(+/- 0,12) ^b
EXPF	1,81(+/- 0,28) ^c	1,85(+/- 0,11) ^a	1,99(+/- 0,11) ^c	1,97(+/- 0,22) ^c
<i>Dans chaque colonne, les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents</i>				

Pour la solubilité, quel que soit le matériau d'une part et quel que soit le milieu d'autre part, les tests non paramétriques de Kruskal-Wallis ($p < 0,0001$) suivis de tests de comparaison multiple deux à deux ajustés par Bonferroni ($p < 0,05$) indiquent des résultats significativement différents dans leur ensemble.

Dans tous les milieux, le matériau EXPD se solubilise significativement moins ($p < 0,05$) que le matériau EXPE qui se solubilise lui-même significativement moins ($p < 0,05$) que le matériau EXPF.

Selon le milieu,

- le matériau EXPD se solubilise significativement plus ($p < 0,05$) dans l'acide lactique ($1,06 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) que dans tous les autres milieux ($0,93 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour l'eau, $0,94 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour la salive artificielle et $1,00 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour le bicarbonate de sodium) ;
- le matériau EXPE se solubilise significativement plus ($p < 0,05$) dans le bicarbonate de sodium ($1,33 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) et l'acide lactique ($1,33 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) que dans les autres milieux ($1,21 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour l'eau et $1,23 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour la salive artificielle) ;
- pour le matériau EXPF, il n'apparaît pas de différence significative ($p < 0,05$) de solubilité selon le milieu.

Par souci de clarté et d'homogénéité avec les résultats des matériaux commerciaux, le tableau 3.21 ainsi que les figures 3.19 et 3.20 reprennent les résultats de l'étude de l'absorption et de la solubilité des matériaux expérimentaux après immersion uniquement dans de l'eau distillée.

Tableau 3.21 : absorption d'eau moyenne et solubilité moyenne (+/- écart-type) en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ des trois résines composites expérimentales après immersion dans l'eau distillée

Absorption d'eau et solubilité (+/- écart-type) en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$		
Matériau	Absorption d'eau	Solubilité
EXPD	21,37 (+/- 0,46) ^a	0,93 (+/- 0,04) ^a
EXPE	24,43 (+/- 0,40) ^b	1,21 (+/- 0,06) ^b
EXPF	27,84 (+/- 1,43) ^c	1,81 (+/- 0,28) ^c
<i>Dans chaque colonne, les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents</i>		

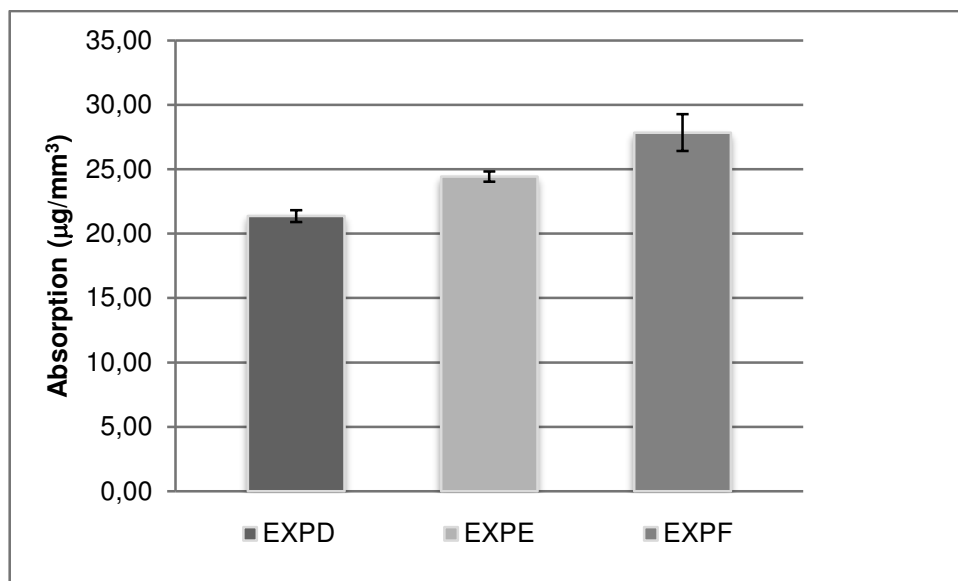


Figure 3.19 : absorption d'eau moyenne en $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ des trois résines composites expérimentales après immersion dans l'eau distillée

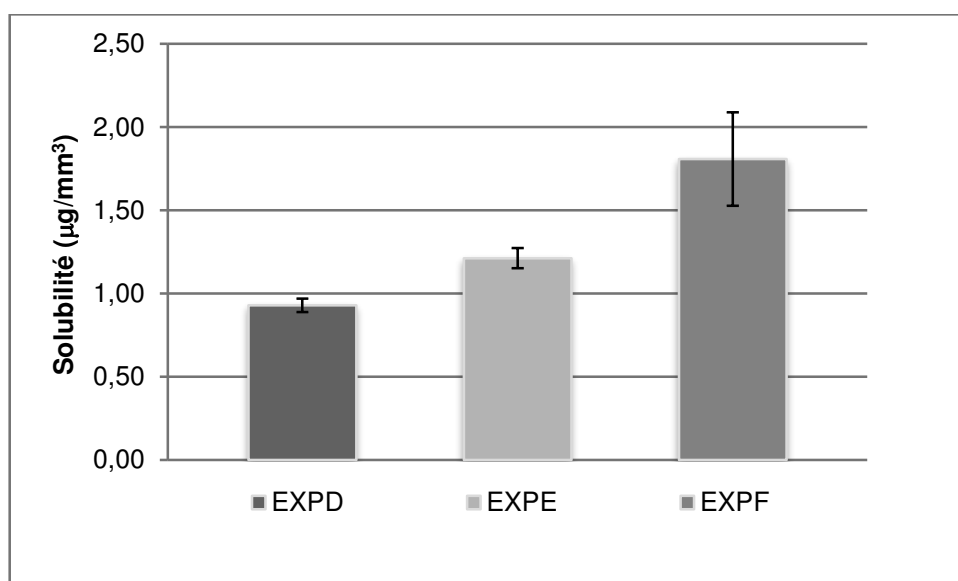


Figure 3.20 : solubilité moyenne en $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ des trois résines composites expérimentales après immersion dans l'eau distillée

Pour l'absorption, quel que soit le matériau, les tests non paramétriques de Kruskal-Wallis ($p < 0,0001$) indiquent des résultats significativement différents dans leur ensemble. Le matériau EXPD ($21,37 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) absorbe significativement moins ($p < 0,05$) que le matériau EXPE ($24,43 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) qui absorbe lui-même significativement moins ($p < 0,05$) que le matériau EXPF ($27,84 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$).

Pour la solubilité, quel que soit le matériau, les tests non paramétriques de Kruskal-Wallis ($p < 0,0001$) indiquent des résultats significativement différents dans leur ensemble. Le matériau EXPD ($0,93 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) se solubilise significativement moins ($p < 0,05$) que le matériau EXPE ($1,21 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) qui se solubilise lui-même significativement moins ($p < 0,05$) que le matériau EXPF ($1,81 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$).

Résines composites commerciales

[Remarque préliminaire : l'utilisation de différents milieux d'immersion dans l'étude de l'absorption et de la solubilité des résines composites expérimentales n'ayant pas apporté d'informations réellement intéressantes pour notre étude, nous avons décidé d'immerger les échantillons de résines composites commerciales uniquement dans de l'eau distillée.]

Les résultats de l'étude de l'absorption et de la solubilité de ces matériaux commerciaux sont indiqués dans le tableau 3.22 et les figures 3.21 et 3.22.

Tableau 3.22 : absorption d'eau moyenne et solubilité moyenne (+/- écart-type) en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ des cinq résines composites commerciales après immersion dans de l'eau distillée

Absorption d'eau et solubilité (+/- écart-type) en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$		
Matériau	Absorption d'eau	Solubilité
GHF	10,79 (+/- 0,55) ^a	1,70 (+/- 0,35) ^b
GRF	11,22 (+/- 0,18) ^a	3,01 (+/- 0,44) ^a
XTE	18,08 (+/- 0,35) ^c	1,68 (+/- 0,34) ^b
BUL	16,56 (+/- 0,39) ^b	1,06 (+/- 0,19) ^b
CLI	40,70 (+/- 0,61) ^d	7,09 (+/- 1,14) ^c
<i>Dans chaque colonne, les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents</i>		

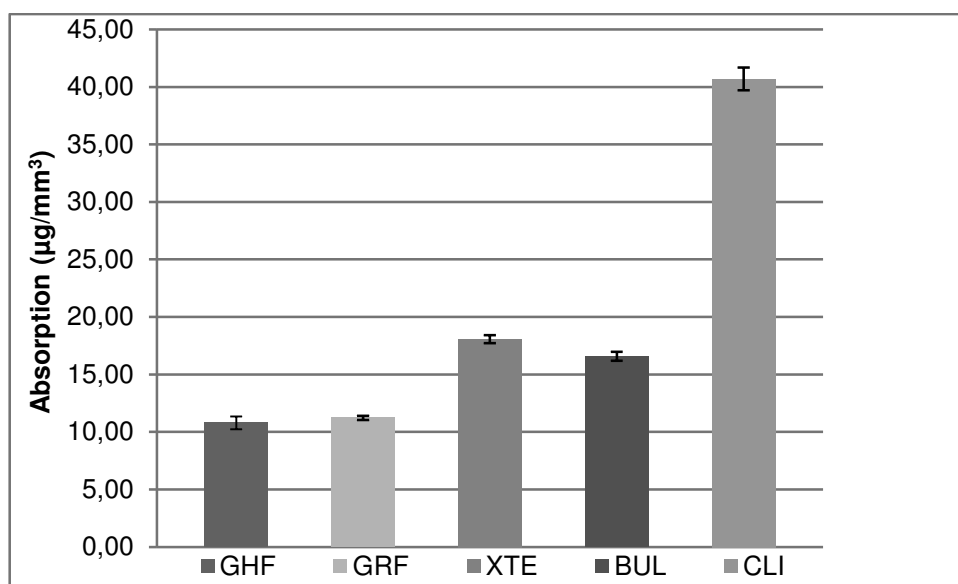


Figure 3.21 : absorption d'eau moyenne en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ des cinq résines composites commerciales après immersion dans l'eau distillée

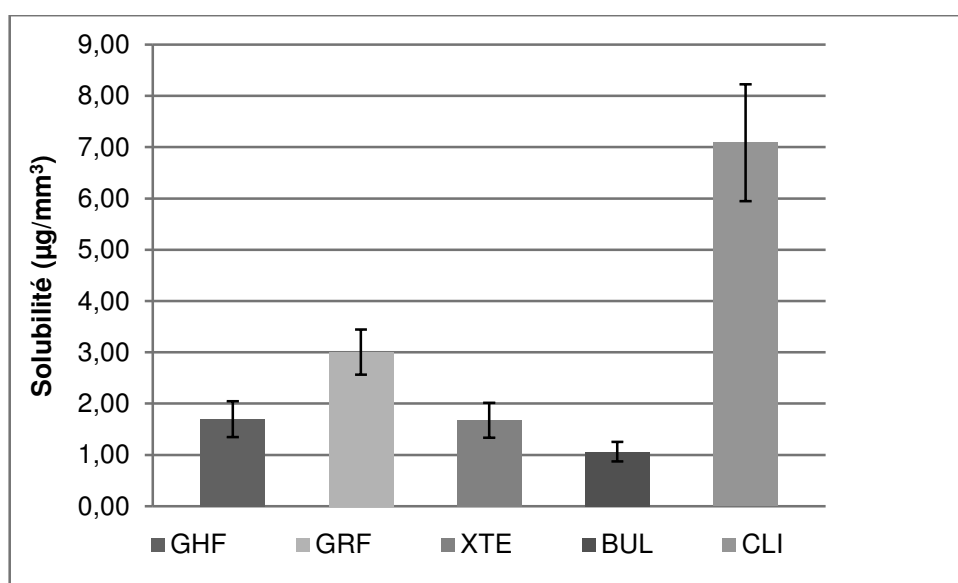


Figure 3.22 : solubilité moyenne en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ des cinq résines composites commerciales après immersion dans l'eau distillée

Pour l'absorption, le test non paramétrique de Kruskal-Wallis ($p < 0,0001$) suivi de tests de comparaison multiple deux à deux ajustés par Bonferroni indique des résultats significativement différents ($p < 0,05$). GHF ($10,79 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) et GRF ($11,22 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) absorbent significativement moins ($p < 0,05$) que BUL ($16,56 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) qui absorbe

significativement moins ($p < 0,05$) que XTE ($18,08 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$), qui absorbe lui-même significativement moins ($p < 0,05$) que CLI ($40,70 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$).

Pour la solubilité, le test non paramétrique de Kruskal-Wallis ($p < 0,0001$) suivi de tests de comparaison multiples deux à deux ajustés par Bonferroni indique des résultats significativement différents ($p < 0,05$). GHF ($1,70 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$), BUL ($1,06 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) et XTE ($1,68 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) se solubilisent significativement moins ($p < 0,05$) que GRF ($3,01 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) qui se solubilise lui-même significativement moins ($p < 0,05$) que CLI ($7,09 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$).

4. DISCUSSION

4. Discussion

4.1. Taux de charges déterminé et données fabricant

Il est communément admis que plus une résine composite présente un taux de charges élevé, meilleur est son comportement mécanique et par voie de conséquence, plus grande est la pérennité potentielle de la restauration réalisée avec ladite résine composite (Abe et coll., 2001 ; Sabbagh et coll., 2002 ; Illie et Hickel, 2009). Le taux de charges est ainsi parfois mis en avant par les fabricants comme argument commercial et des résines composites avec des taux de charges très élevés ont vu le jour (Ilie et Hickel, 2009 ; Hanhel et coll., 2012). Toutefois, pour rendre une résine composite plus fluide, une méthode fréquemment employée par les fabricants consiste à en diminuer le taux de charges affectant dès lors potentiellement leurs propriétés mécaniques. Pourtant des résines composites décrites comme à la fois fluides et à la fois hautement chargées sont apparues sur le marché.

Nos valeurs de taux de charges en masse indiquent effectivement pour GHF et GRF des valeurs élevées respectivement de 78,60 % en masse et 77,29 % en masse. C'est sans surprise qu'à l'inverse, CLI destiné à la seule indication de scellement des puits et fissures présente le taux de charges le plus faible à 26,51 % en masse. Les valeurs obtenues dans notre travail ne correspondent pas tout à fait aux données délivrées par les fabricants. Pourtant la technique de la calcination utilisée ici avec une chauffe à 900 °C durant 1 heure permet de supprimer efficacement la portion organique des résines composites et apparaît comme une technique validée au même titre que la thermogravimétrie pour déterminer le taux de charges (Kim et coll., 2002 ; Sabbagh et coll., 2004). Le différentiel de valeur peut vraisemblablement s'expliquer par l'évaluation de la masse des charges par le fabricant après le processus de silanisation de ces dernières. La silanisation, indispensable pour assurer le couplage entre charges et matrice, relève de procédés industriels propres à chaque fabricant et la quantité de silane employée ainsi que l'épaisseur de la couche de silane recouvrant les charges dépendent des méthodes utilisées. Cette quantité de silane, si elle est prise en compte par le fabricant dans l'évaluation de la masse des charges, majore les valeurs, tandis que supprimée au cours de la calcination, elle n'est pas prise en compte dans les mesures de notre étude. De la même façon, la réunion de charges minérales de petite taille dans une matrice résineuse pré-polymérisée à des fins de constitution de *clusters* de charges de diamètres plus importants peut expliquer les différentiels entre nos valeurs et les données du fabricant. En effet, la partie

organique de ces charges va être éliminée au cours de la calcination tandis que la partie minérale va persister (Sabbagh et coll., 2004). C'est vraisemblablement cette destruction de la fraction organique des charges qui explique en grande partie le différentiel de valeurs constaté pour XTE décrit comme comportant des charges de silice de 20 nm et de zircone de 4 à 11 nm regroupées dans des *clusters* de 0,6 à 10 μm . Il en va de même pour BUL décrit lui aussi comme comportant des charges de silice et de zircone regroupées mais en agrégats de taille plus réduite (de 0,01 à 3,5 μm). S'agissant de CLI, nous avons déterminé un taux de charges d'environ 26 % en masse. De façon surprenante, la notice d'emploi accompagnant CLI le décrit comme non chargé. En revanche, la lecture du *technical product profile* disponible sur demande auprès du fabricant précise, curieusement, la présence de charges silanisées de silice amorphe de 0,016 μm à hauteur de 6 % sans indication sur la nature massique ou volumique de cette donnée. Il est à noter que la présence de TiO_2 conférant au matériau une couleur blanche après photopolymérisation et résistant à des températures de 900 °C peut majorer également la masse de résidus après calcination, allant dans le sens du différentiel de valeurs existant entre nos mesures et les données du fabricant. Il apparaît donc que les valeurs communiquées par les fabricants, du fait de la non standardisation des techniques de détermination des taux de charges, doivent être observées avec une certaine circonspection.

4.2. Evolution des propriétés rhéologiques en fonction du taux de charges

Afin d'évaluer l'impact de la variation du taux de charges sur les propriétés rhéologiques des résines composites, nous avons souhaité déterminer la viscosité complexe et le module de conservation de chacun de nos matériaux.

S'agissant de ces propriétés rhéologiques, on note que tous les matériaux testés dans notre étude sont, avant photopolymérisation, des fluides non-newtoniens, c'est-à-dire qu'ils présentent une viscosité non constante qui dépend de la vitesse de cisaillement appliquée. On note de plus, pour tous les matériaux, une décroissance de ladite viscosité apparente avec l'augmentation du gradient de vitesse (augmentation de la fréquence angulaire de cisaillement) : ils présentent donc un comportement rhéofluidifiant. Ceci peut s'expliquer vraisemblablement par un alignement progressif des molécules dans l'épaisseur du matériau sous l'effet de la vitesse de cisaillement qui va favoriser leur glissement relatif (Agassant et coll., 2014). Une deuxième explication potentielle est une modification de la structure du matériau par rupture des liaisons de Van der Waals qui unissent les monomères non

photopolymérisés (Lemon et coll., 2007). La nature et la proportion des différents monomères jouent bien sûr un rôle important dans la viscosité. Le BisGMA, avec ses deux radicaux hydroxyyles par molécule, majore la viscosité des mélanges de monomères en favorisant la formation de liaisons hydrogènes entre les monomères (Lemon et coll., 2007). Ainsi, un mélange de monomères à base de BisEMA, molécule à la structure identique au BisGMA à l'exception des groupements hydroxyyles qui ont été substitués, présente une viscosité moindre qu'un mélange de BisGMA (Gonçalves et coll., 2009). L'empilement moléculaire complexe du fait de la structure intrinsèque du BisGMA avec ses deux cycles aromatiques participe également à la plus grande viscosité des mélanges de monomères à haute proportion de BisGMA (Gonçalves et coll., 2009). A l'inverse, le TEGDMA, petite molécule aliphatique sans radicaux hydroxyyles, participe à la baisse de la viscosité des mélanges de monomères (Gonçalves et coll., 2009).

L'observation des résultats obtenus pour nos matériaux expérimentaux indique, à type de charges et à nature matricielle équivalentes, l'influence du taux de charges dans le comportement rhéologique : ici, plus le matériau est chargé, plus il est visqueux quelle que soit la vitesse de cisaillement. Les résultats de CLI avec son faible taux de charges comparativement aux autres matériaux commerciaux vont également dans ce sens. Toutefois, l'observation des résultats de GRF, GHF, XTE et BUL montrent bien l'impact d'autres paramètres que le simple taux de charges au vu de l'absence de relation linéaire entre ce dernier et le comportement rhéologique. On note en effet des différences notables en termes de valeurs rhéologiques que ce soit de viscosité complexe ou de module de conservation entre GHF et GRF d'une part et entre BUL et XTE d'autre part, alors que leurs taux de charges sont très proches. Le type, la forme de charges et la qualité de la silanisation interviennent ici probablement plus que le taux de charges en lui-même, rejoignant ainsi les constatations d'une étude récente (Beun et coll., 2012). On note également que GRF, abstraction faite de CLI, montre la viscosité et le module de conservation les plus faibles à toutes les fréquences avec néanmoins une pente importante auxdites faibles fréquences : ces données signent une excellente capacité à s'étaler de lui-même dans de petites cavités ou dans des puits et fissures alors qu'il présente un taux de charges en masse de près de 20 % supérieur au matériau XTE. Autrement dit, sa basse viscosité n'a pas été obtenue au détriment de son taux de charges. GRF présente ainsi un compromis clinique *a priori* très intéressant entre une viscosité basse mais aussi un faible comportement élastique à de basses fréquences de cisaillement et un taux de charge important.

Il n'en reste pas moins vrai que la capacité d'étalement d'un matériau dans une petite cavité est soumise à d'autres influences que la seule viscosité : la tension de surface après mordançage des tissus dentaires et le système adhésif utilisé vont également entrer en ligne de compte (Beun et coll., 2012).

4.3. Evolution de la contraction de prise en fonction du taux de charges

Afin d'évaluer l'impact de la variation du taux de charges sur la contraction de prise des résines composites, nous avons testé nos matériaux en utilisant la technique de la déflexion de la lame de verre décrite par Watts et Cash, permettant de visualiser la cinétique du retrait de prise.

Le retrait de polymérisation est engendré par la formation, au cours de la prise des matériaux, de liaisons covalentes plus courtes que les liaisons de Van der Waals pré-existantes entre les monomères. L'intensité du retrait est lié au nombre de liaisons covalentes formées (c'est à dire au taux de conversion de monomères en polymères) et à la taille des monomères initiaux (Ferracane, 1995).

Selon les techniques utilisées et les conditions de réalisation des études, les résultats des mesures du retrait volumétrique de polymérisation pour des matériaux d'obturation coronaires varient entre 1 et 5 % (Davidson et Feilzer, 1997). La méthode décrite par Watts et Cash (1991) utilisée dans notre étude 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 (1,64 mm) permet un taux de conversion équivalent entre sa face supérieure et sa face inférieure. A l'exception de CLI, nos résultats varient entre 2,38 et 4,35 % concordant ainsi bien avec ceux de la littérature (Davidson et Feilzer, 1997 ; Mortier et coll., 2009 ; Tauböck et coll., 2014). Les résultats très élevés de CLI (avec une contraction de polymérisation de 5,95 %) soulignent là encore la nécessité de réserver ce matériau à certaines indications très précises et limitées. Il est toutefois essentiel

de souligner que notre étude s'est déroulée à 37 °C à des fins de rapprochement d'avec les conditions cliniques, ce qui a pour incidence de majorer les valeurs du retrait. Une plus haute température favorise en effet la mobilité moléculaire dans le réseau de polymères en formation, ce qui engendre une augmentation de la conversion des liaisons C=C (Watts et Al Hindi, 1999).

L'intensité de la photo-activation est aussi un paramètre affectant le retrait de polymérisation et notamment sa cinétique (Feilzer et coll., 1995a). Durant nos manipulations, la lampe utilisée est toujours la même, positionnée de façon exactement reproductible. Le ratio diamètre / hauteur du disque n'est pas sans influence non plus (Watts et Marouf, 2000). Ces éléments sont à prendre en considération si l'on veut pouvoir comparer les résultats de différentes études.

Notre étude montre clairement l'influence positive de l'augmentation du taux de charges sur la diminution de la contraction. Un taux de charges important tend en effet à diminuer le retrait de prise puisqu'il implique proportionnellement une diminution de la quantité de matrice résineuse responsable de la contraction. S'agissant des matériaux expérimentaux, on constate en effet que EXPD, matériau le plus chargé, est celui qui présente le retrait de polymérisation le plus faible, et que EXPF, matériau le moins chargé, présente quant à lui, le retrait de polymérisation le plus élevé. S'agissant des matériaux commerciaux, CLI, matériau le moins chargé, présente clairement, comme nous l'avons déjà dit, le retrait de polymérisation le plus élevé.

Il apparait toutefois que la nature matricielle joue également un rôle prépondérant. En effet, alors que BUL et XTE ont un taux de charges en volume inférieur de près de 30 % par rapport à GHF et GRF, ils présentent des valeurs de contraction de polymérisation très proches de ces derniers. La composition matricielle de BUL peut sans doute nous apporter des explications : l'absence de monomères diluants de type TEGDMA d'une part et la présence de monomères de haute masse molaire (UDMA et Bis-EMA) d'autre part. En effet ces monomères de haute masse molaire présentent un nombre de doubles liaisons par unité de masse plus restreint que de petits monomères et donc engendrent un retrait de prise potentiellement moins élevé (Guggenberg et Weinmann, 2000).

Ces données ne nous permettent toutefois pas d'expliquer le comportement de XTE, composé de bis-GMA, TEGDMA et de résines procrylates. Une des explications se trouve

peut-être dans la proportion des différents monomères constitutants. Il s'agit toutefois là d'une information dont nous ne disposons pas, du fait des secrets entourant la fabrication des produits.

La contraction de prise est sous la dépendance de nombreux facteurs. En plus du taux de conversion, de la taille des monomères et du taux de charges, le type, la taille et la qualité de silanisation de ces dernières entrent en ligne de compte (Feilzer et coll., 1988). Le type de système initiateur (photo-sensibilisateur / amorceur) et sa concentration ou encore les inhibiteurs de prise jouent également un rôle important (Feilzer et coll., 1988). Ces informations détaillées concernant les matériaux ne sont le plus souvent pas délivrées en intégralité par le fabricant rendant plus difficile l'interprétation des résultats expérimentaux.

Pour les matériaux commerciaux, on constate l'émergence de trois groupes de matériaux selon leur cinétique de contraction moyenne : CLI, BUL/XTE, et GHF/GRF. Sans doute, les différences en termes de délais de démarrage de la polymérisation sont-elles explicables par les différences de concentrations des systèmes initiateurs / inhibiteurs. Un démarrage plus précoce de la polymérisation signifie une plus grande sensibilité photonique diminuant le temps de mise en place du matériau. Toutefois, au vu des indications et des conditions de mise en œuvre clinique des résines composites fluides, il ne s'agit pas là d'un inconvénient. Par ailleurs, l'observation des courbes de cinétique de contraction moyenne met en lumière un profil de cinétique de contraction faible et étalé dans le temps pour GHF et GRF, et donc une viscosité du milieu augmentant lentement au cours de la polymérisation. Cela autorise vraisemblablement une dissipation des contraintes de contraction supérieure pour ces matériaux, endommageant potentiellement moins la région interfaciale tissus dentaires / matériau (Mortier et coll. 2009).

L'absence de données complètes sur les produits empêche toute supposition prédictive quant à leur comportement et justifie les expérimentations *in vitro* tout en amputant celles-ci d'une possibilité de compréhension complète des phénomènes observés. Par ailleurs, même si la technique décrite par Watts permet d'obtenir des informations précieuses, une mesure du retrait de prise à la 24^e heure aurait été intéressante, différentes études (Attin et coll., 1995 ; Feilzer et coll., 1988) montrant l'évolution significative des valeurs relevées après une journée par rapport à celles mesurées à 5 minutes suite à la photo-activation. Ces valeurs apportent sans doute des données plus justes pour la compréhension du comportement clinique des matériaux. De même, l'utilisation d'un dilatomètre à eau, intégrant la notion

d'absorption d'eau, peut à ce titre s'avérer instructive (Ress et Jacobsen, 1989), cela posant toutefois un autre problème majeur, celui de la stabilisation thermique du bain.

La recherche de la diminution du retrait de polymérisation reste un défi majeur en vue de l'obtention d'une interface dent / matériau la plus étanche possible afin de pérenniser l'obturation et d'assurer la bonne santé pulpaire. Pour cela de nombreuses propositions ont vu le jour : des variations dans le type et la quantité des monomères ou des charges (Condon et Ferracane, 1998 ; Guggenberger et Weinmann, 2000), des techniques innovantes de placement des matériaux dans la cavité (Choi et coll., 2000), des lampes et des techniques de photo-activation différentes (Feilzer et coll., 1995a ; Althoff et Hartung, 2000), des modifications de la concentration du système initiateur (Venhoven et coll., 1996) sont parmi les suggestions les plus intéressantes. Pour cela, les travaux *in vitro* restent une voie nécessaire de recherche, source essentielle d'informations à visée clinique tout en ayant à l'esprit l'impossibilité d'une application systématique et directe des résultats de l'expérimental à l'*in vivo*.

4.4. Evolution de la dureté en fonction du taux de charges

Afin d'évaluer l'impact de la variation du taux de charges sur la dureté de nos matériaux, ainsi que l'évolution de la dureté de nos matériaux dans le temps, nous avons mesuré la micro-dureté Vickers de nos matériaux de façon régulière au cours de deux ans d'immersion dans de l'eau distillée à 37 °C.

La micro-dureté de surface, parce qu'elle est un bon indicateur indirect des performances mécaniques des matériaux, est régulièrement utilisée dans les études (Alshali et coll., 2015). Dans notre travail, les résultats obtenus avant immersion dans l'eau distillée pour chacun de nos matériaux, tant expérimentaux que commerciaux, sont en accord avec la littérature : plus une résine composite est chargée, plus sa micro-dureté de surface est élevée (Czasch et Illie, 2013). C'est sans surprise, que EXPD chargé à 65 % en masse présente la dureté initiale la plus importante des matériaux expérimentaux. C'est également sans surprise que CLI, matériau dont l'indication est limitée au scellement des puits et fissures avec son très faible taux de charges, présente une micro-dureté de surface initiale près de 7 fois inférieure à GHF, matériau le plus chargé de notre étude. Pour autant, le seul paramètre « taux de

charges » au vu de la relation non linéaire observée entre ce dernier et les valeurs obtenues ne représente pas la seule explication. Ainsi GHF et GRF avec des taux de charges quasiment équivalents présentent des différences significatives de micro-duretés de surface. Il en va de même pour BUL et XTE. C'est sans doute ici la nature et la proportion des monomères impliqués dans le réseau polymère qui expliquent cela. Le degré de densité de réticulation et la complexité tridimensionnelle apparaissent en effet comme des facteurs influençant grandement le comportement mécanique du réseau polymère (Mac Cabe et Walls, 2009). Ainsi, de petits monomères aliphatiques comme le TEGDMA favorisent la formation de réseaux moléculaires denses (Cook et Moopnar, 1990) ; le BisGMA engendre potentiellement un plus faible taux de conversion et une densité de réticulation moindre (Sideriou et coll., 2002 ; Floyd et Dickens, 2006), mais à l'inverse, du fait de sa structure moléculaire intrinsèquement rigide et de son aptitude à former des liaisons hydrogènes entre les monomères, il apparaît comme un pilier qui maintient la configuration tridimensionnelle de la structure polymère (Floyd et Dickens, 2006 ; Lemon et coll., 2007) ; le BisEMA, dépourvu de radicaux hydroxyles mais de haute masse molaire réduit potentiellement la densité de réticulation du polymère (Cook et Moopnar, 1990) ; l'association BisGMA/TEGDMA, du fait de la présence de trois liaisons ether sur ce dernier, aurait un effet synergique majorant la densité du réseau polymère (Lemon et coll., 2007). C'est ainsi que chaque monomère, chaque groupement implique donc différentes propriétés et différentes architectures moléculaires (Gonçalves et coll., 2009 ; Czasch et Illie, 2013). Toutefois, l'absence de données délivrées par les fabricants quant à la proportion exacte des différents monomères rend ici complexe l'interprétation des résultats. Il apparaît ici essentiellement que le taux de charges, même lorsqu'il est très important, n'est pas, en lui-même, le seul paramètre influençant la dureté du matériau.

On relève également dans nos mesures s'agissant des matériaux expérimentaux qu'on ne note pas de relation linéaire entre taux de charges et micro-dureté initiale. Or, ces trois matériaux présentent la même composition matricielle en nature et en proportion. C'est qu'intervient un autre facteur. A volume équivalent, plus le matériau est chargé, plus il présente proportionnellement de matrice liée aux charges. Cette matrice au contact des charges ne présente vraisemblablement pas les mêmes propriétés mécaniques que la résine matricielle à distance des charges. Sans doute existe-t-il une région matricielle aux propriétés mécaniques optimisées qui assure une transition entre la charge dure et la matrice plus souple

(Illie et Hickel, 2009). Moins le matériau est chargé, moins il va relativement présenter cette zone matricielle optimisée participant à l'explication de l'absence de relation de proportionnalité entre taux de charges et micro-dureté.

On note dans notre travail que l'immersion dans de l'eau distillée à 37 °C entraîne des variations des valeurs de micro-dureté des matériaux testés. En immergeant à long terme les matériaux dans de l'eau distillée à 37 °C, deux phénomènes générant des conséquences opposées en termes de micro-dureté sont susceptibles de survenir.

En premier lieu, les molécules d'eau vont avoir un effet plastifiant en s'insinuant entre les chaînes du réseau polymère. La matrice résineuse va ainsi enfler et les forces de friction entre les chaînes vont diminuer (Ferracane et coll., 1998). En outre, des contraintes de traction sont générées à l'interface matrice résineuse / charges, facilitant ainsi la perte de charges (Söderholm, 1981 ; de Moraes et coll., 2008).

A l'inverse, la conservation des échantillons à 37 °C peut promouvoir de nouvelles conversions de monomères et majorer la post-polymérisation de la matrice résineuse (Watts et coll., 1987 ; Mohamad et coll., 2007 ; Marghalani, 2010). Afin de supprimer le potentiel effet de plastification de l'eau et de ne faire apparaître que l'effet de la température et ainsi donc de la post-polymérisation éventuelle des matériaux, des tests de dureté à J0, J7, J30 et J60 ont été réalisés, les échantillons étant conservés en milieu sec à 37 °C. Les résultats montrent une augmentation de toutes les valeurs de dureté à J7 ce qui va bien dans le sens de la post-polymérisation induite par la température dans l'étuve. Cette augmentation se fait toutefois dans des proportions différentes selon le matériau, soulignant des possibilités de post-polymérisation variable selon le degré de conversion initiale du matériau (Mc Cabe et Walls, 2009). Il semblerait qu'un degré de conversion initial de GHF élevé soit à l'origine de la très faible augmentation de valeurs constatée à J7. La diminution progressive des valeurs de dureté après J7 s'explique sans doute par les conditions expérimentales avec une possible ré-humidification progressive de l'étuve dans laquelle sont conservés les échantillons.

En termes de micro-dureté, ces deux phénomènes ont des conséquences tout à fait opposées, l'eau en favorise la diminution tandis que la chaleur en favorise l'augmentation : les variations des valeurs relevées aux différents temps d'immersion sont le résultat complexe de

différents facteurs interagissant. Il est essentiel de noter que la post-polymérisation induite par l'élévation de température est sous la dépendance du taux de conversion initialement obtenu avant immersion et de la structure tridimensionnelle du réseau polymère. En effet, pour qu'il y ait post-polymérisation, il faut qu'il y ait possibilité de mouvement pour les chaînes non saturées. Dès lors, plus le taux de conversion est initialement élevé, moins la post-polymérisation sera importante (Jacobsen et Darr, 1997 ; Tarumi et coll., 1999). La dureté initiale élevée associée à un taux de charges important est aussi un facteur restreignant potentiellement la mobilité moléculaire dans le réseau polymère initialement développé (Alshali et coll., 2015). Ainsi, on constate bien à une semaine d'immersion pour GHF et GRF une diminution marquée des valeurs de micro-dureté, alors que ce n'est pas le cas de XTE ou de CLI. Par ailleurs, dans une étude récente (Alshali et coll., 2013), le taux de conversion extrêmement haut de GRF immédiatement après photopolymérisation a été montré, allant dans le sens de nos constatations. S'agissant des matériaux expérimentaux, l'impact potentiel d'un taux de charges important sur la mobilité moléculaire peut être noté également au vu des valeurs relevées pour EXPD comparativement à EXPE et EXPF. Pour ces matériaux les plus chargés, on note donc une prééminence de l'effet de l'eau sur l'effet température. Il faut dire également qu'il a été montré qu'à volume de matrice équivalent, un matériau chargé est capable d'absorber plus d'eau qu'un matériau non chargé du fait des voies de pénétration capillaires offertes par les interfaces silanisées entre charges et matrice qui sont susceptibles de s'hydrolyser, acheminant et logeant ainsi de l'eau (Venz et Dickens, 1991).

Cela étant, nos constatations ne nous permettent pas d'expliquer les valeurs obtenues pour BUL, pour qui on constate une diminution marquée des valeurs de micro-dureté, malgré un taux de charges peu élevé et une dureté initiale faible. La composition de ce matériau peut sans doute nous apporter quelques explications : en effet, l'UDMA, le Bis-EMA, le Bis-GMA et les résines procrylates qui le constituent sont des monomères de haute masse molaire qui présentent un nombre de doubles liaisons par unité de masse plus restreint que de petits monomères (comme le TEGDMA) et une mobilité moindre (Guggenberg et Weinmann, 2000), limitant ainsi possiblement le phénomène de post-polymérisation et pouvant partiellement expliquer la diminution marquée des valeurs de micro-dureté constatée à J7 pour ce matériau.

La configuration tridimensionnelle des matériaux et leur densité de réticulation sont également des paramètres influençant considérablement le comportement des matériaux (Nielsen, 1969 ; Ferracane, 2006).

Au fil du temps, par rapport aux valeurs mesurées après une semaine d'immersion, on note pour tous les matériaux, une augmentation plus ou moins régulière de la micro-dureté. Pour GHF, dont les valeurs ont initialement significativement diminué à une semaine d'immersion, la possible mobilité des chaînes et l'établissement de nouvelles liaisons ne suffisent pas à compenser l'effet de l'eau et retrouver les valeurs de micro-dureté post-polymérisation. GRF et EXPD retrouvent à deux ans des valeurs proches des valeurs initiales post-polymérisation. Pour les matériaux moins chargés, XTE, BUL et CLI ou EXPE et EXPF, après deux ans d'immersion, la possibilité d'établissement de nouvelles liaisons entre les chaînes moléculaires a pris le dessus sur l'effet de l'eau.

Aucune étude à ce jour n'a suivi la micro-dureté de matériaux sur une aussi longue période. Pour nos matériaux et selon nos conditions expérimentales, on constate, à part pour GHF, une préservation voire une augmentation des valeurs à deux ans par rapport aux valeurs initiales de la micro-dureté signant indirectement une préservation des qualités mécaniques à moyen terme. Bien évidemment, la superposition et l'interdépendance des différents facteurs influençant la micro-dureté rend complexe l'interprétation des résultats. Pourtant, il apparaît qu'une micro-dureté initiale très élevée associée à un taux de charges important n'est pas une garantie suffisante pour se préserver des effets délétères de l'eau en termes de plastification. Il est important de préciser que dans notre protocole, les échantillons sont photo-polymérisés durant 400 s au total, avec 200 s d'insolation par face. Cette méthode a vraisemblablement optimisé le taux de conversion par rapport à la photo-polymérisation habituellement réalisée en situation clinique et restreint les possibilités de post-polymérisation (Koliniotou-Kubia et Jacobsen, 1990). A l'inverse, l'eau distillée choisie comme milieu d'immersion ici, est connu pour occasionner des altérations des structures polymères similaires à la salive artificielle (Yap et coll., 2001b ; Turssi et coll., 2002) mais moindres que par exemple l'éthanol (Aguilar et coll., 2005 ; Alshali et coll., 2015), le café ou des boissons gazeuses sucrées (Yanikoğlu et coll., 2009 ; Karaman et coll., 2014).

4.5. Evolution de la flexion en fonction du taux de charges

Afin d'évaluer l'influence de la variation du taux de charges sur la résistance à la flexion de nos matériaux, nous avons poursuivi notre travail par une analyse mécanique

dynamique (DMA) de la flexion. En effet, les résines composites utilisées en odontologie étant des matériaux hétérogènes présentant un comportement visco-élastique du fait de la matrice résineuse entrant dans leurs compositions, les analyses dynamiques paraissent plus aptes que les méthodes statiques pour juger de leur aptitude mécanique à remplir le cahier des charges pour lequel elles ont été élaborées.

Dans notre étude, les échantillons d'un premier groupe ont été testés immédiatement après fabrication. A toutes les températures comprises entre 10 °C et 55 °C, s'agissant de E', représentant la composante élastique reliée à la rigidité du matériau, les valeurs pour EXPD sont supérieures à celles de EXPE, elles-mêmes supérieures à celles de EXPF. De même à toutes les températures, les valeurs de E'' sont significativement supérieures pour GHF et GRF tandis qu'elles sont significativement inférieures pour CLI. Ce résultat est en grande partie imputable à la proportion de charges en volume des différents matériaux : à volume équivalent, plus un matériau est chargé, moins il présente de volume matriciel, expliquant ainsi sa plus grande rigidité. Braem et coll. en 1987 ont proposé une méthode mathématique pour déterminer le module de conservation basée sur l'équation 5.1.

$$E = 3103,33e^{0,029771720X} \quad (5.1)$$

où X pourcentage volumétrique de charges

E module d'élasticité dynamique après 24h de stockage au sec

Donnant des valeurs théoriques parfois surévaluées (Sideriou et coll, 2008), cette formule montre bien l'importance du taux volumétrique de charges. Ici, GHF et GRF avec leur taux respectif de 68 %vol. et 65,6 %vol. sont effectivement significativement plus chargés que tous les autres matériaux.

Pour autant, idéalement, on pourrait attendre d'un matériau de restauration qu'il présente les mêmes caractéristiques structurelles, mécaniques et physiques que la dentine (Sabbagh et coll., 2002). Or, le module E' de la dentine à 37 °C et à 1 Hz a été mesuré comme étant de 15 GPa (Rees et coll., 1994) : dans notre étude, tous les matériaux présentent des valeurs bien inférieures à cette donnée à 35 °C et à 40 °C (entre 4,31 GPa et 6,90 GPa pour les matériaux expérimentaux et entre 1,92 GPa et 10,84 GPa pour les matériaux commerciaux) rejoignant les résultats d'autres études (Sabbagh et coll., 2002 ; Beun et coll., 2007 ; Sideriou

et coll., 2008b) signant ainsi l'incapacité des résines fluides à jouer réellement pleinement le rôle de substituts dentinaires et la nécessité de les cantonner à des restaurations de volume faible. En effet, plus la différence entre le module d'élasticité de la dentine et celle du matériau est importante, plus le risque de destruction interfaciale apparaît important (Willems et coll., 1992 ; Abe et coll., 2001). CLI avec sa vocation exclusive de matériau de scellement des puits et fissures échappe à ces considérations même si ses faibles valeurs tendent à indiquer la nécessité clinique de le positionner en dehors de tout contact occlusal si l'on veut pouvoir assurer sa pérennité.

On constate également l'influence significative de la température sur les valeurs de E' : il apparaît effectivement que, quel que soit le matériau, le module de conservation diminue avec l'augmentation de la température du fait des phénomènes de relaxation associés aux divers degrés de liberté des chaînes moléculaires. Nous avons pour notre protocole expérimental délibérément choisi de nous restreindre à une fourchette de température de 10 °C à 55 °C correspondant à une fourchette physiologique. On note pour cette tranche de température que la diminution du module de conservation pour les matériaux commerciaux est d'importance variable selon le matériau allant de près de 30 % à plus de 50 %. Ici encore, les matériaux les plus chargés, GHF et GRF, présentent une moindre diminution de E' avec l'augmentation de la température que les autres matériaux.

La variation du taux de charges ne peut toutefois pas être la seule explication à ces diminutions du module de conservation d'importance variable constaté pour les matériaux commerciaux. En effet, on constate une diminution similaire des valeurs de E' pour EXPD et EXPE (42,70 %, pour EXPD et 42,77 % pour EXPE) et très proche de ces dernières valeurs pour EXPF (48,45 %) alors que seul le taux de charges varie d'un matériau à l'autre.

Au cours d'une mesure dynamique, une contrainte sinusoïdale est appliquée à une fréquence déterminée. Le signal de contrainte peut alors s'écrire selon l'équation 5.2.

$$\sigma_t = \sigma_0 * \sin \omega t \quad (5.2)$$

où σ_0 amplitude du cycle de contrainte

ω pulsation en $rad.s^{-1}$

t temps

Le signal de réponse en déformation d'un matériau viscoélastique va être déphasé puisqu'il dissipe une partie de l'énergie en se déformant. On a alors l'équation 5.3.

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 * \sin(\omega_t + \delta) \quad (5.3)$$

où ε_0 amplitude du cycle de déformation

Le déphasage entre contrainte et déformation est donc donné par l'angle de phase δ . La tangente de l'angle de phase δ notée $\tan \delta$ est aussi appelée facteur de perte : cette donnée indique l'aptitude à l'amortissement des vibrations durant la déformation mécanique. Dans notre étude, le matériau EXPF, matériau le moins chargé, montre une capacité d'amortissement plus importante que le matériau EXPE, elle-même plus importante que le matériau EXPD qui est le plus chargé. De même, les matériaux BUL et CLI montrent une capacité d'amortissement plus importante que GHF, GRF et XTE. Ici encore, une proportion de volume matriciel plus importante explique en grande partie ce résultat. Cela est clairement mis en évidence pour les matériaux expérimentaux, dont seule la proportion de volume matriciel change d'un matériau à l'autre. Cela étant, s'agissant des matériaux commerciaux, BUL et XTE montrent des comportements différents avec des taux de charges très proches. La nature des monomères entrant dans leurs compositions joue sans doute un rôle important dans cette différence. Le réseau polymère de XTE résultant du Bis-GMA et du TEGDMA avec des distances intermoléculaires courtes est plus dense que celui de BUL dépourvu de TEGDMA. De plus, les liaisons hydrogènes vraisemblablement plus nombreuses dans XTE, alors qu'elles ont été substituées dans le Bis-EMA entrant dans la composition de BUL, diminue la capacité de rotation des molécules, et ce, particulièrement à des faibles températures (Emami et Söderholm, 2005). Ces deux éléments participent à l'explication de la moindre mobilité moléculaire de XTE et donc ses valeurs de $\tan \delta$ plus faibles que celles de BUL.

On note également pour tous les matériaux des valeurs de $\tan \delta$ augmentant avec la température ce qui va de pair avec une augmentation de la mobilité moléculaire. Cette augmentation des valeurs de $\tan \delta$ pour GHF et GRF se fait néanmoins selon une pente plus faible que pour les autres matériaux montrant une plus grande restriction de mouvement moléculaire malgré l'élévation de la température. L'augmentation des valeurs de $\tan \delta$ pour EXPD et EXPE, matériaux les moins chargés se fait également selon une pente plus faible que pour EXPF. D'une façon générale, si l'on trace la courbe à isofréquence de $\tan \delta$ en

fonction de la température, on peut rechercher la valeur maximale de $\tan \delta$ qui se fait typiquement après une brève diminution de la pente de la courbe et juste avant inflexion de la courbe. Pour cette valeur, la température est dite température de transition vitreuse T_g . A cette température, les matériaux connaissent des variations marquées de leurs propriétés physiques. Cette température consiste en quelque sorte en la température maximale d'utilisation du matériau. En d'autres termes, à cette température de transition vitreuse, les chaînes moléculaires vont acquérir un degré de liberté supplémentaire, elles vont subir la sollicitation mécanique imposée et le polymère va se ramollir. Dans notre étude, nous nous sommes volontairement restreint à une fourchette de température correspondant à des températures auxquelles les matériaux peuvent être effectivement soumis dans la cavité buccale. Aucun des matériaux ne présente une inflexion des valeurs de $\tan \delta$ entre 10 °C et 55 °C, les valeurs progressant de façon quasi-linéaire sans modification de la pente, montrant que la température de transition vitreuse n'est pas atteinte. Afin de déterminer cette température de transition vitreuse, une séquence expérimentale parallèle que nous ne développons pas ici, au cours de laquelle nous avons réalisés des mesures de DMA allant de 0 °C à 180 °C pour chacun des matériaux nous ont en effet permis de déterminer une température de transition vitreuse entre 90 °C et 130 °C selon le matériau testé. Ces matériaux sont ainsi aptes à supporter les montées en températures pouvant se faire en bouche au cours des prises alimentaires ou liquidiennes (Moraes et coll., 2011 ; Vouvoudi et Sideriou, 2012). La progression selon une pente plus faible des valeurs de $\tan \delta$ pour GHF et GRF semble indiquer par extrapolation une température maximale d'utilisation plus élevée, ce qui est en accord avec leur plus faible mobilité moléculaire potentielle (Sideriou et coll., 2008). Une faible valeur de T_g est aussi susceptible d'indiquer un déficit de polymérisation, ce qui n'est pas le cas ici avec, dans notre protocole expérimental, 240 s d'insolation par échantillon.

Le module de perte E'' représente la composante visqueuse du matériau. Une valeur de E'' plus élevée traduit une plus grande capacité à dissiper l'énergie mécanique sous forme de chaleur au cours de la déformation. Une valeur importante de E'' est donc un gage d'aptitude à résister à la contrainte au cours des sollicitations de la fonction masticatrice. Dans notre étude, à toutes les températures, EXPD et EXPE présentent des valeurs de E'' significativement plus élevées que EXPF. De même, à toutes les températures, GHF et GRF présentent des valeurs de E'' significativement plus élevées tandis que CLI montre des valeurs significativement plus faibles. Ici encore, le taux de charges paraît être un élément

prépondérant. En effet, c'est la friction entre les chaînes moléculaires et les particules de charges qui est potentiellement la source la plus importante de dissipation de l'énergie au cours de la déformation sous la contrainte (Nielsen et Landel, 1994). On comprend alors la moindre aptitude pour CLI et son très faible taux de charges à dissiper ladite énergie. A l'inverse, cette friction va être marquée pour des résines hautement chargées telles que GHF et GRF. Cela dit, le type de charge, la taille et la forme des particules vont dès lors également jouer un rôle : sans doute ces éléments sont-ils à l'origine de la différence des valeurs obtenues entre XTE et BUL qui présentent pourtant un taux de charges en volume assez proche.

Les matériaux ont été également testés selon un protocole identique mais après avoir été conservés durant 168 heures dans de l'eau distillée dans une étuve à 37 °C. L'eau distillée utilisée ici ne semble pas avoir d'influence sur les résultats par comparaison avec la salive artificielle (Vouvoudi et Sideriou, 2012). Cette phase d'immersion à 37 °C entraîne des variations des valeurs relevées. On note particulièrement une augmentation des valeurs de E' pour tous les matériaux ainsi qu'une diminution des valeurs de $\tan \delta$ pour tous les matériaux. Dans ces conditions, GHF présente un module E' entre 30 °C et 40 °C atteignant la valeur de référence qui est celle de la dentine à 37 °C, soit 15 Gpa. L'effet plastifiant de l'eau aurait pourtant en théorie dû entrainer des effets inverses sur tous les matériaux. En réalité, ce phénomène semble imputable à une post-polymérisation se produisant au cours de ce laps de temps du fait du stockage à 37 °C (Vouvoudi et Sideriou, 2012). Cela étant, cette variation des valeurs relevées est le résultat complexe de différents facteurs interagissant. En premier lieu, l'élévation de température induit une post-polymérisation dont l'importance est sous la dépendance du taux de conversion initialement obtenu avant immersion et de la structure tridimensionnelle du réseau polymère. En effet, pour qu'il y ait post-polymérisation, il faut qu'il y ait possibilité de mouvement pour les chaînes non saturées. Plus le taux de conversion est initialement élevé, moins la post-polymérisation sera importante (Jacobsen et Darr, 1997). Selon notre protocole, les échantillons sont photo-polymérisés durant 240 s au total, avec 120 s d'insolation par face. Cette méthode a vraisemblablement optimisé le taux de conversion par rapport à la photo-polymérisation habituellement réalisée en situation clinique (Koliniotou-Kubia et Jacobsen, 1990). Dès lors, l'augmentation de E' et la diminution de $\tan \delta$ sont sans doute minorées ici. Pour autant, il ne faut pas oublier que l'eau distillée joue potentiellement un rôle de plastifiant du fait de la capacité d'absorption d'eau des matériaux,

effet se soldant par une diminution de E' et une augmentation de $\tan \delta$. La solubilisation des matériaux est également à prendre en ligne de compte ainsi que la dégradation potentielle de l'agent de couplage liant la matrice aux charges (Karabela et Sideriou, 2008). Tous ces éléments vont se superposer et rendent dès lors complexe l'interprétation des résultats qui ne sont pas imputables à la seule post-polymérisation. Ces éléments montrent bien la difficulté qu'il y a à tenter de se rapprocher tant que possible des situations cliniques au cours des études *in vitro* afin de leur conférer le plus de justesse possible afin de juger de l'aptitude des matériaux à remplir le cahier des charges pour lequel ils ont été conçu.

La DMTA offre une méthode simple d'emploi, précise et d'une excellente reproductibilité pour caractériser du point de vue mécanique les matériaux viscoélastiques dont font partie ces résines composites fluides. Il apparaît, pour les matériaux testés dans notre étude et selon nos conditions expérimentales, qu'une variation de la température dans une fourchette physiologique de 10 °C à 55 °C génèrent des modifications des propriétés mécaniques sans pour autant que le matériau ne soit altéré. Il apparaît également que le taux de charges en volume représente le paramètre fondamental du comportement mécanique desdits matériaux. A ce titre, il devrait figurer clairement sur les notices d'utilisation des résines composites fluides pour constituer un des critères majeurs guidant le choix des praticiens.

4.6. Evolution de l'absorption et de la solubilité en fonction du taux de charges

Afin d'évaluer l'impact de la variation du taux de charges sur les capacités d'absorption et de solubilité des résines composites, nous avons pour notre étude suivi les recommandations de la norme ISO 4049. Il est important de rappeler que les échantillons de résines composites expérimentales ont été immergées dans quatre milieux différents, à savoir de l'eau distillée, de la salive artificielle, de l'acide lactique et du bicarbonate de sodium alors que les échantillons de résines composites commerciales ont été immergés uniquement de l'eau distillée (suivant ainsi exactement les recommandations de ladite norme).

L'influence de l'absorption d'eau et de la solubilité sur le comportement des matériaux de restauration à base de résine, tant en termes de biofonctionnalité qu'en termes de biocompatibilité, en font des propriétés extrêmement importantes à évaluer.

Dans notre étude sur les résines composites expérimentales, les résultats d'absorption et de solubilité ne présentent pas de différence significative entre l'eau distillée et la salive artificielle. Certains auteurs trouvent une absorption moins importante dans l'eau que dans la salive et une solubilité plus importante dans l'eau. L'explication la plus probable à ces constatations semble être que le mouvement ionique suit le gradient osmotique. Toutefois, cette différence n'est retrouvée que pour certains matériaux (Martin et coll., 2003 ; Musanje et coll., 2003). Zhang et Xu, eux dans leurs travaux, constatent un comportement similaire des matériaux dans l'eau distillée et dans la salive artificielle s'agissant de l'absorption. Pour la solubilité, une solubilité légèrement supérieure dans la salive artificielle que dans l'eau est relevée (Zhang et coll., 2008). On trouve donc des résultats contradictoires dans la littérature. Sans doute des durées d'immersion différentes et des salives artificielles de compositions diverses sont-elles à l'origine de ces variations. La standardisation d'une composition de salive artificielle et d'un temps d'immersion s'avère indispensable si l'on souhaite pouvoir réaliser des travaux comparables. Température de la pièce et degré d'hygrométrie au cours des phases de pesées semblent être également importants à maîtriser et à standardiser. Pour autant, la lecture de la littérature semble indiquer d'une façon générale un comportement des résines composites assez similaires en termes d'absorption et de solubilité et de cinétique de dégradation dans ces deux milieux minorant ainsi quelque peu l'intérêt qu'il peut y avoir à utiliser une salive artificielle par rapport à de l'eau distillée.

Dans notre étude sur les matériaux expérimentaux, quel que soit le matériau, c'est le milieu alcalin qui engendre l'absorption la plus importante. La solubilité est aussi majorée en milieu alcalin par rapport à la salive artificielle et à l'eau. Certains travaux montrent que le milieu alcalin est effectivement agressif pour les résines composites : il semblerait que des microfissures apparaissent entre charges et matrice, que les polymères soient déformés voire détruits et que les charges soient partiellement dissoutes dans de telles conditions (Prakki et coll., 2004). On comprend dès lors que ces zones dégradées constituent autant de logements potentiels pour le liquide d'immersion qui ainsi va s'insinuer au cœur de la structure du matériau majorant d'autant plus absorption et solubilité. Ces auteurs concluent que des tests d'immersion en milieu fortement alcalin pourraient représenter une méthode appropriée pour accélérer la dégradation des composites et apporter des informations prédictives quant à leur durabilité potentielle. On s'éloignerait alors des conditions *in vivo*.

Les mesures d'absorption et de solubilité des résines composites dans de l'acide lactique, elles, ont pour objectif à l'inverse de se rapprocher des conditions cliniques puisque l'acide lactique est le produit du catabolisme des bactéries constituant de la flore orale. Pour autant, ainsi que l'indiquent Nicholson et coll. en 2003, les résines composites « pures », par opposition aux compomères ou aux ciments verres ionomères modifiés par adjonction de résine, semblent relativement peu affectées en milieu faiblement acide et ce plus particulièrement si le temps d'immersion est court. L'utilisation d'acide citrique, plus agressif pour les polymères en hydrolysant les éventuelles liaisons esters matricielles et en aboutissant à la formation de groupes libres d'acide carboxylique au sein du réseau polymère, engendre des variations de comportement plus marquées en termes d'absorption et de solubilité.

En réalité, il s'agit de s'interroger sur l'objectif que l'on souhaite atteindre au cours de ces expérimentations. Si l'objectif de la manipulation est d'accélérer l'hydrolyse d'une résine composite et de produire rapidement des dommages structurels pour évaluer de façon prédictive les performances mécaniques *in vitro*, on préférera alors utiliser des milieux très fortement alcalins ou très fortement acides. *A contrario*, une volonté d'évaluation de l'absorption et de la solubilité dans des conditions plus proches des conditions cliniques doit faire préférer l'utilisation d'eau distillée ou de salive artificielle ou encore de solutions faiblement acides. Notre volonté de travailler au plus proche des conditions cliniques et les conclusions tirées quant aux difficultés de reproductibilité et de comparaison inter-études lors de l'utilisation de salive artificielle nous ont amené à réaliser les études suivantes, en immergeant nos échantillons uniquement dans de l'eau distillée, reproduisant ainsi exactement les recommandations de la norme ISO 4049. Cependant s'agissant des recommandations de cette norme, il est toutefois bon de rappeler qu'elles ont été mises au point de façon à déterminer les valeurs d'absorption et de solubilité intrinsèques des monomères à des fins de contrôle des produits pour les fabricants : ce faisant, les procédures employées s'éloignent des procédures cliniques. Ainsi, par exemple, la première dessiccation, évidemment inexistante en bouche avant le contact avec les fluides oraux, a tendance à minorer les résultats de la solubilité des matériaux et une solubilité supérieure devra être attendue dans des conditions cliniques vraies (Mortier et coll., 2005). De même, l'immersion des échantillons dans de la salive artificielle ou dans des solutions à différents pH permettrait de se rapprocher plus justement de la situation orale. Cela étant la norme ISO 4049 reste un

protocole intéressant : précis et reproductible, il est le seul largement répandu et employé permettant ainsi des comparaisons inter-études.

S'agissant des résines composites expérimentales, les résultats que nous obtenons (tous milieux d'immersion confondus) avec des valeurs d'absorption situées entre $21,37 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ et $29,59 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ et des valeurs de solubilité entre $0,93 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ et $1,99 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ restent largement en deçà des valeurs maximales recommandées ($40 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour l'absorption et $7,5 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour la solubilité) par la norme ISO 4049. S'agissant des résines composites commerciales, nos résultats pour GRF, GHF, BUL et XTE, avec des valeurs allant de $10,79$ à $18,08 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour l'absorption et de $1,06$ à $3,01 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour la solubilité, restent également en deçà des valeurs préconisées pour les matériaux de restaurations coronaires par la norme ISO 4049. CLI, dont l'indication n'est pas la restauration coronaire, se situe, quant à elle, à la limite de ces valeurs avec des résultats de $40,70$ et $7,09 \mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ respectivement pour l'absorption et la solubilité.

Rappelons que pour rendre une résine composite fluide, les fabricants peuvent agir sur deux leviers. La première possibilité consiste à enrichir la composition de monomères abaisseurs de viscosité à type de TEGDMA, de propane diméthacrylate et dans une moindre mesure d'UDMA, qui n'est pas un « diluant » à proprement parler mais qui présente tout de même une masse molaire inférieure au Bis-GMA. La seconde possibilité consiste à abaisser le taux de charges en volume par rapport au volume de matrice. Les deux possibilités peuvent bien sûr s'envisager simultanément à des degrés divers. Nous détaillerons par la suite l'importance de ces éléments.

S'agissant de l'absorption, rappelons également que l'eau est capable de diffuser dans la matrice résineuse du fait du rayon de sa molécule d'environ $0,16 \text{ nm}$, de taille inférieure à la distance existant entre les chaînes de polymères, (Tamaï et coll., 1995). Deux explications sont données 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 ; Pfeifer et coll., 2011) : ainsi la polarité de la structure moléculaire, la présence de groupements hydroxyles disponibles, la longueur et la structure tridimensionnelle des chaînes de la matrice ou encore la présence d'espèces chimiques résiduelles hydrophiles sont susceptibles d'influencer la capacité d'absorption des matériaux (Marcovich et coll., 1999 ; Kerby et coll., 2009 ; Rüttermann et coll., 2010). Autrement dit, la nature et la proportion des différents monomères constituant le réseau polymère est un facteur important pour expliquer les différences de comportement en milieu hydrique des matériaux. Différents travaux ont indiqué que l'absorption est plus importante pour les résines à base de Bis-GMA (et ses deux groupements hydroxyles par molécule) que pour celles à base d'UDMA (Braden et Davy, 1986), et qu'elle est plus faible pour celles à base de Bis-EMA qui ne présente plus les fonctions hydroxyles du Bis-GMA par rapport à celles à base d'UDMA (Sideriou et coll., 2003). Par ailleurs, les résines riches en TEGDMA sont connues pour former des réseaux hautement denses mais non homogènes : cette hétérogénéité favorise le logement de l'eau du fait des micropores formés entre les *clusters* (grappes) de polymères et majore la capacité d'absorption (Kalachandra et Turner, 1987 ; Sideriou et coll., 2003).

Dans notre étude, les trois résines composites fluides expérimentales utilisées possèdent la même matrice résineuse composée de Bis-GMA, d'UDMA et de TEGDMA, monomères bien connus et éprouvés, en proportions identiques à hauteur d'un tiers de la masse pour chacun d'entre eux. On sait que le type et la proportion des différents monomères ont une influence sur la capacité d'absorption et la solubilité des matériaux. Ainsi, le fait d'utiliser trois matrices expérimentales strictement identiques permet de s'affranchir de cette donnée « type et proportion des monomères » : si la composition matricielle influence le résultat en valeur absolue, elle n'est de fait pour nos matériaux expérimentaux pas à l'origine des différences entre les résultats. Les données que nous obtenons montrent toute l'importance du taux de charges sur les propriétés d'absorption d'eau et de solubilité. En effet, le matériau le plus chargé, le matériau EXPD absorbe et se solubilise significativement moins

que les deux autres matériaux et le matériau le moins chargé, le matériau EXPF absorbe et se solubilise significativement plus que les deux autres.

Concernant les résines composites commerciales, GRF et GHF absorbent significativement moins que les autres matériaux et CLI absorbe significativement plus. On constate que la nature des monomères, si elle est évidemment importante pour participer à la compréhension des résultats, ne suffit pas ici. En effet, si l'on se tenait strictement au paramètre «nature des monomères constituants», les résultats pourraient même sembler incohérents. En réalité, ici aussi, nous constatons que le taux de charges est effectivement un autre paramètre fondamental.

Nous pouvons en premier lieu expliquer ces données par une raison simple : en effet, à volume équivalent, plus un matériau est chargé, moins il présente de matrice résineuse dont on sait qu'elle est la principale responsable du potentiel d'absorption et de solubilité. Dès lors, on comprend aisément la haute absorption de la résine composite dite ultra-fluide CLI avec un très faible taux de charges (et ainsi une grande proportion de phase matricielle) voulu par le fabricant au vu de son indication clinique exclusive de scellement de puits et fissures. A l'inverse, GHF et GRF, avec leur taux de charges en volume respectivement de 68 et 65,6 %, présentent bien la capacité d'absorption significativement la plus faible.

Cela étant, d'autres facteurs entrent en ligne de compte : la qualité des liens entre charges et matrice important également. En effet une éventuelle adhésion limitée entre ces éléments peut déterminer des voies de pénétration capillaires acheminant et logeant l'eau influençant ainsi la capacité d'absorption (Kalachandra et Turner, 1987). 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). Ce facteur reste néanmoins extrêmement difficile à apprécier, les fabricants se retranchant derrière le secret de fabrication et ne délivrant aucune information à ce sujet. En effet, des charges minérales, pour être incorporées dans le réseau polymère et ne pas se comporter comme des défauts ou des concentrateurs de contraintes, sont rendues organophiles grâce à l'utilisation d'un agent de couplage bi-fonctionnel présentant un pôle organophile et un pôle

minéralophile : les organo-silanes sont généralement utilisés à cet effet. Or 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. Enfin, la présence de bulles dans le matériau peut également jouer un rôle important dans l'absorption d'eau. Certains travaux soulignent effectivement l'influence de bulles accidentellement incluses dans l'obturation et libérant un volume potentiel d'absorption dans lesquels l'eau diffuse sans aucun lien chimique avec la structure du matériau (Oysaed et Ruyter, 1986).

S'agissant de la solubilité, elle est mesurée, selon le protocole ISO 4049, après l'absorption d'eau et après 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 l'eau, libère des charges et des composés solubles formant des « micro-vides » permettant la diffusion rapide de l'eau 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 encore donc, à volume de matériau équivalent, moins un matériau est chargé, plus la matrice résineuse est importante et peut potentiellement libérer des monomères non convertis.

Les données que nous obtenons pour les résines composites expérimentales confirment bien toute l'importance du taux de charges concernant les propriétés de solubilité. En effet, le matériau le plus chargé, le matériau EXPD se solubilise significativement moins que les deux autres matériaux et le matériau le moins chargé, le matériau EXPF se solubilise significativement plus que les deux autres.

S'agissant des matériaux commerciaux, on peut également constater que CLI, matériau le moins chargé, présente effectivement une solubilité significativement supérieure à celle des autres matériaux.

En fait, c'est la mise en place extrêmement rapide d'un réseau polymère rigide au cours de la polymérisation radicalaire qui laisse de nombreuses unités monomériques non polymérisées potentiellement solubles. En effet, tandis que la croissance des chaînes de polymères se poursuit, interagissant entre elles et formant un enchevêtrement, la viscosité du milieu augmente. Il en résulte une perte de la possibilité de mobilité des chaînes conférant une certaine rigidité au réseau abritant en son sein des monomères qui ne trouveront pas à se lier. Cela signifie donc que directement combiné au facteur « taux de charges », un élément important de la solubilité d'une résine composite est le taux de conversion des monomères : un taux plus faible favorise la solubilité (Yap et Lee, 1997 ; Mortier et coll., 2009).

La présence de bulles dans le matériau va ainsi 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 favorisant la solubilité. Aussi le conditionnement industriel initial, la facilité de manipulation du matériau, l'utilisation d'embouts applicateurs de diamètres variables et la possibilité de son insertion en minimisant l'inclusion de bulles sont autant de paramètres influents (Fano et coll., 1995 ; Balthazard et coll., 2014). Ainsi les trois résines composites fluides expérimentales et les cinq résines commerciales sont conditionnées en seringue à embout métallique interchangeable permettant d'injecter le matériau et de rester ainsi au contact des parois du volume à remplir en diminuant le risque d'inclusion d'air.

Comme pour l'absorption, le facteur « nature des monomères » ne peut évidemment pas non plus être négligé. Ainsi, plus un matériau est proportionnellement riche en TEGDMA, plus il est potentiellement soluble (Tanaka et coll., 1991 ; Örtengren et coll., 2001). Ceci pourrait être expliqué par la plus petite taille du monomère de TEGDMA, plus mobile et donc plus facilement libéré qu'un monomère de masse molaire plus importante (Gedde, 1995). La présence de HEDMA dans GRF est également un point important participant sans doute à sa solubilité plus élevée que GHF, BUL et XTE. Le 1,6 hexanediol, utilisé largement dans l'industrie des polymères à des fins d'optimisation des propriétés mécaniques, est soluble dans l'eau (Marcolli et Krieger, 2006 ; Horan et coll., 2009).

Là encore, comme pour l'absorption, la nature des charges et leurs liens avec la matrice sont également des facteurs importants. Des éléments ajoutés pour augmenter la radio-opacité comme le baryum sont également susceptibles de se solubiliser (Oysaed et Ruyter, 1986 ; Söderholm, 1990). Cela étant, si le réseau de polymères entourant les charges joue efficacement son rôle de cage protectrice malgré l'hydrolyse du silane, la solubilité

théorique de ces éléments ne se traduit pas par une perte de masse du matériau (Oysaed et Ruyter, 1986).

Notre volonté au travers de cette étude est d'indiquer combien un taux de charges élevé, sans nuire à la capacité de la résine composite fluide à s'étaler, peut apparaître comme une solution de choix pour minorer l'absorption d'eau et la solubilité dont on sait qu'elles sont responsables de diminution des propriétés mécaniques, de variations dimensionnelles néfastes pour l'étanchéité interfaciale, d'instabilité colorimétrique et de potentiels effets délétères en termes de biocompatibilité.

CONCLUSION

Conclusion

L'engouement toujours plus marqué des praticiens pour la dentisterie adhésive et la mise au point de nombreuses résines composites par les industriels à des fins d'élaboration d'un produit répondant le plus parfaitement possible aux exigences fonctionnelles et biologiques demandées par les professionnels et les patients, ont en fin de compte, à la fois élargi les possibilités thérapeutiques, mais également engendré une difficulté à choisir un matériau en ayant une pleine connaissance de ses caractéristiques.

De façon optimale, un matériau de restauration coronaire doit répondre à un large cahier des charges mêlant des critères physico-chimiques, mécaniques et biologiques afin d'en assurer l'innocuité et d'autoriser la longévité des traitements en odontologie conservatrice. La biocompatibilité d'une part et la biofonctionnalité d'autre part apparaissent comme étant les deux notions fondamentales requises pour un matériau d'obturation à usage dentaire.

Un matériau d'obturation devrait en effet idéalement présenter une contraction de prise et des contraintes de contraction les plus faibles possible, une capacité d'absorption hydrique et de solubilisation nulle, des propriétés physiques, mécaniques et optiques optimales semblables à celles des différents tissus de l'organe dentaire. Cela reste toutefois aujourd'hui encore une utopie. Dans notre travail, nous avons souhaité avancer dans l'hypercaractérisation de différentes résines composites fluides à usage dentaire et dans la compréhension de l'influence de la variation du taux de charges sur le comportement de ces matériaux. Pour ce faire, nous avons travaillé à partir de résines composites fluides expérimentales développées spécifiquement présentant une matrice commune et un taux de charges variable afin de s'affranchir de l'influence du « paramètre matrice », et ainsi de comprendre plus spécifiquement l'influence de la variation du taux de charges. Nous avons toutefois complété ce travail en étudiant également des résines composites fluides disponibles dans le commerce afin d'être au plus proche de la réalité clinique. Les caractéristiques rhéologiques, la dureté, la contraction de prise, le comportement mécanique dynamique en flexion ainsi que la capacité d'absorption d'eau et la solubilité de ces deux groupes de matériaux expérimentaux et commerciaux ont été étudiés.

Pour les matériaux testés dans notre étude, il apparaît clairement que les valeurs de taux de charges communiquées par les fabricants doivent être considérées avec une certaine réserve du fait de la non-standardisation des techniques de détermination dudit taux de charges.

L'étude des propriétés rhéologiques a permis de montrer qu'une basse viscosité et un faible comportement élastique à basse fréquence de cisaillement avant photopolymérisation peuvent être associés à un taux de charges élevé assurant ainsi un bon compromis entre capacité d'étalement du matériau, comportement idéalement recherché dans certaines éventualités cliniques, et micro-dureté après photopolymérisation.

La micro-dureté de surface des matériaux apparaît comme étant sous l'influence de nombreux facteurs interdépendants dont l'un des principaux est le taux de charges ; mais, à taux de charges équivalents, la structure polymère révèle toutefois toute son importance. Cependant, une période d'immersion prolongée dans de l'eau distillée à 37 °C affecte diversement la micro-dureté de surface des matériaux ; ainsi une micro-dureté initiale très élevée associée à un taux de charges important n'est pas une garantie suffisante pour se préserver des effets délétères de l'eau en termes de plastification.

Notre étude a également confirmé l'influence positive de l'augmentation du taux de charges sur la diminution de la contraction volumétrique de prise du matériau. Un taux de charges important tend en effet à diminuer de façon indirecte le retrait de prise puisqu'il implique une diminution relative de la quantité de matrice responsable de la contraction à volume équivalent de matériau. Toutefois, l'étude de nos matériaux commerciaux indique à quel point la nature matricielle joue également un rôle prépondérant. L'utilisation majorée dans les résines composites fluides de monomères aliphatiques de faible masse molaire à des fins d'abaissement de la viscosité du mélange avant photopolymérisation est directement responsable d'une augmentation de la contraction de prise du fait d'un plus grand nombre de mise en place de liaisons covalentes entre les monomères par unité de volume.

L'analyse mécanique thermique dynamique, méthode précise et reproductible pour caractériser les matériaux viscoélastiques dont font partie les résines composites fluides, a montré pour les matériaux testés et selon nos conditions expérimentales qu'une variation de la température dans une fourchette physiologique de 10 °C à 55 °C génère des modifications des modules de conservation et de perte sans pour autant que le matériau ne soit altéré, la température physiologique maximale intra-orale n'étant pas suffisante pour que les matériaux atteignent la température de transition vitreuse. Il apparaît également que le taux de charges

en volume représente le paramètre fondamental du comportement mécanique desdits matériaux.

La capacité d'absorption hydrique et la solubilité des résines composites sont des propriétés importantes à connaître et à intégrer dans le faisceau de paramètres visant à évaluer l'aptitude d'un matériau à répondre au cahier des charges cliniques pour lequel il a été conçu. Notre travail a permis de confirmer que de l'eau distillée à 37 °C est un milieu d'immersion à la fois simple et suffisant pour mimer le milieu intra-oral et que le recours à des milieux de pH variable ou à des milieux riches en électrolytes n'apporte pas d'informations supplémentaires. Notre étude a montré à quel point un taux de charges important en volume, limitant ainsi le volume matriciel à volume de matériau équivalent, est un facteur favorable aboutissant à minorer capacité d'absorption et solubilité des résines composites fluides. Ainsi la mise sur le marché récente de résines composites de faible viscosité hautement chargées paraît, du point de vue de l'absorption et de la solubilité, donc du point de vue de la biofonctionnalité et de la biocompatibilité, tout à fait intéressante.

Les résines composites fluides font désormais pleinement partie de l'arsenal thérapeutique des praticiens. Pour autant, derrière la dénomination de résines composites fluides, se cachent de nombreux produits aux compositions et aux propriétés diverses influençant dès lors directement leur champ d'indication.

L'absence de données complètes sur les produits empêche toute supposition prédictive quant à leur comportement et justifie les expérimentations *in vitro* tout en amputant celles-ci d'une possibilité de compréhension complète des phénomènes observés.

En théorie, un praticien se devrait de connaître la composition exacte des produits qu'il utilise, ce qui lui est interdit par la non-communication des compositions et des proportions exactes par les fabricants. On pourra essentiellement retenir qu'un taux de charges important représente un facteur favorable en termes de comportement physico-chimique et mécanique, et qu'il devrait constituer un des critères majeurs guidant le choix des praticiens. A ce titre, il devrait figurer clairement sur les notices d'utilisation des résines composites fluides.

Il apparaît pour autant que la nature et la proportion des différents monomères constituants jouent également un rôle fondamental dans le comportement des résines composites fluides. Afin de tenter de comprendre et de quantifier en quelque sorte le rôle de

chacun desdits monomères, la poursuite de notre travail à l'aide de résines composites fluides expérimentales déformulées possédant le même taux de charges mais de composition matricielle connue et à proportion de monomères variable serait source d'information permettant d'aller plus avant dans la compréhension des matériaux.

Par ailleurs, une voie extrêmement intéressante à explorer dans la recherche d'un matériau répondant le plus exactement possible aux exigences de la biocompatibilité serait de s'engager dans la voie de la mise en œuvre d'une phase dispersée, charges minérales ou organo-minérales présentant des propriétés anti-microbiennes venant s'ajouter aux rôles mécaniques et optiques attendus desdites charges. Cette voie d'exploration s'avèrerait particulièrement bénéfique notamment dans le cadre des résines composites fluides dont l'un des champs d'indication se trouve être le scellement prophylactique des puits et fissures des surfaces dentaires. L'incorporation de telles charges à visée antiseptique dans une matrice ultra-fluide permettrait même d'envisager le recouvrement des surfaces dentaires lisses actuellement non prises en compte dans le scellement prophylactique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. ABDALLA A.I., ALHADAINY H.A., GARCIA-GODOY F. Clinical evaluation of glass-ionomer and compomers in Class V carious lesions. *Am J Dent.* 1997;10:18-20.
2. ABE Y., LAMBRECHTS P., INOUE S., BRAEM M.J.A., TAKEUCHI M., VANHERLE G., VAN MEERBEEK B. Dynamic elastic modulus of “packable” composites. *Dent Mater.* 2001;17:520-25.
3. AGASSANT J.P., AVENAS P., CARREAU P.J., SERGENT J.P., GENNES P.G., VERGNES B., VINCENT M. Mise en forme des polymères : approche thermomécanique de la plasturgie. 4^e édition, Paris Lavoisier : Tec & doc, 2014, 844 p.
4. AGUIAR F.H., BRACEIRO A.T.B., AMBROSANO G.M.B., LOVADINO JR. Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media. *Dent Mater.* 2005; 21:1098-103.
5. AGUIAR F.H., LAZZARI C.R., LIMA D.A., AMBROSANO G.M.B., LOVADINO JR. Effect of light curing tip distance and resin shade on microhardness of a hybrid resin composite. *Braz Oral Res.* 2005;19(4):302-6.
6. AGUIAR F.H., ANDRADE K.R., LIMA D.A., AMBROSANO G.M., LOVADINO Jr. Influence of light curing and sample thickness on microhardness of a composite resin. *Clin Cosmet Investig Dent.* 2009;1:21-5.
7. AKASHI A., MATSUYA Y., UNEMORI M., AKAMINE A. The relationship between water sorption characteristics and the mechanical strength of resin-modified glass-ionomer cements in long term water storage. *Biomaterials.* 1999;20:1573-78.
8. AL-SHARAA K.A., WATTS D.C. Stickiness prior to setting of some light cured resin composites. *Dent Mater.* 2003;19:182-7.
9. ALSHALI R.Z., SILIKAS N., SATTERHWAITE J.D. Degree of conversion of bulk-fill compared to conventional resin-composites at two time intervals. *Dent Mater.* 2013;29:213-7.
10. ALSHALI R.Z., SALIM N.A., SATTERHWAITE J.D., SILIKAS N. Post-irradiation hardness development, chemical softening, and thermal stability of bulk-fill and conventional resin-composites. *J Dent.* 2015;43:209-18.

11. ALSTER D., FEILZER A.J., DE GEE A.J., DAVIDSON C.L. Polymerization contraction stress in thin resin composite layers as a function of layer thickness. *Dent Mater.* 1997;13:146-50.
12. ALTHOFF O., HARTUNG M. Advances in light curing. *Am J Dent.* 2000;13::77D-81D.
13. ASMUSSEN E., PEUTZFELDT A. Influence of specimen diameter on the relationship between subsurface depth and hardness of a light-cured resin composite. *Eur J Oral Sci.* 2003;111:543-46.
14. ATTIN T., BUCHALLA W., KIELBASSA A.M., HELLWIG E. Curing shrinkage and volumetric changes of resin-modified glass ionomère restorative materials. *Dent Mater.* 1995;11:359-62.
15. AW T.C., NICHOLLS J.I. Polymerization shrinkage of densely-filled resin composites. *Oper Dent.* 2001;26:498-504.
16. BADRA V.V., FARAONI J.J., RAMOS R.P., PALMA-DIBB R.G. Influence of different beverages on the microhardness and surface roughness of composite resins. *Oper Dent.* 2005;30:213-9.
17. BALTHAZARD R., JAGER S., DAHOUN A., GERDOLLE D., ENGELS-DEUTSCH M., MORTIER E. High-resolution tomography study of the porosity of three restorative composite resins. *Clin Oral Invest.* 2014; 18(6):1613-8.
18. BAUSCH J.R., DE LANGE C., DAVIDSON C.L., PETERS A., DE GEE A.J. Clinical significance of polymerization of composite resins. *J Dent Prosthet.* 1982; 48:59-67.
19. BARNES H.A., HUTTON J.F., WALTERS K. An introduction to rheology. New York, Elsevier;1989.
20. BAYNE S., HEYMANN H., SWIFT E. Update on dental composite restorations. *J Am Dent Assoc.* 1994;125:687-701.
21. BAYNE S.C., THOMPSON J.Y., SWIFT Jr E.J., STAMATIADES P., WILKERSON M. A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc.* 1998;129:567-77.
22. BELLENGER V., VERDU J., MOREL E. Structure-properties relationship for densely cross-linked epoxyamine systems based on epoxide or amine mixtures. *J Mater Sci.* 1989;24:63-68.

23. BEUN S., GLORIEUX T., DEVAUX J., VREVEN J., LELOUP G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater.* 2007;23:51-9
24. BEUN S., BAILLY C., DEVAUX J., LELOUP G. Rheological properties of flowable resin composites and pit and fissure sealants. *Dent Mater.* 2008;24:548-555.
25. BEUN S., BAILLY C., DABIN A., VREVEN J., DEVAUX J., LELOUP G. Rheological properties of experimental BisGMA/TEGDMA flowable resins composites with various macrofiller/microfiller ratio. *Dent Mater.* 2009;25:198-205.
26. BEUN S., BAILLY C., DEVAUX J., LELOUP G. Physical, mechanical and rheological characterization of resin-based pit and fissure sealants compared to flowable resin composites. *Dent Mater.* 2012;28:349-359.
27. BICALHO A.A., TANTBIROJN D., VERSLUIS A., SOARES C.J. Effect of occlusal loading and mechanical properties of resin composite on stress generated in posterior restorations. *Am J Dent.* 2014;27:129-33.
28. BLACK G.V. A work on operative dentistry. Saunders Co. London 3rd Ed, p.317, 1917.
29. BLACK G.V. Operative dentistry. Chicago. Medico-dental Publishing, 1924.
30. BRADEN M., DAVY K.W. Water sorption characteristics of some unfilled resins. *Biomaterials.* 1986;7:474-5.
31. BRAEM M., VAN DOREN V.E., LAMBRECHTS P., VANHERLE G. Determination of Young's modulus of dental composites : a phenomenological model. *J Dent Sci.* 1987;22:2037-42.
32. BRAEM M., FINGER W., VAN DOREN V.E., LAMBRECHTS P., VANHERLE G. Mechanical properties and filler fraction of dental composites. *Dent Mater.* 1989; 5:346-349.
33. BRANDYOPADHYAY S. A study of the volumetric setting shrinkage of some dental materials. *J Biomed Mater Res.* 1982;16:135-44.
34. BORGES A.B., TORRES C.R., CASSIANO K.V., TOYAMA R.V., PUCCI C.R. Influence of matrix and insertion technique on the microleakage and microhardness of posterior composite restorations. *Gen Dent.* 2009;57:163-70.
35. BOWEN R.L. Dental filling materials comprising vinyl-silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl methacrylate. US patent. 1962;3;006,112.

36. BOWEN R.L. Properties of a silica reinforced polymer for dental restorations. *J Am Dent Assoc.* 1963;66:57-64.
37. BOWEN R.L. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues and bonding to dentin improved by pretreatment and the use of surface active. *J Dent Res.* 1965;44:903-921.
38. BUONOCORE M.G. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res.* 1955;34:849-853.
39. BUONOCORE M., WILEMAN W., BRUDEVOLD F. A report on a resin composite capable of bonding to human dentin surfaces. *J Dent Res.* 1956;35:846-851.
40. CALAIS J.G., SODERHOLM K.J. Influence of filler type and water exposure on flexural strength of experimental composite resins. *J Dent Res.* 1988;67:836-40.
41. CATTANI-LORENTE M.A., DUPUIS V., PAYA N.J., MOYA F., MEYER J.M. Effect of water on the physical properties of resin-modified glass-ionomer cements. *Dent Mater.* 1999;15:71-8.
42. CHOI K.K., CONDON J.R., FERRACANE J.L. The effect of adhesive thickness on polymerization contraction stress of composite. *J Dent Res.* 2000;79:812-7.
43. COLON P., LECORRE A. Traitement conservateur des destructions dentaires non carieuses. *Real Clin.* 2005;16:53-62.
44. CONDON J.R., FERRACANE J.L. Reduction of composite contraction stress through non-bonded microfiller particles. *Dent Mater.* 1998;14:256-60.
45. CONDON J.R., FERRACANE J.L. Assessing the effect of composite formulation on polymerization stress. *J Am Dent Assoc.* 2000;131:497-503.
46. COOK W.D., MOOPNAR M. Influence of chemical structure on the fracture behavior of dimethacrylate composite resins. *Biomaterials.* 1990;11:272-6.
47. CZASCH P., ILLIE N. In vitro comparison of mechanical properties and degree of cure of a self-adhesive and four novel flowable composites. *J Adhes Dent.* 2013;15: 229-36.
48. D'ALPINO P.H., BECHTOLD J., DOS SANTOS P.J., ALONSO R.C., DI HIPOLITO V., SILIKAS N., RODRIGUES F.P. Methacrylate and silorane-based composite restorations: hardness, depth of cure and interfacial gap formation as a function of the energy dose. *Dent Mater.* 2011;27:1162-9.

49. DA FONTE PORTO CARREIRO A., DOS SANTOS CRUZ C.A., VERGANI C.E. Hardness and compressive strength of indirect composite resins: effects of immersion in distilled water. *J of Oral Rehabil.* 2004;31:1085-1089.
50. DA SILVA E.M., POSKUS L.T., GUIMARAES J.G. Influence of light-polymerization modes on the degree of conversion and mechanical properties of resin composites: a comparative analysis between a hybrid and a nanofilled composite. *Oper Dent.* 2008;33:287-93.
51. DARMANI H., AL-HIYASAT A.S. The effects of bis-GMA and TEGDMA on female mouse fertility. *Dent Mater.* 2006;22:353-8.
52. DAUVILLIER B.S., AARNTS M.P., FEILZER A.J. Developments in shrinkage control on adhesive restoratives. *J Esth Dent.* 2000;12:291-9.
53. DAVIDSON C.L., DE GEE A.J., FEILZER A.J. The competition between the composite-dentin bond strength and the polymerization contraction stress. *J Dent Res.* 1984;63:1396-9.
54. DAVIDSON C.L., FEILZER A.J. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer based restoratives. *J Dent.* 1997;25:435-40.
55. DECUP F., TISON B., LASFARGUES J.J. Intervention restauratrice minimale : mini-cavités et mini-obturations. EMC (Elsevier SAS Paris), Odontologie. 2006;23-144-A-10.958.
56. DE GEE A.J., DAVIDSON C.L., SMITH A. A modified dilatometer for continuous recording of volumetric polymerization shrinkage of composite restorative materials. *Journal of Dentistry.* 1981;9:36-42.
57. DE MORAES R.R., MACHADO MARIMON J.L.M., JOCHIMS SCHNEIDER L.F.J., COELHO SINHORETI M.A., CORRER-SOBRINHO L., BUENO M. Effects of 6 months of aging in water on hardness and surface roughness of two microhybrid dental composites. *J of Prosth.* 2008;17:323-6.
58. EMAMI N., SÖDERHOLM K.J.M. Dynamic mechanical thermal analysis of two light-cured dental composites. *Dent Mater.* 2005;21:977-83.
59. ERICSON D. Minimally invading dentistry. *Oral Health Prev Dent.* 2003;1(2):91-2.
60. FAYLE S.A. Molar Incisor Hypomineralisation : restorative management. *Eur J Paediatr Dent.* 2003;3:121-6.
61. FEIGAL R.J. The use of pit and fissure sealants. *Pediatric Dentistry.* 2002;5:415-22.

62. FEILZER A.J., DE GEE A.J., DAVIDSON C.L. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. *J Dent Res.* 1987;66:1636-9.
63. FEILZER A.J., DE GEE A.J., DAVIDSON C.L. Curing contraction of composite and glass-ionomer cements. *J Prosthet Dent.* 1988;59:297-300.
64. FEILZER A.J., DE GEE A.J., DAVIDSON C.L. Quantitative determination of stress reduction by flow in composite resin restorations. *Dent Mater.* 1990a;6:167-171.
65. FEILZER A.J., DE GEE A.J., DAVIDSON C.L. Relaxation of polymerization contraction shear stress by hygroscopic expansion. *J Dent Res.* 1990b;69:39-9.
66. FEILZER A.J., DOOREN L.H., DE GEE A.J., DAVIDSON C.L. Influence of light intensity on polymerization shrinkage and integrity of restoration-cavity interface. *Eur J Oral Sci.* 1995a;103:322-6.
67. FEILZER A.J., KAKABOURA A.I., DE GEE A.J., DAVIDSON C.L. The influence on the development of setting shrinkage stress in traditional and resin-modified glass ionomère cements. *Dent Mater.* 1995b;11:186-90.
68. FERRACANE J.L., MOSER J.B., GREENER E.H. Rheology of composite restoratives. *J Dent Res.* 1981;60:1678-85.
69. FERRACANE J.L., ANTONIO R.C., MATSUMOTO H. Variables affecting the fracture toughness of dental composites. *J Dent Res.* 1987;66:1140-1145.
70. FERRACANE J.L. Elution of leachables components from composites. *J Oral Rehabil.* 1994;21:441-52.
71. FERRACANE J.L. Current trends in dental composites-critical review. *Oral Biol Med.* 1995;6:302-318.
72. FERRACANE J.L., BERGE H.X., CONDON J.R. In vitro aging of dental composites in water – effect of degree of conversion, filler volume and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res.* 1998;42:465-72.
73. FERRACANE J.L. Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization. *Dent Mater.* 2005;21:36-42.
74. FERRACANE J.L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater.* 2006;22:211-22.
75. FINER Y., SANTERRE J.P. The influence of resin chemistry on a dental composite's biodegradation. *J Biomed Mater Res A.* 2004;69:233-46.
76. FLOYD C.J., DICKENS S.H. Networkstructure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater.* 2006;22:1143-9.

77. FLURY S., PEUTZFELDT A., LUSSI A. Influence of increment thickness on microhardness and dentin bond strength of bulk fill resin composites. *Dent Mater.* 2014;30:1104-12.
78. FREUND M., MUNKSGAARD E.C. Enzymatic degradation of BISGMA/TEGDMA-polymers causing decreased microhardness and greater wear in vitro. *Scand J Dent Res.* 1990;98:351-355.
79. FRIEDL K.H., HILLER K.A., SCHMALZ G. Placement and replacement of composite restorations in Germany. *Oper Dent.* 1995;20:34-38.
80. GEDDE U. *Polymer Physics*, pp55-75, Chapman et Hall Ed., London, 1995.
81. GERDOLLE D.A., MORTIER E., DROZ D. Microleakage and polymerization shrinkage of various polymer restorative materials. *J Dent Child.* 2008;75(2):125-33.
82. GEURTSSEN W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *Eur J Oral Sci.* 1998;106:687-95.
83. GOLDMAN M. Polymerization shrinkage of resin based restorative materials. *Austr Dent J.* 1983;28:156-61.
84. GONCALVES F., KAWAMO Y., PFEIFER C., BRAGA R.R. Influence of Bis-GMA, TEGDMA and BisEMA contents on viscosity, conversion and flexural strength of experimental resins and composites. *Eur J Oral Sci.* 2009;117:442-6.
85. GUGGENBERG R., WEINMANN W. Exploring beyond the methacrylates. *Am J Dent.* 2000;13:82D-84D
86. HAGGER O. Swiss Patent. 278, 946 ; British patent 687, 299, 1951.
87. HANHEL S., DOWLING A.H., EL-SAFY S., FLEMING G.J.P. The influence of monomeric resin and filler characteristics on the performance of experimental resin-based (RBCs) derived from a commercial formulation. *Dent Mater.* 2012;28:416-23.
88. HEIL J., REIFFERSCHIED G., WALDMANN P., LEYHAUSEN G., GEURSTEN W. Genotoxicity of dental materials. *Mutagenic Res Genetic Toxicol Testing.* 1996;368:181-94.
89. HICKEL R., MANHART J., GARCIA-GODOY F. Clinical results and new developments of direct posterior restorations. *Am J Dent.* 2000;13:41D-54D.
90. HORAN J.L., GENUPUR A., REN H., SIKORA B.J., KUO M.C., MENG F., DEC S.F., HAUGEN G.M., YANDRASITS M.A. HAMROCK S.J. FREY M.H., HERRING A.M. Copolymerization of divinylsilyl-11-silicotunstic acid with butyl

acrylate and hexanediol diacrylate; synthesis of a highly proton-conductive membrane for fuel-cell applications. *ChemSusChem* 2009;2(3):226-9

91. HUANG C., KEI L.H., WEI S.H., CHEUNG G.S., TAY F.R., PASHLEY D.H. The influence of hygroscopic expansion on resin-based restorative materials on artificial gap reduction. *J Adhes Dent.* 2002;4:61-71.
92. ILIE N., HICKEL R. Investigations on mechanical behavior of dental composites. *Clin Oral Invest.* 2009;13:427-38.
93. JACOBSEN P.H., WHITING R., RICHARDSON P.C.A. Viscosity of setting anterior restorative materials. *Br Dent J.* 1977;143:393.
94. JACOBSEN P.H., DARR A.H. Static and dynamic moduli of composite restorative materials. *J Oral Rehabilitation.* 1997;24:265-73.
95. JEONG C.M., HEO Y.J., JEON Y.C., KIM H.I., KWON Y.H. Microhardness and polymerization shrinkage of flowable resins that are light cured using a blue laser. *Lasers Med Sci.* 2012;27:729-33.
96. KALACHANDRA S., TURNER D.T. Water sorption of polyméthacrylate networks: Bis-GMA/TEGDMA copolymers. *Biomed Mater Res.* 1987;21:329-38.
97. KALACHANDRA S. Influence of the fillers on water sorption of composites. *Dent Mater.* 1989;5:283-8.
98. KARABELA M.M., SIDERIOU I.D. Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites. *Dent Mater.* 2008;24:1631-39.
99. KARAMAN E., TUNCER D., FIRAT E., OZDEMIR O.S., KARAHAN S. Influence of different staining beverages on color stability, surface roughness and microhardness of silorane and methacrylate-based composite resins. *J Comtemp Dent Pract.* 2014;15:318-25.
100. 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.* 1995;23:295-9.
101. KERBY R.E., KNOBLOCH L.A., SCHRICKER S., GREGG B. Synthesis and evaluation of modified urethane dimethacrylate resins with reduced water sorption and solubility. *Dent Mater.* 2009;25:302-313.
102. KIM S.W., KIM O.Y., JANG J.S. Rheological properties of fumed silica filled bis-GMA dispersions. *Polym Eng Sci.* 1998;38:1142-8.

103. KIM K.H., ONG J.L., OKUNO O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent.* 2002;6:642-9.
104. KNEZEVIC A., ZELJEVIS D., KOPJAR N., TARLE Z. Cytotoxicity of composite materials polymerized with LED curing units. *Oper Dent.* 2008;33:23-30.
105. KOLINIOUTOU-KUBIA E., JACOBSEN P.H. The effect of irradiation time on the physical properties of light-cured resins. *Clinic Mater.* 1990;6:21-6.
106. LEE I.B., SON H.H., UM C.M. Rheological properties of flowable, conventional hybrid and condensable composite resins. *Dent Mater.* 2003;19:298-307.
107. LEE I.B., CHO B.H., SON H.H., UM C.M. Rheological characterization of composites using a vertical oscillation rheometer. *Dent Mater.* 2007;23:425-32.
108. LEINFELDER K.F., PRASAD A. A new condensable composite for the restoration of posterior teeth. *Dent Today.* 1998;17(2):112-6.
109. LEINFELDER K.F., RADZ G.M., NASH R.W. A report on a new condensable composite resin. *Compendium.* 1998;19(3):230-7.
110. LEMON M.T., JONES M.S., STANSBURY J.W. Hydrogen bonding interactions in methacrylate monomers and polymers. *J Biomed Mater Res A.* 2007;83:734-46.
111. LEPRINCE J., LELOUP G., VREVEN J., WEISS P., RASKIN A. Polymères et résines composites. *Encycl Méd Chir, Médecine buccale*, 2010, 28-210-U-10.
112. LI Y., SCHWARTZ M.L., PHILLIPS R.W., MOORE B.K., ROBERTS T.A. Effect of filler content and size on properties of composites. *Dent Mater.* 1985;64:1396-1401.
113. LUTZ F., PHILLIPS R. A classification and evaluation of composite resin systems. *J Prosthet Dent.* 1983;50(4):480-88.
114. MAC CABE J.F., WALLS A.W.G. *Applied dental materials.* 9th ed. Oxford, UK : Blackwell Publishing Ltd. ; 2009 : 108.
115. MAC COY R.B., ANDERSON M.H., LEPE X., JOHNSON G.H. Clinical success of Class V composite resin restorations without mechanical retention. *J Am Dent Assoc* 1998;129:593-9.
116. MAC DOUGALL M., SELDEN J.K., NYDEGGER J.R., CARNES D.L. Immortalized mouse odontoblast cell line M06-G3 application for in vitro biocompatibility testing. *Am J Dent.* 1997;11:S11-S16.

117. MAIA R.R., REIS R.S., MORO A.F.V., PEREZ C.R., PESSOA B.M., DIAS K.R.H.C. Properties evaluation of silorane, low shrinkage, non-flowable and flowable resin-based in dentistry. *Peer J.* 2015;3:e-864.
118. MARCOLLI C., KRIEGER U.K. Phase changes during hygroscopic cycles of mixed organic/inorganic model systems of tropospheric aerosols. *J Phys Chem A* 2006;110(5):1881-93
119. MARCOVICH N.E., REBOREDO M.M., ARANGUREN M.I. Moisture diffusion in polyester-wood flour composites. *Polymer.* 1999;40:7313-7320.
120. MARGHALANI H.Y. Post-irradiation Vickers microhardness development of novel resin composites. *Mater Res.* 2010;13:81-7.
121. MARTIN N., JEDYNAKIEWICZ N.M., FISHER A.C. Hygroscopic expansion and solubility of composite restoratives. *Dent Mater.* 2003;19:77-86.
122. MESQUITA R.V., AXMANN D., GEIS-GERSTORFER J. Dynamic visco-elastic properties of dental composite resins. *Dent Mater.* 2006;22:258-67.
123. MESQUITA R.V., GEIS-GERSTORFER J. Influence of temperature on the visco-elastic properties of direct and indirect dental composite resins. *Dent Mater.* 2008;24:623-32.
124. MILLEDING P., AHLGREN F., WENNERBERG A., ORTENGREN U., KARLSSON S. Microhardness and surface topography of a composite resin cement after water storage. *Int J of Prosthodont.* 1998;11:21-26.
125. MOHAMAD D., YOUNG R., MANN A., WATTS D.C. Post-polymerization of dental resin composites evaluated with nanoindentation and micro-Raman spectroscopy. *Arch Orofacial Sci.* 2007;2:26-31.
126. MOHARAMZADEH K., VAN NOORT R., BROOK I.M., SCUTT A.M. Cytotoxicity of resin monomers on human gingival fibroblasts and HaCaT keratinocytes. *Dent Mater.* 2007;23:40-4.
127. MONTES M.A, DE GOES M.F, DA CUNHA M.R, SOARES A.B. A morphological and tensile bond strength evaluation of unfilled adhesive with low-viscosity composites and filled adhesive in one and two coats. *J Dent.* 2001;29:435-41.
128. MORAES R.R., MARIMON J.L., SCHNEIDER L.F., SINHORETI M.A., CORRER-SOBRINHO L., BUENO M. Effects of 6 months of aging in water on hardness and surface roughness of two microhybrid dental composites. *J Prosthodont.* 2008;17:323-6.

129. MORAES J.C.S., SOSTENA M.M.D.S., GRANDINI C.R. The glass transition temperature in dental composites. In : John Cuppoletti (Ed), Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses. In Tech. 2011.
130. MORTIER E., GERDOLLE D.A., DAHOUN A., PANIGHI M.M. Influence of initial water content on the subsequent water sorption and solubility behavior in restorative polymers. *Am J Dent.* 2005;18:177-181.
131. MORTIER E., SIMON Y., DAHOUN A., GERDOLLE D.A. Influence of curing mode with a LED unit on polymerization contraction kinetics and degree of conversion of dental resin-based materials. *J Dent Child.* 2009;76:149-155.
132. MUNKSGAARD E.C., FREUND M. Enzymatic hydrolysis of (di)methacrylates and their polymers. *Scan J Dent Res.* 1990;98:201-269.
133. MUSANJE L., DARVELL B.W. Aspects of water sorption from the air, water and artificial saliva in resin composite restorative materials. *Dental Materials.* 2003;19:414-422.
134. NICHOLSON J.W., GJORGIEVSKA E., BAJRAKTAROVA B., MCKENZIE M.A. Changes in properties of polyacid-modified composite resins (compomers) following storage in acidic solutions. *Journal of Oral Rehab.* 2003;30:601-607.
135. NIELSEN L.E. Cross-linking-effect on physical properties of polymers. *Journal of Macromolecular Science C : polymer reviews.* 1969;3:69-103.
136. NIELSEN L.E., LANDEL R.F. *Mechanical Properties of Polymers and Composites.* Dekker, New York, 1994.
137. NOMOTO R., UCHIDA K., HIRASAWA T. Effect of light intensity on polymerization of light-cured composite resins. *Dent Mater J.* 1994;13:198-205.
138. OKADA K., TOSAKI S., HIROTA K., HUME W.R. Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva. *Dent Mater.* 2001;17:34-39.
139. OPDAM N., ROETERS J., PETERS T., BURGERSDIJK R., KUIJS R. Consistency of resin composites for posterior use. *Dent Mater.* 1996;12:350-4.
140. ÖRTENGREN U., ELGH U., SPASENOSKA V., MILLEDING P., HAASUM J., KARLSSON S. Watersorption and flexural properties of a composite resin cement. *Int J Prosthodont.* 2000;13:141-7.
141. ÖRTENGREN U., WELLENDORF H., KARLSSON S., RUYTER I.E. Watersorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. *J Oral Rehab.* 2001;28:1106-1115.

142. OYSAED H., RUYTER I.E. Composites for use in posterior teeth : mechanical properties tested under wet and dry conditions. *J Biomed Mater Res.* 1986;20:261-271.
143. OYSAED H., RUYTER I.E., SJOVIK KLEVEN I.J. Release of formaldehyde from dental composites. *J Dent Res.* 1988;10:1289-94.
144. PALMER G., ANSTICE H.M., PEARSON G.J. The effect of curing regime on the release of HEMA from resin-modified glass-ionomer cements. *J Dent.* 1999;27:303-11.
145. PFEIFER C.S., SHELTON Z.R., BRAGA R.R., WINDMOLLER D., MACHADO J.C., STANSBURY J.W. Characterization of dimethacrylate polymeric networks: a study of the crosslinked structure formed by monomers used in dental composites. *Eur Polym J.* 2011;47:162-170.
146. PIRES J.A., CVITKO E., DENEHY G.E., SWIFT E.J. Jr. Effects of curing tip distance on light intensity and composite resin microhardness. *Quintessence Int.* 1993;24(7):517-21.
147. POLYDOROU O., TRITTLER R., HELLWIG E., KUMMERER K. Elution of monomers from two conventional dental composite materials. *Dent Mater.* 2007;23:1535-41.
148. PRAKKI A., CILLI R., MONDELLI R.F.L., KALACHANDRA S, PEREIRA J.C. Influence of pH environment on polymer based dental material properties. *Journal of Dentistry.* 2005;33:91-98.
149. RASKIN A., SALOMON J.P., SABBAGH J. Les résines composites : classification-évolution. *Réalités Cliniques.* 2005a;16(4):297-312.
150. RASKIN A., TASSERY H., SALOMON J.P., SABBAGH J. Les résines composites. Propriétés et indications cliniques. *Réalités Cliniques.* 2005b;16(5):313-326.
151. RATHBURN M.A., CRAIG R.G., HANKS C.T., FILISKO F.E. Cytotoxicity of a bis-GMA dental composite before and after leaching in organic solvents. *J Biomed Mater Res.* 1991;25:443-57.
152. REES J.S., JACOBSEN P.H., HICKMAN J. The elastic modulus of dentine determined by static and dynamic methods. *Clin Mater.* 1994;17:11-5.
153. REES J.S., JACOBSEN P.H. The polymerization shrinkage of composite resins. *Dent Mater.* 1989;5:41-4.

154. REINHARDT K.J. Unconverted double bonds and interface phenomena in composite materials. *Dtsch Zahnartztl Z.* 1991;46:204-208.
155. RODE K.M., KAWANO Y., TURBINO M.L. Evaluation of curing light distance on resin composites microhardness and polymerization. *Oper Dent.* 2007;32(6):571-8.
156. RÜTTERMANN S., DLUZHEVSKAYA I., GROSSSTEINBECK C., RAAB W.H.M., JANDA R. Impact of replacing Bis-GMA and TEGDMA by other commercially available monomers on the properties of resin-based composites. *Dent Mater.* 2010;26:353-359.
157. SABBAGH J., VREVEN J., LELOUP G. Dynamic and static moduli of elasticity of resin-based materials. *Dent Mater.* 2002;18:64-71.
158. SABBAGH J., RYELANDT L., BACHERIUS L., BIEBUYCK J.J., VREVEN J., LAMBRECHTS P., LELOUP G. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. *J Oral Rehab.* 2004;31(11):1090-1101.
159. SABER-SHEIK K., CLARKE R.L., BRADEN M. Viscoelastic properties of some soft lining materials. 1. Effect of temperature. *Biomaterials.* 1999;20:817-22.
160. SAMUELSEN J.T., HOLME J.A., BECHER R., KARLSSON S., MORISBAK E., DAHL J.E. HEMA reduces cell proliferation and induces apoptosis in vitro. *Dent Mater.* 2008;24:134-40.
161. SANTOS C., CLARKE R.L., BRADEN M., GUITIAN F., DAVY K.W.M. Water sorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler. *Biomaterials.* 2002;23:1987-904.
162. SANTON G.B., MEDEIROS I.S., FELLOWS C.E., MUENCH A., BRAGA R.R. Composite depth of cure obtained with QTH and LED units assessed by microhardness and micro-Raman spectroscopy. *Oper Dent.* 2007;32:79-83.
163. SAY E.C., CIVELEK A., NOBECOURT A., ERSOY M., GULERYUK C. Wear and microhardness of different composite resin materials. *Oper Dent.* 2003;28:628-34.
164. SCHULZE K.A., ZAMAN A.A., SODERHOLM K.J. Effect of filler fraction on strength, viscosity and porosity of experimental compomer materials. *J Dent.* 2003;31:373-82.
165. SIDERIOU I., TSERKI V., PAPATANASSIOU G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials.* 2002;23:1819-29.

166. SIDERIOU I., TSERKI V., PAPATANASSIOU G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of lightcured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2003;24:655-665.
167. SIDERIOU I.D., KARABELA M.M., VOUVOUDI E.C. Dynamic thermomechanical properties and sorption characteristics of two commercial light cured dental resin composites. *Dent Mater*. 2008;24:737-43.
168. SIDERIOU I.D., KARABELA M.M. Characteristics of the sorption of water and an ethanol/water solution by light-cured copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate with dental dimethacrylates. *J Appl Polym Sci*. 2008b;109:2503-12.
169. SILIKAS N., WATTS D.C. Rheology of urethane dimethacrylate and diluents formulations. *Dent Mater*. 1999;15:257-61.
170. SIMON Y., MORTIER E., DAHOUN A., GERDOLLE D. Video-controlled characterization of polymerization shrinkage in light-cured dental composites. *Polymer Testing*. 2008;27:717-721.
171. SÖDERHOLM K.J. Degradation of glass filler in experimental composites. *J Dent Res*. 1981;60:1867-1875.
172. SÖDERHOLM K.J., ZIGAN M., RAGAN M., et coll. Hydrolytic degradation of dental composites. *J Dent Res*. 1984;63:1248-54.
173. SÖDERHOLM K.J.M. Filler leachability during water storage of six composite materials. *Scand J Dent Res*. 1990;98:82-87.
174. SPERLING L.H. *Introduction to physical polymer science*. New York : John Wiley and Sons Inc., 1992.
175. STANFORD J.W. Future of materials and material research. *Adv Dent Res*. 1988;2:187-92.
176. STANLEY H.R. Local and systemic responses to dental composites and glass ionomers. *Adv Dent Res*. 1992;6:55-64.
177. TAMAI Y., TANAKA H., NAKANISHI K. Molecular simulation of permeation of small penetrant through membranes. II. Solubilities. *Macro-molecules*. 1995;28:2544-2554.
178. TANAKA K., TAIRA M., SHINTAN 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*. 1991;8:53

179. TARUMI H., IMAZATO S., EHARA A., KATO S., EBI N., EBISU S. Post-irradiation polymerization of composites containing bis-GMA and TEGDMA. *Dent Mater.* 1999;15:238-42.
180. TAUBÖCK T.T., FEILZER A.J., BUCHALLA W., KLEVERLAAN C.J., KREJCI I., ATTIN T. Effect of modulated photo-activation on polymerization shrinkage behavior of dental restorative resin composites. *Eur J Oral Sci* 2014;122:293-302.
181. TAVAS M.A., WATTS D.C. The use of a cone and plate viscometer for determination of flow properties of unfilled resins and etching gels. *J Oral Rehabil.* 1989;16:185-92.
182. TAYLOR D.F., KALACHANDRA S.K., SANKARAPANDIAN M., MC GRATH J.E. Relationship between filler and matrix resin characteristics and the properties of uncured composite pastes. *Biomaterials.* 1998;19:197-204.
183. THE KOREAN SOCIETY OF RHEOLOGY. *Rheology and its application.* 1st Ed, p. 3-103 and 175-91, 2001.
184. THOME T., STEAGALL W. TACHIBANA A. Jr, BRAGA S.R., TURBINO M.L. Influence of the distance of the curing light source and composite shade on hardness of two composites. *J Appl Oral Sci.* 2007;15(6):486-91.
185. TURSSI C.P., HARA A.T., SERRA M.C., RODRIGUES A.L. Jr. Effect of storage media upon the surface micromorphology of resin-based restorative materials. *J Oral Rehabil.* 2002;29:864-71.
186. TYAS M.J. Dental material science. The maintenance of standarts. *J Oral Rehabil.* 1992;18:105-10.
187. TYAS M.J., JONES D.W., RIZKALLA A.S. The evaluation of resin composite consistency. *Dent Mater.* 1998;14:424-8.
188. UHL A., MILLS R.W., JANDT K.D. Photoinitiator dependent composite depth of cure and Knoop hardness with halogen and LED light curing units. *Biomaterials.* 2003;24:1787-95.
189. VAN NOORT R. *Introduction to dental materials.* Ed Mosby, 2nd, p.43-49, 2002.
190. VENHOVEN B.A.M., DE GEE A.J., DAVIDSON C.L. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. *Biomaterials.* 1996;23:13-18.
191. VENZ S., DICKENS B. NIR-spectroscopic investigation of water sorption characteristics of dental resins and composites. *J Biomed Mater Res.* 1991;25:1231-48.

192. VOUVOUDI E.C., SIDERIOU I.D. Dynamic mechanical properties of dental nanofilled light-cured resin composites: effect of food-simulating liquids. *Journal of the mechanical behavior of Biomedical Materials*. 2012;10:87-96.
193. VREVEN J, RASKIN A., SABBAGH J, VERMEERSCH G., LELOUP G. Résines composites. *Encycl Méd Chir, Médecine buccale*, 2005, 23-065-E-10.
194. WATTS D.C., MC NAUGHTON V., GRANT A.A. The development of surface hardness in visible light-cured posterior composites. *J Dent*. 1986;14:169-174.
195. WATTS D.C., AMER O., COMBE E. Surface hardness development in light-cured composites. *Dent Mater*. 1987;3:265-9.
196. WATTS D.C., CASH A.J. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: methods development. *Dent Mater*. 1991;7:281-7.
197. WATTS D.C., AL HINDI A. Intrinsic soft-start polymerization shrinkage-kinetics in an acrylate-based resin-composite. *Dent Mater*. 1999;15:39-45.
198. WATTS D.C., KISUMBI B.K., TOWORFE G.K. Dimensional changes of resin/ionomère restoratives in aqueous and neutral media. *Dent Mater*. 2000;16:89-96.
199. WATTS D.C., MAROUF A.S. Optimal specimen geometry in bonded-disk shrinkage-strain measurements on light-cured biomaterials. *Dent Mater*. 2000;16:447-51.
200. WENDT L.K., KOCH G., BIRKHED D. On the retention and effectiveness of fissure sealant in permanent molars after 15-20 years : a cohort study. *Community Dent Oral Epidemiol*. 2001;29:302-7.
201. WILLEMS G., LAMBRECHTS P., BRAEM M., CELIS J.P., VANHERLE G. A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dent Mater*. 1992;8:310-9.
202. WILLIAM J.A. Wear and wear particles-some fundamentals. *Tribiology International*. 2005;38:863-70.
203. WU W., MC KINNEY J.E. Influence of chemicals on wear of dental composites. *J Dent Res*. 1982;61:1180-1183.
204. YANIKOGLU N., DUYMUS Z.Y., YILMAZ B. Effects of different solutions on the surface hardness of composite resin materials. *Dent Mater J*. 2009;28:344-351.
205. YAP A., LEE C.M. Water sorption and solubility of resin-modified polyalkeonate cements. *J Oral Rehabil*. 1997;24:310-314.

206. YAP A.U.J., WANG H.B., SIOW K.S., GAN L.M. Polymerization shrinkage of visible-light-cured composites. *Oper Dent.* 2000;25:98-103.
207. YAP A.U.J., NG S.C., SIOW K.S. Soft-start polymerization : influence of effectiveness of cure and post-gel shrinkage. *Oper Dent.* 2001a;26:260-6.
208. YAP A.U., TAN S.H., WEE S.S., LEE C.W., LIM E.L., ZENG K.Y. Chemical degradation of composite restoratives. *J Oral Rehabil.* 2001b;28:1015-21.
209. ZHANG Y., XU J. Effect of immersion in various media on the sorption, solubility, elution of unreacted monomers and flexural properties of two model dental composite compositions. *J Mater Sci : Mater Med.* 2008;19:2477-83.

LISTE DES ABREVIATIONS

EXPD : matériau expérimental chargé à 65 % en masse

EXPE : matériau expérimental chargé à 55 % en masse

EXPF : matériau expérimental chargé à 45 % en masse

GHF : matériau commercial Grandioso Heavy Flow®

GRF : matériau commercial Grandio Flow ®

XTE : matériau commercial Filtek Suprem XTE ®

BUL : matériau commercial Filtek Bulk Fill®

CLI : matériau commercial Clinpro Sealant®

APM : acryloxypropyl-triméthoxy-silane

Bis-EMA : bisphénol A éthylène méthacrylate

Bis-GMA : bisphénol A glycidyl méthacrylate

HEDMA : hexanediol diméthacrylate

EGDMA : éthylène glycol diméthacrylate

DEGDMA : di-éthylène glycol diméthacrylate

TEGDMA : tri-éthylène glycol diméthacrylate

MPMA : méthacryloxypropyl-triméthoxy-silane

UDMA : uréthane diméthacrylate

DTMA : analyse mécanique thermique dynamique

LVDT : Linear Vertical Displacement Transducer

MEBE : microscopie électronique à balayage environnementale

PTFE : polytétrafluoroéthylène

VHN : Vickers Hardness

LISTE DES FIGURES

- Figure 1 : représentation schématique des différentes séquences de travail.....p.13
- Figure 2.1 : observation par microscopie électronique à balayage environnementale des trois matériaux expérimentaux (grossissement x5000) ; a-matériau EXPD, b-matériau EXPE, c-matériau EXPF.....p.24
- Figure 2.2 : observation par microscopie électronique à balayage environnementale des cinq matériaux commerciaux (grossissement x5000) ; a-matériau GHF, b-matériau GRF, c-matériau XTE, d-matériau BUL, e-matériau CLI.....p.27
- Figure 2.3 : représentation schématique du matériel utilisé pour la réalisation des disques de matériaux (2) à l'aide du moule en PTFE (1) surmonté d'une plaque en polyméthacrylate (3) et entourée de deux plaques métalliques (4), le tout serré grâce à un serre-joint (5) permettant de faire fuser l'excédent de matériau.....p.29
- Figure 2.4 : échantillon cylindrique avec en bleu les 9 zones de polymérisation par face, et en rouge les flèches montrant les deux mesures de diamètre du disque.
Les flèches grises montrent les 5 localisations des mesures d'épaisseur.....p.30
- Figure 2.5 : échantillon parallélépipédique avec en bleu les 6 zones de polymérisation, et en rouge les flèches montrant les deux mesures de longueur de l'échantillon.
Les flèches grises montrent les localisations des mesures d'épaisseur.....p.30
- Figure 2.6 : disposition des échantillons dans des creusets préalablement pesés.....p.31
- Figure 2.7 : mise au four des échantillons préalablement pesés.....p.32
- Figure 2.8 : échantillons après calcination.....p.32
- Figure 2.9 : montage plan-plan après mise en place de la coupelle dans laquelle sera positionné l'échantillon.....p.34
- Figure 2.10 : application de la résine dans la coupelle.....p.34
- Figure 2.11 : fermeture du dispositif immédiatement après application de la résine.....p.34
- Figure 2.12 : représentation schématique de l'installation utilisée pour mesurer le retrait de polymérisation avec l'anneau de bronze dans lequel est placé le disque de matériau (1), la plaque de verre support (2) chauffée à l'aide de la plaque de laiton fenêtrée (3) pour laisser le passage au rayon lumineux (4), le matériau est au contact d'une lame de verre de 0,1mm (5) sur laquelle est centrée le capteur de déplacement (6) relié au conditionneur (7) envoyant le signal au convertisseur (8) traité par informatique (9).....p.37

Figure 2.13 : principe de la dureté Vickers.....	p.38
Figure 2.14 : dispositif de mesure de dureté Vickers.....	p.39
Figure 2.15 : schéma de la sollicitation en flexion 3 points.....	p.41
Figure 2.16 : dispositif de mesure par DMA (Institut Jean Lamour, Nancy).....	p.42
Figure 2.17 : représentation schématique du protocole de détermination de l'absorption / solubilité (cadre normatif ISO 4049).....	p.45
Figure 3.1 : évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des résines composites expérimentales.....	p.49
Figure 3.2 : évolution du module de conservation en fonction de la fréquence des résines composites expérimentales.....	p.50
Figure 3.3 : évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des résines composites commerciales.....	p.51
Figure 3.4 : évolution du module de conservation en fonction de la fréquence des résines composites commerciales.....	p.52
Figure 3.5 : courbes de contraction de prise moyenne des résines composites expérimentales.....	p.54
Figure 3.6 : courbes de la cinétique de contraction moyenne des résines composites expérimentales.....	p.54
Figure 3.7 : courbes de la contraction de prise moyenne des résines composites commerciales.....	p.56
Figure 3.8 : courbes de la cinétique de contraction moyenne des résines commerciales.....	p.56
Figure 3.9 : évolution de la dureté Vickers en fonction du temps des résines composites expérimentales conservées dans de l'eau distillée à 37°C.....	p.58
Figure 3.10 : évolution de la dureté Vickers en fonction du temps des résines composites expérimentales conservées dans de l'eau distillée à 37°C.....	p.60
Figure 3.11 : évolution de la dureté Vickers en fonction du temps des résines composites commerciales.....	p.61
Figure 3.12 : évolution de la dureté Vickers en fonction du temps des résines composites commerciales.....	p.63

Figure 3.13 : évolution du module de conservation E' en fonction de la température pour les matériaux expérimentaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7).....	p.64
Figure 3.14 : évolution du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température pour les matériaux expérimentaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7).....	p.67
Figure 3.15 : évolution du module de perte E'' en fonction de la température pour les matériaux expérimentaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7).....	p.69
Figure 3.16 : évolution du module de conservation E' en fonction de la température pour les matériaux commerciaux testés après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7).....	p.71
Figure 3.17 : évolution du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) pour les matériaux commerciaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7).....	p.74
Figure 3.18 : évolution du module de perte E'' en fonction de la température pour les matériaux commerciaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7).....	p.77
Figure 3.19 : absorption d'eau moyenne en $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ des trois résines composites expérimentales après immersion dans l'eau distillée.....	p.83
Figure 3.20 : solubilité moyenne en $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ des trois résines composites expérimentales après immersion dans l'eau distillée.....	p.83
Figure 3.21 : absorption d'eau moyenne en $\mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$ des cinq résines composites commerciales après immersion dans l'eau distillée.....	p.85
Figure 3.22 : solubilité moyenne en $\mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$ des cinq résines composites commerciales après immersion dans l'eau distillée.....	p.85

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : composition des matériaux expérimentaux.....	p.23
Tableau 2.2 : composition des matériaux commerciaux.....	p.25
Tableau 3.1 : pourcentage de charges moyen (+/- écart-type) des résines expérimentales (n=3).....	p.47
Tableau 3.2 : pourcentage de charges moyen (+/- écart-type) des résines commerciales (n=3).....	p.47
Tableau 3.3 : viscosité complexe en fonction de la fréquence des résines composites expérimentales.....	p.49
Tableau 3.4 : module de conservation en fonction de la fréquence des résines composites expérimentales.....	p.50
Tableau 3.5 : viscosité complexe en fonction de la fréquence des résines composites commerciales.....	p.51
Tableau 3.6 : module de conservation en fonction de la fréquence des résines composites commerciales.....	p.52
Tableau 3.7 : contractions de polymérisation moyennes (+/-écart-type) des résines composites expérimentales enregistrées à 180 s (n=3).....	p.55
Tableau 3.8 : contractions de polymérisation moyennes (+/-écart-type) des résines composites commerciales enregistrées à 180 s (n=3).....	p.57
Tableau 3.9 : valeurs de dureté Vickers moyenne (+/- écart-type) des résines composites expérimentales conservées dans de l'eau distillée à 37°C en fonction du temps (n=5).....	p.59
Tableau 3.10 : valeurs de dureté Vickers moyenne (+/- écart-type) des résines composites expérimentales conservées dans de l'eau distillée à 37°C en fonction du temps (n=5).....	p.60
Tableau 3.11 : valeurs de dureté Vickers moyenne (+/- écart-type) des résines composites commerciales en fonction du temps.....	p.62
Tableau 3.12 : valeurs de dureté Vickers moyenne (+/- écart-type) des résines composites commerciales en fonction du temps	p.63
Tableau 3.13 : valeurs moyennes (écart-type) du module de conservation E' en fonction de la température pour les matériaux expérimentaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7).....	p.65

Tableau 3.14 : valeurs moyennes (écart-type) du facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température pour les matériaux expérimentaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7).....	p.67
Tableau 3.15 : valeurs moyennes (écart-type) du module de perte E'' en fonction de la température pour les matériaux expérimentaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7).....	p.69
Tableau 3.16 : valeurs moyennes (écart-type) du module de conservation E' en fonction de la température pour les échantillons des matériaux commerciaux testés après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7).....	p.72
Tableau 3.17 : valeurs moyennes (écart-type) du facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) pour les échantillons des matériaux commerciaux testés immédiatement après réalisation et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7).....	p.75
Tableau 3.18 : valeurs moyennes (écart-type) du module de perte E'' en fonction de la température pour les échantillons des matériaux commerciaux testés immédiatement après réalisation (J0) et après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée (J7).....	p.78
Tableau 3.19 : absorption d'eau moyenne en $\mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$ (+/- écart-type) des trois résines composites expérimentales conservées dans quatre milieux différents.....	p.80
Tableau 3.20 : solubilité moyenne en $\mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$ (+/- écart-type) des trois résines composites expérimentales conservées dans quatre milieux différents.....	p.81
Tableau 3.21 : absorption d'eau moyenne et solubilité moyenne (+/- écart-type) en $\mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$ des trois résines composites expérimentales après immersion dans l'eau distillée.....	p.82
Tableau 3.22 : absorption d'eau moyenne et solubilité moyenne (+/- écart-type) en $\mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$ des cinq résines composites commerciales après immersion dans de l'eau distillée.....	p.84

ANNEXES

1. Publications en lien avec le travail

- ❖ Jager S., Balthazard R., Vincent M., Dahoun A., Mortier E.
Dynamic thermo-mechanical properties of various flowable resin composites
Journal of Clinical and Experimental Dentistry, publication acceptée.....p.143
- ❖ Jager S., Balthazard R., Dahoun A., Mortier E.
Filler content, surface microhardness and rheological properties of various flowable resin composites
Operative Dentistry, publication en cours de soumission.....p.153
- ❖ Mortier E., Jager S., Gerdolle D.A.et Dahoun A.
Influence of filler amount on water sorption and solubility of three experimental flowable composite resins
Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology, 7(1): 35-48, 2013.....p.167
- ❖ Jager S., Balthazard R., Dahoun A., Mortier E.
Etude de l'absorption et de la solubilité de différentes résines composites fluides utilisées en odontologie pédiatrique
Revue francophone d'odontologie pédiatrique, 8 : 176-82, 2013.....p.183
- ❖ Jager S., Balthazard R., Dahoun A., Mortier E.
Analyse thermo-mécanique dynamique de différentes résines composites fluides utilisées en odontologie pédiatrique
Revue Francophone d'Odontologie Pédiatrique, 9 : 172-81, 2014.....p.190

2. Communication orale en lien avec le travail

- ❖ Jager S., Balthazard R., Droz D., Mortier E.
Etude de l'absorption et de la solubilité de résines composites fluides
43^e journées internationales de la Société Française d'Odontologie Pédiatrique
Toulouse, juin 2013.....p.200

3. Communication affichée en lien avec le travail

- ❖ Jager S., Balthazard R., Dahoun A., Mortier E.
Etude de la contraction de prise de différentes résines composites fluides utilisées en odontologie
Séminaire de l'école doctorale EMMA
Metz, mai 2015.....p.201

Publication acceptée
Revue Journal of Clinical and Experimental Dentistry

Courrier d'acceptation de l'article par le Professor Jose V. Bagan (*Editor - Journal of Clinical and Experimental Dentistry*)

Journal of Clinical and Experimental Dentistry (J Clin Exp Dent) - ISSN 1989-5488 Indexed in PUBMED , Pubmed Central of the US National Library of Medicine, and SCOPUS.

2016-03-09

Reference: 53061

Title: Dynamic thermo-mechanical properties of various flowable resin composites

Dr. Stéphanie JAGER

Email: stephaniejager999@gmail.com

Password: i07ygs9h

www.jced.es

Dear Dr,

Thank you for submitting your article for our consideration.

Your above referenced article with the following authors: Stéphanie JAGER, Rémy BALTHAZARD, Marin VINCENT, Abdesselam DAHOUN, Eric MORTIER , has been evaluated by the reviewers. We are happy to inform you that they have recommended accepting the manuscript for publication in the Journal of Clinical and Experimental Dentistry.

We follow acceptance by date-order to establish the final publication of a manuscript.

Please complete the Copyright Transfer Agreement form available at <http://www.medicinaoral.com/copyjced.htm> and the CONFLICT OF INTEREST requirement available at http://www.medicinaoral.com/conflict_jced.htm

They should be submitted to the Production Editor (email: secretary4@jced.es). Please note that your paper cannot be published until we have received your signed Copyright Transfer Agreement and the conflict of interest.

We will publish the article according to the reviewers exact recommendations. We will only make minor changes, for example, any spelling mistakes, e.t.c.

We very much appreciate your interest in our publication. Yours sincerely.

Professor Jose V. Bagan

Editor - Journal of Clinical and Experimental Dentistry

TITLE

Dynamic thermo-mechanical properties of various flowable resin composites

RUNNING TITLE

DMTA of flowable resin composites

AUTHORS

Stéphanie JAGER, DDS, research fellow, Département d'Odontologie Pédiatrique, Faculté d'Odontologie, 54000 Nancy, France.

Rémy BALTHAZARD, DDS, PhD, Département d'Odontologie Conservatrice, Faculté d'Odontologie, 54000 Nancy, France.

Vincent MARIN, DDS, research fellow, Département d'Odontologie Conservatrice, Faculté d'Odontologie, 54000 Nancy, France.

Abdessellam DAHOUN, Professor, Institut Jean Lamour UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine, Parc de Saurupt, 54011 Nancy Cedex, France.

Eric MORTIER, DDS, PhD, Institut Jean Lamour UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine, Parc de Saurupt, 54011 Nancy Cedex, France.

CORRESPONDING AUTHOR

Stéphanie JAGER,

06.78.54.72.58

stephaniejager999@gmail.com

26, rue de Boudonville 54000 Nancy, France

ABSTRACT

Background: This study compared the storage modulus (E'), the loss modulus (E'') and the loss tangent ($\tan \delta$) of various flowable resin composites.

Material and methods: Grandio Flow (GRF), GrandioSo Heavy Flow (GHF), Filtek Supreme XTE (XTE) and Filtek Bulk Fill (BUL) flowable resins and Clinpro Sealant (CLI) ultra-flowable pit and fissure sealant resin were used. 25 samples were tested using a dynamical mechanical thermal analysis system in bending mode. Measurements were taken within a temperature range of 10 to 55°C. The results were statistically analyzed using mixed-effect and repeated-measure analysis of variance followed by paired multiple comparisons.

Results: For all the materials, the E' values decrease with temperature, whereas the $\tan \delta$ values increase. Irrespective of the temperature, GHF and GRF present E' and E'' values significantly higher than all the other materials and CLI presents values significantly lower than all the other materials. Observation of the values for all the materials reveals a linear progression of the $\tan \delta$ values with temperature.

Conclusions: A variation in temperature within a physiological range generates modifications in mechanical properties without damaging the material, however. Filler content in volume terms appears to be the crucial parameter in the mechanical behavior of tested materials.

KEY WORDS

Dynamic mechanical thermal analysis, elastic modulus, filler content, flowable resin composites, loss modulus, loss tangent

INTRODUCTION

Adhesive and preventive dentistry, ultraconservative dentistry and esthetic dentistry have all developed significantly in recent decades and are now an integral part of the treatment arsenal available to practitioners. In the past fifteen or so years, the emergence of flowable resin

composites has further expanded the range of options available to practitioners. The relative ease of use of these low-viscosity resins, their capacity to spread and take shape in small occlusal or cervical cavities, as well as their ability to penetrate into pits and fissures mean that they have been adopted by numerous dental practitioners. Resin composites are heterogeneous materials primarily made up of three components: matrix resin based on dimethacrylate monomers, mineral or organo-mineral fillers and a coupling agent, such as silane, to link the matrix and fillers chemically and prevent these fillers from acting as stress concentrators. To make resin composite flowable, manufacturers can proceed in two ways. The first option consists in increasing the proportion of viscosity-lowering monomers (so-called diluents) in order to counter the high viscosity of high-molecular weight monomers such as bisphenol A glycidic dimethacrylate (Bis-GMA) and, to a lesser extent, urethane dimethacrylate (UDMA). These are small low-molecular weight aliphatic monomers; triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) is very frequently used for this purpose, for example. The second option consists in reducing the filler content in terms of volume compared to the matrix volume. Obviously, the two options can be employed simultaneously to varying degrees. Consequently, these specific composition characteristics will have an influence on the properties of these resin composites.

Resin composites can be considered to be viscoelastic materials (1, 2). A purely elastic material is capable of storing all the energy applied to it during deformation in order to regain its initial shape when the stress ceases. Conversely, a purely viscous material loses all the energy applied to it during deformation. As for a viscoelastic material, when it is deformed, it stores a proportion of the energy applied while another proportion is dissipated in the form of heat. When the stress ceases, the viscoelastic material will partially regain its initial shape via its elastic portion and partially be permanently deformed due to its viscous portion. If only static methods are used to assess the mechanical properties of resin composites, only the elastic portion will be considered. In contrast, the use of dynamic tests appears to be particularly useful since these assess both the elastic response and the viscous response of the material (3). Furthermore, dynamic tests better mimic the physiological cyclical masticatory loading to which the materials are subjected in clinical use (4). Consequently, dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) appears to be ideal for predictive assessment of the clinical behavior of materials (3, 5).

No study of dynamic thermo-mechanical properties of flowable resin composites was found in the literature so far.

The aim of this work is to use DMTA to study the storage modulus (E'), the loss modulus (E'') and the loss tangent ($\tan \delta$) of four flowable resin composites and one ultra-flowable pit and fissure sealant resin used in conservative dentistry, as a function of temperature.

METHOD AND MATERIALS

Table 1 lists the five materials used in the study. They are four flowable resin composites (Grandio™ Flow and GrandioSo™ Heavy Flow, Voco, Cuxhaven, Germany ; Filtek™ Supreme XTE and Filtek™ Bulk Fill, 3M Espe, St Paul, MN, USA) and one ultra-flowable pit and fissure sealant resin (Clinpro™ Sealant, 3M Espe, St Paul, MN, USA). The decision to include an ultra-flowable pit and fissure sealant resin in the materials studied is guided by a desire to record the potential impact of extremely low filler content.

25 bar-shaped specimens were prepared. The samples were prepared using a Teflon mold (2x2x25mm). For each sample, the material was injected into the mold using the applicator nozzles supplied by the manufacturers, remaining in contact with one wall of the mold to minimize air inclusion. A glass slide with a thickness of 1.10 mm was then firmly applied and held on the mold using a clamp to compress the material and eliminate any excess. Polymerization was performed using an LED lamp (Elipar Freelight 2, 3M Espe, St Paul,

MN, USA) at three different points through the glass slide. Each light exposure lasted 40 s. The samples were then carefully removed from the molds. The side opposite the one already photo-polymerized was also exposed at 3 different points for 40 s per light exposure. Each sample was thus photo-polymerized for a total of 240 s. Excess material was carefully removed using a scalpel blade then the samples were gently polished by hand using abrasive paper with a particle size of 15 μm (P1200 ISO 6344). The exact dimensions of each of the samples were then measured and recorded using an electronic slide gauge (Digimatic, model 500-181U, Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan). Samples were immediately tested. The mechanical tests were performed using a dynamic mechanical analysis system (DMA 242C, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Germany) in bending mode at a stress frequency of 1 Hz with oscillation amplitude of 20 μm and an applied force of 5 N. The measurements were taken within a temperature range of 10 to 55°C, with an increase of 2°C per minute. The E' and $\tan \delta$ values were recorded throughout this period. The E'' values were then calculated using the formula $E'' = E' \times \tan \delta$.

The results were statistically analyzed using mixed-effect and repeated-measure analysis of variance followed by paired multiple comparisons (Bonferroni adjustment).

RESULTS

The results are presented in tables 2 to 4 and in figure 1.

Mixed-effect and repeated-measure analysis of variance indicates a statistically significant material effect ($p < 0.0001$) on E' and E'' values and a statistically significant temperature effect ($p < 0.0001$) on E' and $\tan \delta$ values. The material * temperature interaction is significant ($p < 0.0001$), indicating an effect of temperature on the E' , $\tan \delta$ and E'' values for each of the materials.

The Bonferroni adjusted multiple comparison tests indicate, irrespective of the temperature, significantly higher E' and E'' values, but without any difference for GHF and GRF compared to all the other materials and significantly lower E' and E'' values for CLI compared to all the other materials. The E' and E'' values are not significantly different for XTE and BUL. The Bonferroni adjusted multiple comparison tests indicate, irrespective of the temperature, significantly higher $\tan \delta$ values for BUL compared to GHF, GRF and XTE and with no difference with CLI, while CLI, XTE, GRF and GHF do not present $\tan \delta$ values significantly different from one another. Observation of the values for all the materials reveals a linear progression of the $\tan \delta$ values with temperature.

DISCUSSION

The resin composites used in dentistry are heterogeneous materials presenting viscoelastic behavior due to the resin matrix used in their composition. Consequently, dynamic analyses appear to be more appropriate than static methods to assess their mechanical capacity to meet the specifications for which they have been designed. In a DMTA measurement, the sample is subjected to a sinusoidal dynamic stress at a given frequency. The sample responds to this stress with a sinusoidal dynamic deformation of the same frequency as the force, but with a certain phase shift. In bending mode, the storage modulus E' , which characterizes the elastic behavior, and the loss modulus E'' , which measures the mechanical energy dissipated in the form of heat during elastic deformation and represents the viscous nature of the material, can be determined. The ratio between the energy dissipated by damping and the elastic energy stored then restored during a sinusoidal deformation cycle can be obtained. This is known as the loss tangent or the tangent δ damping coefficient, which is equal to E''/E' .

In our study, it was decided to include an ultra-flowable pit and fissure sealant resin, in full

awareness of its narrower scope of application to that of flowable restorative composites, given that the latter are also indicated for sealing pits and fissures, as well as for small fillings at occlusal and cervical sites, or to serve as a dentin substitute in sandwich fillings. However, in view of the very low filler content (5 to 10 wt.%, data not available in vol.%) of this pit and fissure sealant resin, it appears to be interesting to record the potential impact of such a characteristic leading to its very low viscosity in terms of mechanical properties.

In our study, at all the temperatures, the E' values, representing the elastic component related to the stiffness of the material, are significantly higher for GHF and GRF compared to all the other materials, whereas they are significantly lower for CLI compared to all the other materials (Table 2). This result is doubtless due to the proportion of fillers in volume terms in the different materials: at equivalent volume, the higher the filler proportion of a material, the lower its matrix volume, thereby explaining its greater stiffness. Braem proposed a mathematical method for determining the storage modulus based on the equation $E = 3103.33e^{0.029771720X}$, in which X is the volumetric percentage of fillers and E is the dynamic elasticity modulus after storage in a dry place for 1 day (6). Giving sometimes over-estimated theoretical values, this formula clearly indicates the importance of the volumetric filler content (2). Here, GHF and GRF, with their respective contents of 68%vol. and 65.6%vol., do indeed have higher filler content than all the other materials. However, ideally, one might expect a restorative material to present the same structural, mechanical and physical characteristics of dentin (7). Yet the E' modulus of dentin at 37°C and at 1 Hz was measured as being 15 GPa⁸: in our study all the materials present values well below this at 35°C and 40°C, consistent with the results of other studies (7, 9, 10), indicating, in theory, that flowable resins are actually incapable of fully serving as dentin substitutes and the need to restrict them to small-volume restorations. Indeed, the greater the difference between the elasticity modulus of dentin and that of the material, the higher the risk of interface destruction appears to be (11,12). Intended exclusively as a pit and fissure sealant material, CLI is not concerned by these considerations, although its very low values tend to indicate the clinical requirement to position it away from any occlusal contact if its durability is to be guaranteed.

The significant influence of temperature on E' values is also observed: it appears, in fact, that the modulus decreases as the temperature increases, as a result of the relaxation phenomena associated with the various degrees of freedom of the molecular chains. For our protocol, we deliberately chose to restrict ourselves to a temperature range of 10°C to 55°C, corresponding to a physiological range. For this temperature range, it is observed that the reduction in storage modulus is variable depending on the material, ranging from 30% to over 50%. Once again, the materials with the highest filler content - GHF and GRF - present a smaller reduction in E' as temperature increases than the other materials.

During a dynamic measurement, a sinusoidal stress is applied at a determined frequency. The stress signal can then be written as $\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t)$ where σ_0 is the amplitude of the stress cycle, ω the pulse in rad/s and t the time. The response signal during deformation of a viscoelastic material will be out-of-phase because it dissipates a proportion of the energy by deforming itself. We then have $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$ where ε_0 is the amplitude of the deformation cycle. The phase shift between stress and deformation is then given by the phase angle δ . The tangent of the phase angle δ noted as $\tan \delta$ is also known as the dissipation factor: this data indicates the vibration damping ability during mechanical deformation. Damping is a dimensionless property and is a measure of how well the material can disperse (absorb or emit) energy (13). In our study, materials BUL and CLI demonstrate a greater damping ability than GHF, GRF and XTE (Table 3). Once again, a higher matrix volume proportion largely explains this result. However, with nonetheless very similar filler contents, BUL and XTE demonstrate different behaviors. The nature of the monomers included in their

composition doubtless plays a major role in this difference. The polymer network of XTE resulting from Bis-GMA and TEGDMA with short inter-molecular distances is denser than that of BUL, which contains no TEGDMA. In addition, the probably more numerous hydrogen bonds in XTE, whereas these have been replaced in the Bis-EMA included in the composition of BUL, reduce the rotation capacity of the molecules, particularly at low temperatures (5). These two factors help explain the lower molecular mobility of XTE and hence its lower $\tan \delta$ values than those of BUL. It can also be noted that for all the materials, $\tan \delta$ values increase along with the temperature, this being accompanied with an increase in molecular mobility. This increase in $\tan \delta$ values for GHF and GRF nonetheless occurs with a weaker slope than for the other materials, demonstrating a greater restriction in molecular movement despite the temperature increase (Figure 1). Generally speaking, if the isofrequency curve of $\tan \delta$ is plotted as a function of temperature, the maximum $\tan \delta$ value can be found, typically after a brief fall in the slope of the curve and just before its inflection. For this value, the temperature is known as the glass transition temperature T_g . At this temperature, the materials undergo marked variations in their physical properties. This temperature consists, to an extent, in the maximum use temperature of the material. In other words, at this glass transition temperature, the molecular chains will acquire an additional degree of freedom, they will be submitted to the mechanical stress imposed and the polymer will soften. In our study, we have deliberately restricted ourselves to a temperature range corresponding to the temperatures to which the materials may in reality be subjected inside the mouth. None of the materials present any inflection of $\tan \delta$ values between 10°C and 55°C, the values progress in a quasi-linear fashion without any modification in the slope ($0.97 < R^2 < 1.00$ for all the materials) (Figure 1), demonstrating that the glass transition temperature is not reached and that they are capable of tolerating the temperature increases that may occur in the mouth during the intake of food or liquid (13). The progression according to a weaker slope of the $\tan \delta$ values for GHF and GRF appears to indicate, by extrapolation, a higher maximum use temperature, which is consistent with their lower potential molecular mobility (2). A low T_g value is also liable to indicate a polymerization deficiency, which is not the case here with, in our study protocol, 240s of light exposure per sample.

The loss modulus E'' represents the viscous component of the material. A higher E'' value reflects a greater capacity to dissipate mechanical energy in the form of heat during deformation. A high E'' value is therefore a guarantee of the capacity to tolerate the strain during masticatory function stresses. In our study, at all temperatures, GHF and GRF present significantly higher E'' values whereas CLI demonstrates significantly lower values (Table 4). Once again, the filler content appears to be a prime factor. Indeed, it is the friction between the molecular chains and the filler particles that is potentially the greatest source of energy dissipation during deformation under stress. The lower capacity of CLI, with its very low filler content, to dissipate said energy can thus be easily understood. Conversely, this friction will be marked for resins with high filler content, such as GHF and GRF. That said, the type of filler, and the size and form of the particles, will therefore also play a role: these factors are probably the source of the difference in values obtained between XTE and BUL, which nonetheless present relatively similar filler contents in volume terms.

Flowable resin composites are now an integral part of the treatment arsenal available to practitioners. Their characteristics mean that they are frequently indicated in conservative dentistry. However, the term “flowable resin composites” covers numerous different products with diverse compositions and properties, which directly influence the scope of their indications. DMTA is an easy-to-use, precise method demonstrating excellent reproducibility for the mechanical characterization of viscoelastic materials, such as flowable resin

composites. It appears, for the materials tested in our study using our experimental conditions, that a variation in temperature within a physiological range of 10°C to 55°C generates modifications in mechanical properties without damaging the material, however. It also appears that the filler content in volume terms represents the crucial parameter in the mechanical behavior of said materials. Consequently, it should be clearly indicated on the instruction leaflets for flowable resin composites as one of the major criteria guiding practitioners' choices.

REFERENCES

1. Mesquita RV, Axmann D, Geis-Gerstorfer J. Dynamic visco-elastic properties of dental composite resins. *Dent Mater.* 2006;22:258-67
2. Sideriou ID, Karabela MM, Vouvoudi EC. Dynamic thermomechanical properties and sorption characteristics of two commercial light cured dental resin composites. *Dent Mater.* 2008;24:737-43.
3. Mesquita RV, Geis-Gerstorfer J. Influence of temperature on the viscoelastic properties of direct and indirect dental composite resins. *Dent Mater.* 2008;24:623-32.
4. Saber-Sheik K, Clarke RL, Braden M. Viscoelastic properties of some soft lining materials. 1. Effect of temperature. *Biomaterials.* 1999;20:817-22.
5. Emami N, Söderholm KJM. Dynamic mechanical thermal analysis of two light-cured dental composites. *Dent Mater.* 2005;21:977-83.
6. Braem M, Van Doren VE, Lambrechts P, Vanherle G. Determination of Young's modulus of dental composites: a phenomenological model. *J Dent Sci.* 1987;22:2037-42.
7. Sabbagh J, Vreven J, Leloup G. Dynamic and static moduli of elasticity of resin-based materials. *Dent Mater.* 2002;18:64-71.
8. Rees JS, Jacobsen PH, Hickman J. The elastic modulus of dentine determined by static and dynamic methods. *Clin Mater.* 1994;17:11-5.
9. Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater.* 2007;23:51-9.
10. Sideriou ID, Karabela MM. Characteristics of the sorption of water and an ethanol/water solution by light-cured copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate with dental dimethacrylates. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008;109:2503-12.
11. Willems G, Lambrechts P, Braem M, Celis JP, Vanherle G. A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dent Mater.* 1992;8:310-9.
12. Abe Y, Lambrechts P, Inoue S, Braem MJA, Takeuchi M, Vanherle G et al. Dynamic elastic modulus of 'packable' composites. *Dent Mater.* 2001;17:520-25.
13. Vouvoudi EC, Sideriou ID. Dynamic mechanical properties of dental nanofilled light-cured resin composites: Effect of food-simulating liquids. *Journal of the mechanical behavior of Biomedical Materials.* 2012;10:87-96.

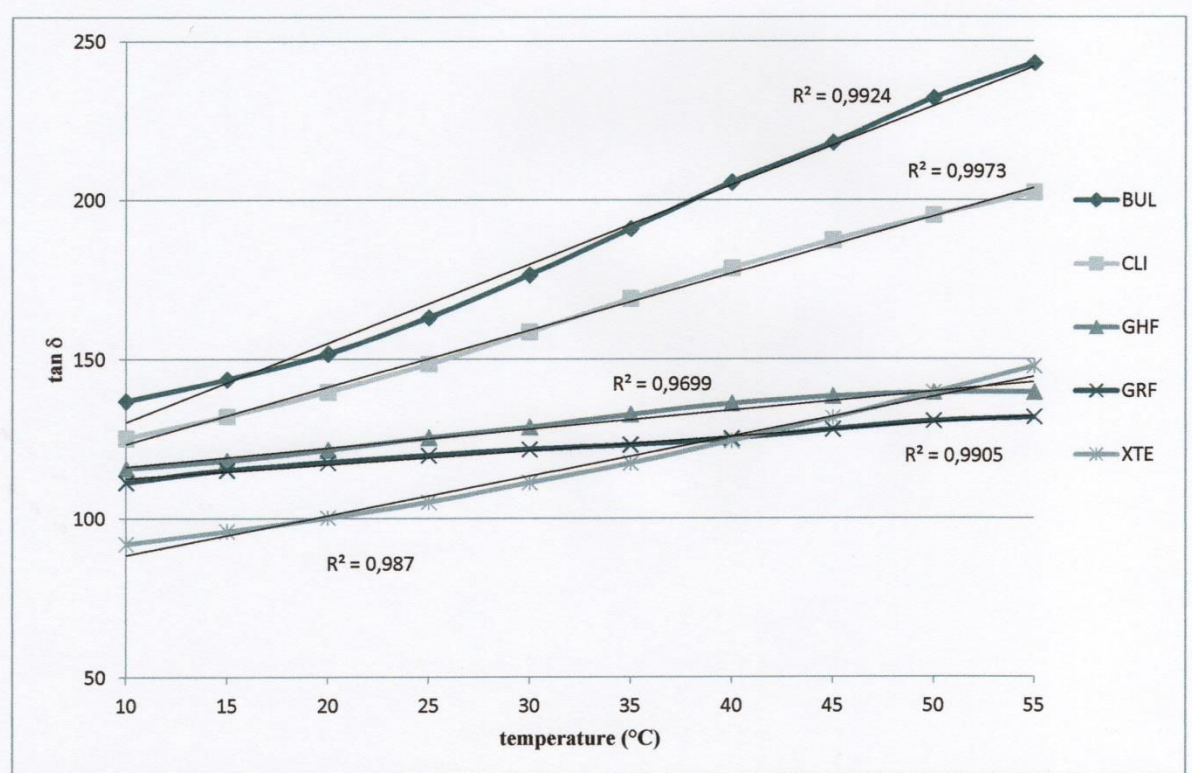


Figure 1 : loss tangent ($\tan \delta$) as a function of temperature ($^{\circ}\text{C}$) (each data point is an average of five measurements); trend curves and determination coefficient R^2 resulting from $\tan \delta$ values

Table 1: Materials used in this study

Code	Material	Main Components
GRF	Grandio Flow (Voco Cuxhafen Germany)	<i>monomers:</i> Bis-GMA, HEDMA, TEGDMA <i>fillers (80.2 wt.% = 65.7 vol.%):</i> nano-hybrid inorganic fillers
	Grandio So Heavy Flow (Voco Cuxhafen Germany)	<i>monomers:</i> Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA <i>fillers (83 wt.% = 68 vol.%):</i> glass ceramic (average particle size: 1µm), functionalized SiO ₂ nano-particles (from 20 to 40nm)
BUL	Filtek Bulk Fill (3M/ESPE St Paul. MI. USA)	<i>monomers:</i> Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA, Procrylat resins <i>fillers (64.5 wt.% = 42.5 vol.%):</i> ytterbium trifluoride (from 0.1 to 5.0µm), zirconia/silica (from 0.01 to 3.5µm)
	Filtek Supreme XTE (3M/ESPE St Paul. MI.USA)	<i>monomers:</i> Bis-GMA, TEGDMA, Procrylat resins <i>fillers (65 wt.% =46 vol.%):</i> ytterbium trifluoride (from 0.1 to 5.0µm), non-agglomerated/non-aggregated surface modified 20nm and 75nm silica fillers, surface modified aggregated zirconia/silica fillers (average cluster particle size of 0.6 to 10µm)
CLI	Clinpro Sealant (3M/ESPE St Paul. MI.USA)	<i>monomers:</i> Bis-GMA, TEGDMA <i>fillers (from 5 to 10 wt.%):</i> silane treated amorphous silica (0.016µm)

Table 2: Mean values (SD) of storage modulus as a function of temperature (°C) (n=5)

	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C
BUL	8.52 ^a (0.96)	8.10 ^a (1.07)	7.63 ^a (1.22)	7.02 ^a (1.31)	6.36 ^a (1.39)	5.69 ^a (1.40)	5.01 ^a (1.33)	4.44 ^a (1.15)	3.91 ^a (0.90)	3.51 ^a (0.61)
CLI	3.05 ^b (0.35)	2.89 ^b (0.37)	2.72 ^b (0.40)	2.52 ^b (0.43)	2.31 ^b (0.43)	2.10 ^b (0.42)	1.92 ^b (0.40)	1.74 ^b (0.36)	1.58 ^b (0.31)	1.45 ^b (0.26)
GHF	12.68 ^c (0.98)	12.38 ^c (1.05)	12.02 ^c (1.13)	11.56 ^c (1.17)	11.11 ^c (1.18)	10.65 ^c (1.17)	10.17 ^c (1.15)	9.73 ^c (1.07)	9.39 ^c (0.98)	9.15 ^c (0.82)
GRF	12.91 ^c (1.27)	12.60 ^c (1.28)	12.23 ^c (1.25)	11.80 ^c (1.21)	11.29 ^c (1.21)	10.84 ^c (1.19)	10.37 ^c (1.15)	9.94 ^c (1.08)	9.52 ^c (1.02)	9.14 ^c (0.93)
XTE	9.58 ^a (0.99)	9.34 ^a (0.96)	9.07 ^a (0.97)	8.70 ^a (0.96)	8.27 ^a (0.91)	7.84 ^a (0.88)	7.37 ^a (0.83)	6.89 ^a (0.79)	6.23 ^a (0.86)	5.94 ^a (0.68)

Mixed-effect and repeated-measure analysis of variance indicates a statistically significant material effect ($p < 0.0001$) and a statistically significant temperature effect ($p < 0.0001$) on E' values; the material * temperature interaction is significant ($p < 0.0001$); a common superscript letter in a given column section indicates no significant difference

Table 3: Mean values (SD) of loss tangent ($\tan \delta$) as a function of temperature ($^{\circ}\text{C}$) (n=5)

	10 $^{\circ}\text{C}$	15 $^{\circ}\text{C}$	20 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	35 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	45 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$	55 $^{\circ}\text{C}$
BUL	136.88 ^a (27.72)	143.67 ^a (29.93)	151.77 ^a (32.73)	163.16 ^a (37.52)	176.60 ^a (43.71)	191.04 ^a (48.78)	205.62 ^a (51.49)	218.10 ^a (48.08)	232.18 ^a (41.45)	243.23 ^a (28.64)
CLI	125.19 ^{a, b} (24.09)	132.08 ^{a, b} (24.81)	139.69 ^{a, b} (27.01)	148.53 ^{a, b} (29.29)	158.55 ^{a, b} (30.44)	169.16 ^{a, b} (32.11)	178.76 ^{a, b} (33.25)	187.53 ^{a, b} (32.24)	195.26 ^{a, b} (28.48)	202.37 ^{a, b} (24.51)
GHF	115.79 ^b (13.08)	118.19 ^b (13.81)	121.60 ^b (16.42)	125.44 ^b (18.76)	128.77 ^b (20.87)	132.74 ^b (22.53)	136.15 ^b (23.60)	138.39 ^b (21.76)	139.62 ^b (19.47)	139.64 ^b (16.29)
GRF	111.37 ^b (5.21)	115.21 ^b (6.94)	117.65 ^b (6.47)	119.86 ^b (7.07)	121.77 ^b (7.25)	123.15 ^b (7.13)	125.14 ^b (6.84)	127.96 ^b (7.32)	130.66 ^b (7.86)	131.87 ^b (7.21)
XTE	92.03 ^b (8.32)	96.03 ^b (8.49)	100.29 ^b (7.90)	105.25 ^b (7.87)	111.32 ^b (7.49)	117.42 ^b (7.20)	124.40 ^b (7.04)	131.61 ^b (7.02)	139.56 ^b (6.54)	147.82 ^b (6.47)

Mixed-effect and repeated-measure analysis of variance indicates a statistically significant temperature effect ($p < 0.0001$) on $\tan \delta$ values; the material * temperature interaction is significant ($p < 0.0001$); a common superscript letter in a given column section indicates no significant difference

Table 4: Mean values (SD) of loss modulus E'' (GPa) as a function of temperature ($^{\circ}\text{C}$) (n=5)

	10 $^{\circ}\text{C}$	15 $^{\circ}\text{C}$	20 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	35 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	45 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$	55 $^{\circ}\text{C}$
BUL	1.15 ^a (0.10)	1.14 ^a (0.09)	1.13 ^a (0.07)	1.11 ^a (0.06)	1.08 ^a (0.07)	1.03 ^a (0.08)	0.98 ^a (0.10)	0.93 ^a (0.10)	0.88 ^a (0.09)	0.84 ^a (0.07)
CLI	0.38 ^b (0.04)	0.37 ^b (0.04)	0.37 ^b (0.03)	0.36 ^b (0.03)	0.36 ^b (0.03)	0.34 ^b (0.02)	0.33 ^b (0.03)	0.32 ^b (0.03)	0.30 ^b (0.03)	0.29 ^b (0.03)
GHF	1.46 ^c (0.09)	1.45 ^c (0.09)	1.45 ^c (0.09)	1.43 ^c (0.10)	1.41 ^c (0.10)	1.39 ^c (0.10)	1.36 ^c (0.10)	1.33 ^c (0.09)	1.30 ^c (0.09)	1.27 ^c (0.08)
GRF	1.44 ^c (0.14)	1.45 ^c (0.14)	1.44 ^c (0.13)	1.41 ^c (0.13)	1.37 ^c (0.13)	1.33 ^c (0.13)	1.29 ^c (0.12)	1.27 ^c (0.11)	1.24 ^c (0.11)	1.20 ^c (0.11)
XTE	0.89 ^a (0.16)	0.90 ^a (0.16)	0.91 ^a (0.16)	0.92 ^a (0.16)	0.92 ^a (0.15)	0.92 ^a (0.15)	0.92 ^a (0.15)	0.91 ^a (0.14)	0.87 ^a (0.15)	0.87 ^a (0.13)

Mixed-effect and repeated-measure analysis of variance indicates a statistically significant material effect ($p < 0.0001$) on E'' values; the material * temperature interaction is significant ($p < 0.0001$); a common superscript letter in a given column section indicates no significant difference

TITLE

Filler content, surface microhardness and rheological properties
of various flowable resin composites

RUNNING TITLE

Mechanical properties of flowable resin composites

CLINICAL RELEVANCE STATEMENT

Using a flowable resin composite with high filler content, a high initial surface microhardness, a low viscosity and good spreadability appears to be a satisfactory clinical compromise between mechanical properties and ease of use for the restoration of low-volume cavities.

ABSTRACT

Objectives: To determine the filler content, the surface microhardness - at baseline and after immersion in water for 2 years - and the rheological properties of various flowable resin composites.

Methods: Three flowable resin composites [Grandioso Heavy Flow (GHF), Grandio Flow (GRF), Filtek Supreme XTE Flow (XTE)], one pit and fissure sealant resin composite [ClinPro (CLI)] and three experimental flowable resin composites with the same matrix and a variable filler content (EXPA, EXPB, EXPC) were tested. The filler content was determined by calcination. The Vickers surface microhardness was determined after polymerization, then after immersion in distilled water at 37°C for 7, 60, 180, 360 and 720 days. The rheological measurements were performed using a dynamic shear rheometer.

Results: The filler contents determined differed from the manufacturers' data for all the materials. The materials with the highest filler content presented the highest microhardness, but filler content does not appear to be the only influencing parameter. With respect to the values recorded after photopolymerization, the values were maintained or increased after 720 days compared to the initial microhardness values, except for GHF. For the values measured after immersion for 7 days, an increase in microhardness was observed for all the materials over time. All the materials were non-Newtonian, with shear-thinning behavior. At all the shear speeds, GRF presented a lower viscosity to GHF and XTE.

Conclusions: GRF presented a low viscosity before photopolymerization, associated with high filler content, thereby providing a good compromise between spreadability and mechanical properties after photopolymerization.

INTRODUCTION

Preventive dentistry, adhesive dentistry and ultraconservative dentistry have all developed significantly in recent decades and are now an integral part of the treatment arsenal available to practitioners. In the past fifteen or so years, the emergence of flowable resin composites has further expanded the range of options available to dentists.^{1,2} The relative ease of use of these low-viscosity resins, their capacity to spread and take shape in small occlusal or cervical cavities, as well as their ability to penetrate into pits and fissures mean that they have been

adopted by numerous dental practitioners.³⁻⁵ Inside the warm, moist environment of the mouth, materials, which are subject to abrasion and numerous mechanical stresses, particularly flexion and compression, need to meet a broad range of specifications in order to ensure long-term clinical success. From this point of view, *in vitro* study of the physical and mechanical properties of materials is essential since it helps evaluate the capacity of materials to meet said specifications. One of the most useful properties to assess is the surface microhardness since this is closely correlated with resistance to compression and resistance to abrasion,⁶⁻⁹ parameters that are particularly important, especially when the materials are used in low thicknesses, as is frequently the case for low-viscosity “flowable” resin composites. For the latter, it is important to specify that to make a resin composite flowable, manufacturers can primarily intervene on two levels. The first option consists in increasing the proportion of viscosity-lowering monomers in order to counter the high viscosity of high-molecular weight monomers such as bisphenol A glycidic dimethacrylate (Bis-GMA). These viscosity-lowering monomers are small low-molecular weight aliphatic monomers; triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) is very frequently used for this purpose, for example. The second option consists in reducing the filler content in terms of volume compared to the matrix volume. Obviously, the two options can be employed simultaneously to varying degrees. These specific composition characteristics will therefore influence the initial viscosity of these resin composites, as well as their physical and mechanical properties once they are photopolymerized.

The literature available concerning the microhardness of resin composites is relatively abundant, but the study protocols used are highly variable, making comparison between them difficult.¹⁰⁻¹⁵ In addition, to date, no study has described the evolution of microhardness after more than 6 months of immersion in a medium simulating the oral cavity, meaning that its long-term evolution has been little reported. Furthermore, the notion of resin viscosity remains somewhat vague, with the term “flowable” simply an indication used by manufacturers to cover a group of nonetheless very different materials.

The objectives of our study were as follows: 1) to determine the filler content of various flowable resin composites, 2) to determine the initial surface microhardness, and 3) to monitor the evolution in surface microhardness following immersion in distilled water for 2 years, and finally, 4) to determine the rheological properties of various flowable resin composites. To perform this study, three commercially available flowable resin composites and one “ultra-flowable” pit and fissure sealant resin, along with three experimental flowable resin composites, were used.

METHODS AND MATERIALS

The compositions of the products used are presented in table 1. Three flowable resin composites (Grandio Flow and GrandioSo Heavy Flow, Voco, Cuhaven, Germany; Filtek™ Supreme XTE flow, 3M Espe Dental Products, St Paul, MN), one ultra-flowable pit and fissure sealant resin composite (Clinpro™ Sealant, 3M Espe Dental Products, St Paul, MN) and three experimental flowable resin composites with the same matrix and a variable filler content were used. The experimental resin composites were manufactured at our request by Voco. The decision to include experimental materials among the materials studied was guided by a desire to exclude the “matrix” parameter in order to record the influence of the filler content alone. The decision to include an ultra-flowable pit and fissure sealant resin among the materials studied was guided by a desire to record the potential impact of the absence of fillers, since CLI is described as unfilled by the manufacturer.

In total, 56 disc-shaped specimens were prepared; eight disks of each material were made. The samples were prepared using a Teflon mold (15 mm in diameter by 1 mm in thickness). For each sample, the material was injected into the mold using an applicator nozzle, remaining in contact with one wall of the mold to minimize air inclusion. A glass slide with a thickness of 1.10 mm was then firmly applied and held on the mold using a clamp to compress the material and eliminate any excess. Polymerization was performed using an LED lamp (Elipar Freelight 2, 3M Espe Dental Products, St Paul, MN). The light tip was first directed over the center of the sample for 40 s, and then irradiated eight peripheral overlapping sectors for 20 s each. The samples were then carefully removed from the molds. The side opposite the one already photopolymerized was also exposed in the same way. Each sample was thus photopolymerized for a total of 400 seconds. Excess material was carefully removed using a scalpel blade.

Determination of the filler content by mass by calcination

Three samples of each of the materials taken using the protocol described previously were weighed on a precision balance (Précisa®, XB220A, Dietikon, Switzerland) in order to determine their initial mass. The samples were then placed in a chamber furnace with a power of 10kW² (Nabertherm®, LH30/14, Lilienthal, Germany) and heated to a temperature of 900°C for 1 hour. They were gradually returned to room temperature simply by stopping the heating cycle. Calcining the materials led to elimination of the resin matrix, leaving only the fillers in the form of an agglomerated residual powder. The calcination residue was then weighed. The filler content by mass, as a percentage, was determined using the formula (residue mass / initial mass of samples before calcination) x 100.

Microhardness assessment

Five samples of each the materials prepared using the protocol described above were tested. The initial microhardness of the samples was determined immediately after preparation using a microhardness tester (Matsuzawa MXT 50®, Matsuzawa Seiki Co. Ltd, Tokyo, Japan). A 200-g weight was applied for 20 s to the side to be polymerized first through the glass slide. The diagonals of the square imprint left by the diamond pyramid tip were measured after positioning cursors on a monitor (Ryokosha® Co. Ltd, Tokyo, Japan) coupled to the indentation hardness meter, with a magnification of x400. The Vickers microhardness was obtained using the following formula: $VHN = (1854.4 \times W) / d^2$ (where VHN is the Vickers Hardness Number expressed in kg/mm², W is the weight in g and d is the length of the diagonal in μm). Three measurements at different randomly selected points were performed per sample. After measurement, the samples were immediately stored in distilled water and placed in an oven at 37°C (Firlabo®, Meyzieu, France). After 7 days, 60 days (2 months), 180 days (6 months), 360 days (1 year) and 720 days (2 years), each sample was briefly rinsed with distilled water, carefully wiped using absorbent paper and left in air for 15 s before the microhardness was tested again at three different randomly chosen points, all on the same side. The distilled water storage medium was changed every 15 days for two years. The results were statistically analyzed using Kruskal-Wallis tests followed by paired multiple comparisons (Bonferroni adjustment) ($\alpha=0.05$).

Rheological properties

A dynamic shear rheometer (Physica MCR 301®, Anton Paar GmbH, Graz, Austria) connected to a temperature control system (TC30®, Anton Paar GmbH, Graz, Austria) was used to determine the rheological properties of the materials tested. A parallel plates viscometer module with a diameter of 25 mm was used. The gap between the plates was 1 mm. The temperature in the chamber was controlled at 23°C. Given the thixotropic behavior

of resin composites, a pre-shear test was performed at a speed of 1 s^{-1} over 360° before a sweep test at a constant frequency of 0.1 rad.s^{-1} for 7200 s. Then the sweep test was performed at an angular frequency of 100 to 0.01 rad.s^{-1} making it possible to determine, due to sinusoidal strain, the viscosity (Pa.s) and the elastic storage modulus G' (Pa) as a function of the shear frequency imposed.

RESULTS

The results for determination of the filler content using the calcination method are presented in table 2. The filler contents can be ranked in decreasing order as follows: GHF, GRF, XTE and CLI for the commercially available materials, EXPA, EXPB and EXPC for the experimental materials.

The results for determination of microhardness are presented in tables 3 and 4. Before immersion, the commercially available materials tested present significantly different microhardnesses ($p < .0001$), with, in decreasing order, GHF, GRF, XTE then CLI. For GHF and GRF, a significant decrease in the values is observed after 7 days of immersion ($p < .0001$), which is not the case for XTE and CLI. After 2 years of immersion, CLI and XTE present, on average, hardness values that are significantly higher than the initial values ($p < .0001$), whereas GRF presents average hardness values that are not significantly different to the initial values and GHF presents average values that are significantly lower than the initial values ($p < .0001$).

Irrespective of the immersion time, the experimental materials tested present significantly different microhardnesses ($p < .0001$), with, in decreasing order, EXPA, EXPB and EXPC. After 2 years of immersion, the three experimental materials present, on average, hardness values that are significantly higher than the initial values ($p < .0001$).

The curves for complex viscosity and storage modulus as a function of shear frequency for the commercially available materials tested are presented in figures 1 and 2; those for the experimental materials tested are presented in figures 3 and 4. For all the materials, the viscosity decreases as the shear frequency increases. Irrespective of the shear frequency, the viscosity can be ranked in decreasing order as follows: GHF, GRF, XTE and CLI for the commercially available materials, and EXPA, EXPB and EXPC for the experimental materials. For all the materials, the storage modulus increases as the frequency increases. Irrespective of the shear frequency, the storage modulus can be ranked in decreasing order as follows: XTE, GHF, GRF and CLI for the commercially available materials, and EXPA, EXPB and EXPC for the experimental materials.

DISCUSSION

It is widely accepted that the higher the filler content of a resin composite, the better its mechanical behavior and, consequently, the greater the potential durability of the restoration made using said resin composite.¹⁶⁻¹⁸ As a result, the filler content is sometimes highlighted by manufacturers as a commercial argument and resin composites with a very high filler content have emerged.^{18, 19} But to make a resin composite more flowable, one of the methods commonly used by manufacturers consists in reducing the filler content, thereby potentially affecting its mechanical properties. Nonetheless, resin composites described as both flowable and having high filler content have appeared on the market.

Our values for filler content by weight do indeed indicate high values for GHF and GRF, of 78.6% and 77.3%, respectively. It is no surprise that, in contrast, CLI, intended as a pit and fissure sealant only, presents the lowest filler content, at 26.5 wt.%. The values obtained in our study do not entirely match the data supplied by manufacturers. Yet the calcination

method used here, with heating to 900°C for 1 hour, effectively eliminates the organic portion of resin composites and appears to be a validated method, like thermogravimetric analysis, for determination of filler content.^{20, 21} The difference in value can probably be explained by the fact that manufacturers assess the filler content after silanization of the fillers. Silanization, which is essential for coupling between fillers and the matrix, involves industrial processes specific to each manufacturer and the silane quantity used, as well as the thickness of the silane layer coating the fillers, depend on the methods used. If it is taken into account by the manufacturer when assessing the filler mass, this silane quantity increases the values, while, since it is eliminated during calcination, it is not taken into account in the measurements performed in our study. Similarly, the combination of small-sized mineral fillers in a pre-polymerized resin matrix for the purposes of forming clusters of fillers with a higher diameter may explain the differences between our values and the manufacturer's data. In fact, the organic part of these fillers will be eliminated during calcination, whereas the mineral part will persist.²¹ This destruction of the organic fraction of the fillers probably largely explains the difference in the values observed for XTE, described as containing 20 nm silica and 4 to 11 nm zirconia fillers grouped into clusters of 0.6 to 10 µm. For CLI, we determined a filler content of approximately 26 wt%. Surprisingly, the instructions for use accompanying CLI describe it as unfilled. However, oddly, the technical product profile available on request from the manufacturer specifies the presence of silanized amorphous silica fillers of 0.016 µm at a concentration of 6%, with no mass or volume indication relative to this data. It should be noted that the presence of TiO₂, which gives the material a white color after photopolymerization and is resistant to temperatures of 900°C, can also increase the mass of the residue after calcination, in line with the difference in values that exists between our measurements and the manufacturer's data. It therefore appears that, due to a lack of standardization in filler content determination methods, the values communicated by manufacturers should be regarded with a certain degree of caution.

Because it is a good indirect indicator of the mechanical performance of materials, surface microhardness is regularly used in studies.¹⁵ In our study, the results obtained before immersion in distilled water for each of our materials - either commercially available or experimental - are consistent with the literature: the higher the filler content of a resin composite, the higher its surface microhardness.²² It is no surprise that EXPA, with a filler content of 65 wt.%, has the highest initial hardness of the experimental materials. Nor is it surprising that CLI, a material with an indication limited to pit and fissure sealing and with very low filler content, presents an initial surface microhardness that is around 7 times lower than GHF, the material with the highest filler content in our study. However, given the non-linear relationship observed between it and the values obtained, the "filler content" parameter alone is not the only explanation. For example, GHF and GRF, which have almost the same filler contents, present significant differences in terms of surface microhardness. This can probably be explained by the nature and proportion of the monomers included in the polymer network. The degree of cross-link density and the three-dimensional complexity appear to be factors with a major influence on the mechanical behavior of the polymer network.²³ Hence, small aliphatic monomers, such as TEGDMA, promote the formation of dense molecular networks;²⁴ BisGMA potentially leads to a lower conversion rate and a lower cross-link density,²⁵⁻²⁶ but, conversely, due to its intrinsically rigid molecular structure and capacity to form hydrogen bonds between the monomers, it appears to be a pillar that supports the three-dimensional configuration of the polymer structure;^{25, 27} BisEMA, which is devoid of hydroxyl radicals but has a high molecular weight, potentially reduces the cross-link density of the polymer;²⁴ the BisGMA/TEGDMA combination, due to the presence of three ether bonds on the latter, appears to have a synergistic effect that increases the polymer network density.²⁷ Each monomer and each group therefore involves different properties and different

molecular architectures.^{20, 28} But the absence of data supplied by manufacturers concerning the exact proportions of the different monomers makes interpretation of the results here complicated. What mainly emerges is that the filler content - even when very high - is not, in itself, the only parameter affecting the hardness of the material.

Our measurements carried out on experimental materials also demonstrate that there is no linear relationship between the filler content and the initial microhardness. Yet these three materials present the same matrix composition in terms of nature and composition. This means that another factor must be involved. At equivalent volume, the higher the filler content of a material, the greater the proportion of matrix bound to the fillers. This matrix in contact with the fillers probably does not have the same mechanical properties as the matrix resin not in contact with the fillers. A matrix region doubtless exists with optimized mechanical properties ensuring a transition between the hard filler and the softer matrix.¹⁸ The lower the filler content of the material, the less it will present this optimized matrix zone, relatively speaking, helping to explain the absence of a proportional relationship between the filler content and microhardness.

In our study, it is observed that immersion in distilled water at 37°C leads to variations in the microhardness values of the materials tested. Following the long-term immersion of the materials in distilled water at 37°C, two phenomena generating opposite consequences in terms of microhardness are liable to occur. Initially, the water molecules will have a plasticizing effect, inserting themselves between the polymer network chains. The resin matrix will then swell and the frictional forces between the chains will decrease.²⁹ Furthermore, tensile stresses are generated at the resin-filler interfaces, straining the bonds in the inorganic component and increasing the frictional forces between filler and matrix resin, facilitating pull-out of fillers.^{12, 30} Conversely, storage of the samples at 37°C can promote new monomer conversions and/or additional post-curing cross-linking reactions in the resin phase over time.³¹⁻³³ In terms of microhardness, these two phenomena have completely opposing consequences, with water promoting a reduction while heat promotes an increase: the variations in values recorded at the different immersion time-points are the complex result of various interacting factors. It is essential to note that the post-polymerization induced by the rise in temperature is dependent on the conversion rate initially obtained before immersion and the three-dimensional structure of the polymer network. Indeed, for post-polymerization to occur, there needs to be the possibility of movement for non-saturated chains. Hence, the higher the initial conversion rate is, the less post-polymerization will occur.^{34, 35} The high initial hardness associated with a high filler content is also a factor that may potentially restrict molecular mobility within the polymer network initially developed.¹⁵ Thus, for example, a marked reduction in microhardness values is clearly observed following one week of immersion for GHF and GRF, whereas that is not the case for XTE or CLI. In addition, in a recent study,³⁶ the extremely high conversion rate for GRF immediately after photopolymerization was demonstrated, in line with our observations. For the experimental materials, the potential impact of a high filler content on molecular mobility can also be observed in view of the values recorded for EXPA compared to EXPB and EXPC. For these materials with the highest filler content, it can therefore be seen that the effect of water is more dominant than the effect of temperature. It should also be highlighted that, at an equivalent matrix volume, a filled material has been shown to be capable of absorbing more water than an unfilled material due to the capillary penetration routes offered by the silanized interfaces between the fillers and the matrix, which are liable to become hydrolyzed, thus transporting and holding water.³⁷

Over time, compared to the values measured after one week of immersion, a relatively steady increase in microhardness is observed for all the materials. For GHF, for which the values were initially significantly reduced after one week of immersion, the potential mobility of the

chains and the formation of new bonds are not sufficient to compensate for the effect of the water and restore post-polymerization microhardness values. After two years, the values for GRF and EXPA are close to the initial post-polymerization values. For the materials with a lower filler content - XTE and CLI or EXPB and EXPC - after two years of immersion, the possibility of forming new bonds between the molecular chains has become more important than the effect of water.

To date, no other study has monitored the microhardness of materials over such a long period. For our materials and in our experimental conditions, microhardness values are shown to be maintained, or even increased, after two years compared to initial values, except in the case of GHF, indirectly reflecting preservation of the mechanical properties in the medium term. Obviously, the superimposition and interdependence of the various factors influencing microhardness make interpretation of the results complicated. However, it appears that a very high initial microhardness, combined with a high filler content is not an adequate guarantee to protect against the detrimental effects of water in terms of plasticization.

It is important to specify that in our protocol, the samples are photopolymerized for a total of 400 s, with 200s of light exposure per surface. This method probably optimized the conversion rate compared to the photopolymerization usually performed in clinical situations and restricts the possibilities of post-polymerization.³⁸ Conversely, the distilled water chosen as the immersion medium here is known to cause polymer structure changes similar to those found with artificial saliva^{39, 40}, but less marked than with ethanol,^{10, 15} coffee or sweetened fizzy drinks, for example.^{13, 41}

With respect to the rheological properties, it can be noted that, before photopolymerization, all the materials tested in our study are non-Newtonian fluids, i.e. they present a non-constant viscosity that depends on the shear applied. In addition, for all the materials, a reduction in said apparent viscosity is observed, with an increase in the velocity gradient (increase in angular frequency): they therefore present shear-thinning behavior. This can probably be explained by a progressive alignment of the molecules in the thickness of the material under the effect of the shear rate, promoting their relative slip. A second potential explanation is a change in the structure of the material as a result of rupture of the Van der Waals bonds joining non-photopolymerized monomers. The nature and proportion of the various monomers obviously play an important role in viscosity. BisGMA, with its two hydroxyl radicals per molecule, increases the viscosity of monomer mixtures, promoting the formation of hydrogen bonds between the monomers.²⁷ Therefore a mixture of monomers containing BisEMA, a molecule with an identical structure to BisGMA except for the hydroxyl groups which have been substituted, presents a lower viscosity than a mixture of BisGMA.²⁸ The low density of molecular stacking due to the intrinsic structure of BisGMA and the resulting high free volume also contribute to the higher viscosity of monomer mixtures containing a high proportion of BisGMA.²⁸ Conversely, TEGDMA, a small molecule with no aromatic cycle or hydroxyl radicals, helps lower the viscosity of monomer mixtures.

Examination of the results obtained for our experimental materials, with equivalent filler and matrix types, indicates the influence of filler contents on rheological behavior: here, the higher the material's filler content, the more viscous it is, irrespective of the shear rate. The results for CLI, with its low filler content in comparison to the other commercially available materials, are also in line with this. However, examination of the results for GRF, GHF and XTE clearly reveals the impact of other parameters apart from filler content alone, in view of the absence of correlation between the latter and rheological behavior. The type and shape of fillers, along with the quality of silanization, probably have a greater influence here than the filler content itself, which would therefore be consistent with the observations of a recent study.⁴² Examination of figures 1 and 2 shows that, excluding CLI, GRF has the lowest

viscosity at all the frequencies and the lowest storage modulus at all the frequencies, with, nonetheless, a steep slope at said low frequencies: these data reflect its excellent spreadability inside small cavities or in pits and fissures, whereas it presents a filler content by mass that is almost 20% higher than that of XTE (data not presented: calculation of the slopes of the curves at low frequencies clearly indicates the steepest slope for GRF). In other words, its low viscosity was not obtained to the detriment of its filler content. GRF therefore offers what appears to be a very interesting compromise between a low viscosity and a low elastic behavior at low shear frequencies and high filler content.

It nonetheless remains true that the spreadability of a material in a small cavity is subject to influences other than viscosity alone: surface tension after etching of dental tissues and the adhesive system used also play a role.⁴²

CONCLUSION

For the materials tested in our study and using our experimental conditions, it appears that:

- the filler content values communicated by manufacturers have to be regarded with a certain amount of caution,
- the surface microhardness of materials is affected by numerous interdependent factors, one of the main ones being the filler content; but, at equivalent filler contents, the polymer structure is very important,
- an immersion period of 2 years in distilled water at 37°C has variable effects on the surface microhardness of the materials; a very high initial microhardness, combined with a high filler content is not an adequate guarantee to protect against the detrimental effects of water in terms of plasticization,
- a low viscosity and a low elastic behavior at low shear frequency before photopolymerization can be combined with a high filler content, thereby offering a good compromise between the spreadability of the material and its microhardness after photopolymerization.

REFERENCES

1. Prager MC (1997) Using flowable composites in direct posterior restorations *Dentistry Today* **16** 62-69
2. Labella R, Lambrechts P, Van Meerbeek B & Vanherle G (1999) Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives *Dental Materials* **15** 128-137
3. Papacchini F, Goracci, Sadek FT, Monticelli F, Garcia-Godoy F & Ferrari M (2005) Microtensile bond strength to ground enamel by glass-ionomers, resin-modified glass ionomers, and resin composites used as pit and fissure sealants *Journal of Dentistry* **33** 459-467
4. Corona SAM, Borsatto MC, Garcia L, Ramos RP & Palma-Dibb RG (2005) Randomized, controlled trial comparing the retention of a flowable restorative system with a conventional resin sealant: one year follow-up *International Journal of Paediatric Dentistry* **15** 44-50
5. Pardi V, Sinhoreti MAC, Pereira AC, Ambrosano GMB & Meneghim M (2006) In vitro evaluation of microleakage of different materials used as pit-and-fissure sealants *Brazilian Dental Journal* **17** 49-52
6. Ferracane JL (1985) Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins *Dental Materials* **1** 11-4

7. Asmussen E & Peutzfeld A (2003) Influence of specimen diameter on the relationship between subsurface depth and hardness of a light-cured resin composite *European Journal of Oral Sciences* **111** 543-546
8. Watts DC (2005) Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerized networks *Dental Materials* **21** 27-35
9. Yan YL, Kim YK, Kim KH & Kwon TY (2010) Changes in degree of conversion and microhardness of dental resin cements *Operative Dentistry* **35** 203-210
10. Aguiar FHB, Braceiro ATB, Ambrosano GMB & Lovadino JR (2005) Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media *Dental Materials* **21** 1098-1103
11. Chinelatti MA, Thomazatti Chimello DY, Pereira Ramos R & Palma-Dibb RG (2006) Evaluation of the surface hardness of composite resins before and after polishing at different times *Journal of Applied Oral Science* **14** 188-192
12. de Moraes RR, Machado Marimon JL, Jochims Schneider LF, Coelho Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho & Bueno M (2008) Effects of 6 months of aging in water on hardness and surface roughness of two microhybrid dental composites *Journal of Prosthetic Dentistry* **17** 323-326
13. Yanikoğlu N, Duymuş ZY & Yilmaz B (2009) Effects of different solutions on the surface hardness of composite resin materials *Dental Materials Journal* **28** 344-351
14. Flury S, Peutzfeld A & Lussi A (2014) Influence of increment thickness on microhardness and dentin bond strength of bulk fill resin composites *Dental Materials* **30** 1104-1112
15. Alshali RZ, Salim NA, Satterthwaite JD & Silikas N (2015) Post-irradiation hardness development, chemical softening, and thermal stability of bulk-fill and conventional resin-composites *Journal of Dentistry* **43** 209-218
16. Abe Y, Lambrechts P, Inoue S, Braem MJA, Takeuchi M, Vanherle G & Van Meerbeek B (2001) Dynamic elastic modulus of “packable” composites *Dental Materials* **17** 520-525
17. Sabbagh J, Vreven J & Leloup G (2002) Dynamic and static modulus of elasticity of resin-based materials *Dental Materials* **18** 64-71
18. Ilie N & Hickel R (2009) Investigations on mechanical behavior of dental composites *Clinical Oral Investigations* **13** 427-438
19. Hanhel S, Dowling AH, El-Safty S & Fleming GJP (2012) The influence of monomeric resin and filler characteristics on the performance of experimental resin-based (RBCs) derived from a commercial formulation *Dental Materials* **28** 416-423
20. Kim KH, Ong JL & Okuno O (2002) The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites *Journal of Prosthetic Dentistry* **6** 642-649
21. Sabbagh J, Ryelandt L, Bacherius L, Biebuyck JJ, Vreven J, Lambrechts P & Leloup G (2004) Characterization of the inorganic fraction of resin composites *Journal of Oral Rehabilitation* **31** 1090-1101
22. Czasch P & Illie N (2013) In vitro comparison of mechanical properties and degree of cure of a self-adhesive and four novel flowable composites *The Journal of Adhesive Dentistry* **15** 229-236
23. Mc Cabe JF & Walls AWG (2009) Applied dental materials. 9th ed. Blackwell Publishing Ltd, Oxford.
24. Cook WD & Moopnar M (1990) Influence of chemical structure on the fracture behavior of dimethacrylate composite resins *Biomaterials* **11** 272-276

25. Floyd CJ & Dickens SH (2006) Networkstructure of Bis-GMA- and UDMA- based resin systems *Dental Materials* **22** 1143-1149
26. Sideriou I, Tserki V & Papanastasiou G (2002) Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins *Biomaterials* **23** 1819-1829
27. Lemon MT, Jones MS & Stansbury JW (2007) Hydrogen bonding interactions in methacrylate monomers and polymers *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **83** 734-746
28. Gonçalves F, Kawamo Y, Pfeifer C & Braga RR (2009) Influence of BisGMA, TEGDMA and BisEMA contents on viscosity, conversion and flexural strength of experimental resins and composites *European Journal of Oral Science* **117** 442-446
29. Ferracane JL, Berge HX & Condon JR (1998) In vitro aging of dental composites in water-effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **42** 465-472
30. Söderholm KJ (1981) Degradation of glass filler in experimental composites. *Journal of Dental Research* **60** 1867-1875
31. Watts DC, Amer O & Combe E (1987) Surface hardness development in light-cured composites *Dental Materials* **3** 265-269
32. Mohamad D, Young R, Mann A & Watts DC (2007) Post-polymerization of dental resin composites evaluated with nanoindentation and micro-Raman spectroscopy. *Archives of Orofacial Sciences* **2** 26-31
33. Marghalani HY (2010) Post-irradiation Vickers microhardness development of novel resin composites *Journal of Materials Research* **13** 81-87
34. Jacobsen PH & Darr AH (1997) Static and dynamic moduli of composite restorative materials *Journal of Oral Rehabilitation* **24** 265-273
35. Tarumi H, Imazato S, Ehara A, Kato S, Ebi N & Ebisu S (1999) Post-irradiation polymerization of composites containing bis-GMA and TEGDMA *Dental Materials* **15** 238-242
36. Alshali RZ, Silikas N & Satterhwaite JD (2013) Degree of conversion of bulk-fill compared to conventional resin-composites at two time intervals *Dental Materials* **29** 213-7
37. Venz S & Dickens B (1991) NIR-spectroscopic investigation of water sorption characteristics of dental resins and composites. *Journal of Biomedical Materials Research* **25** 1231- 1248
38. Koliniotou-Kubia E & Jacobsen PH (1990) The effect of irradiation time on the physical properties of light cured resins *Clinical Materials* **6** 21-26
39. Yap AU, Tan SH, Wee SS, Lee CW, Lim EL & Zeng KY (2001) Chemical degradation of composite restoratives *Journal of Oral Rehabilitation* **28** 1015-21
40. Turssi CP, Hara AT, Serra MC, Rodrigues AL Jr (2002) Effect of storage media upon the surface micromorphology of resin-based restorative materials. *Journal of Oral Rehabilitation* **29** 864-871
41. Karaman E, Tuncer D, Firat E, Ozdemir OS & Karahan S (2014) Influence of different staining beverages on color stability, surface roughness and microhardness of silorane and methacrylate-based composite resins *The Journal of Contemporary Dental Practice* **15** 319-325
42. Beun S, Bailly C, Devaux J & Leloup G (2012) Physical, mechanical and rheological characterization of resin-based pit and fissure sealants compared to flowable resin composites *Dental Materials* **28** 349-359

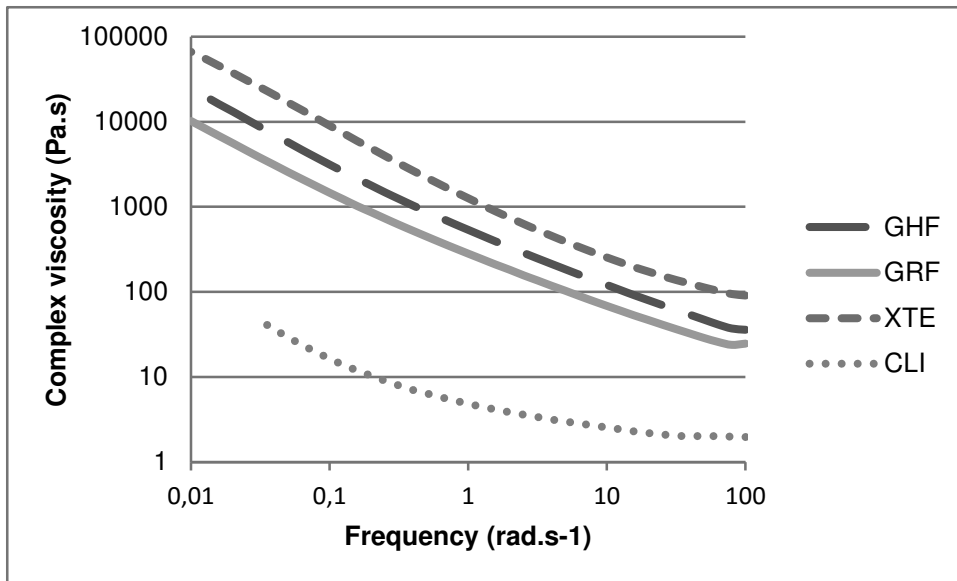


Figure 1: Complex viscosity η^* depending on the shearing frequency

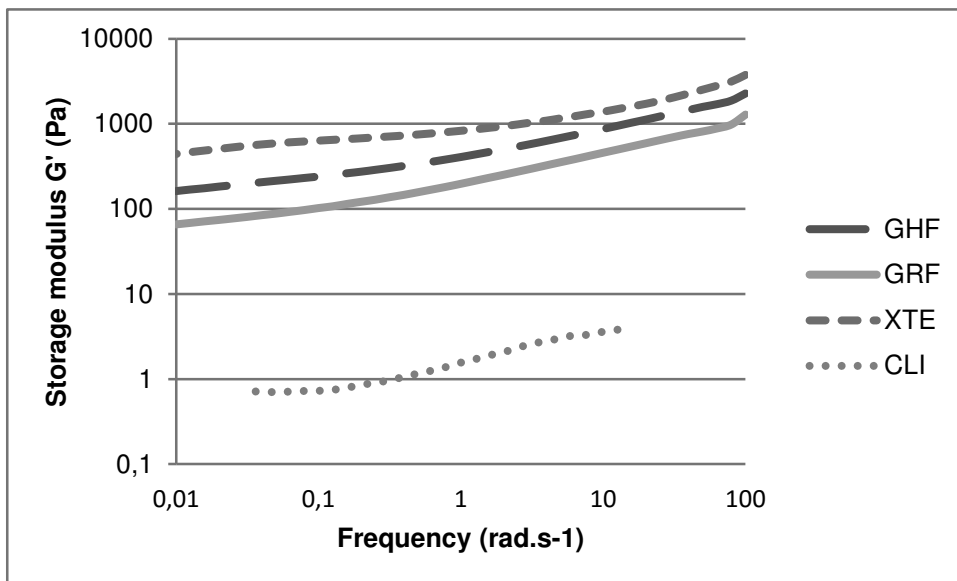


Figure 2: Storage modulus G' depending on the shearing frequency

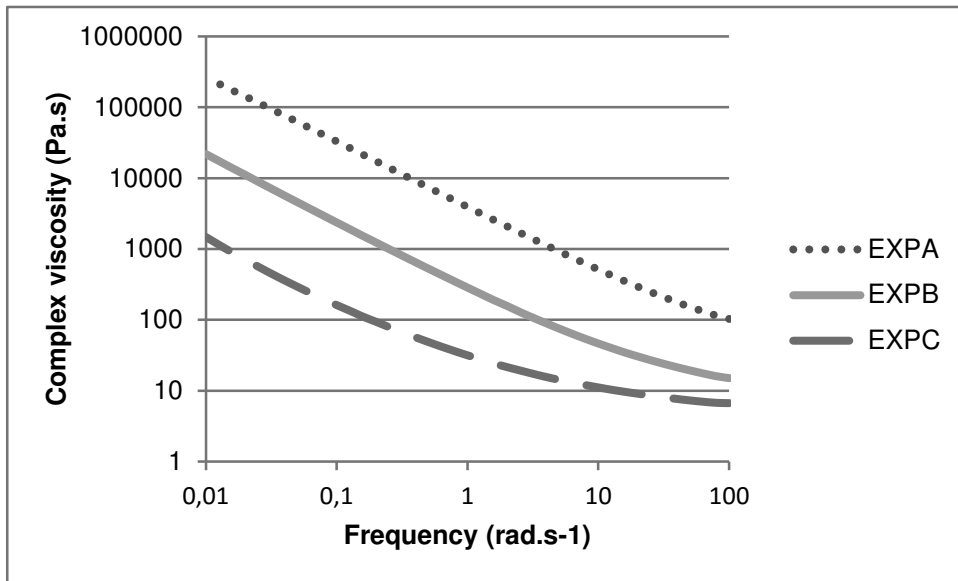


Figure 3: Complex viscosity η^* depending on the shearing frequency

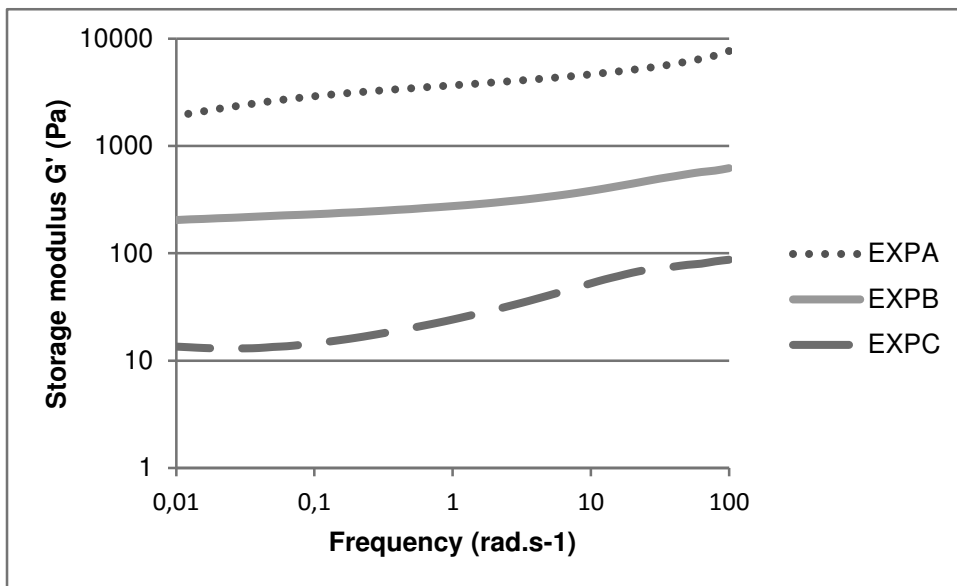


Figure 4: Storage modulus G' depending on the shearing frequency

Table 1: Materials used in this study

Code	Material (Manufacturer)	Main Components	Shade	Batch No.
GHF	Grandio So Heavy Flow (Voco D-27457 Cuxhafen Germany)	<i>monomers:</i> Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA <i>fillers (83 wt.% = 68 vol.%):</i> glass ceramic (average particle size: 1µm), functionalized SiO ₂ nano-particles (from 20 to 40nm)	A3	1234322
GRF	Grandio Flow (Voco D-27457 Cuxhafen Germany)	<i>monomers:</i> Bis-GMA, HEDMA, TEGDMA <i>fillers (80.2 wt.% = 65.7 vol.%):</i> nano-hybrid inorganic fillers	A3	1233159
XTE	Filtek Supreme XTE Flow (3M/ESPE dental products St Paul. MI. USA)	<i>monomers:</i> Bis-GMA, TEGDMA, Procrylat resins <i>fillers (65 wt.% =46 vol.%):</i> ytterbium trifluoride (from 0.1 to 5.0µm), non-agglomerated/non-aggregated surface modified 20nm silica fillers, non-agglomerated/non- aggregated surface modified 75nm silica fillers, surface modified aggregated zirconia/silica fillers (comprised of 20nm and 4 to 11nm zirconia particles with an average cluster particle size of 0.6 to 10µm)	A3	N412976
CLI	Clinpro Sealant (3M/ESPE dental products St Paul. MI. USA)	<i>monomers:</i> Bis-GMA, TEGDMA <i>fillers:</i> unfilled	-	N401833
EXPA	Experimental RBC (Voco D-27457 Cuxhafen Germany)	<i>monomers:</i> Bis-GMA (33wt.%), UDMA (33wt.%), TEGDMA(33wt.%) <i>fillers (65wt.%):</i> silanized glass, silica (7µm)	A3	-
EXPB	Experimental RBC (Voco D-27457 Cuxhafen Germany)	<i>monomers:</i> Bis-GMA (33wt.%), UDMA (33wt.%), TEGDMA(33wt.%) <i>fillers (55wt.%):</i> silanized glass, silica (7µm)	A3	-
EXPC	Experimental RBC (Voco D-27457 Cuxhafen Germany)	<i>monomers:</i> Bis-GMA (33wt.%), UDMA (33wt.%), TEGDMA(33wt.%) <i>fillers (45wt.%):</i> silanized glass, silica (7µm)	A3	-

RBC= resin-based composite

Bis-GMA= Bisphenol-A glycidylmethacrylate; HEDMA= hexanediol dimethacrylate; TEGDMA= triethyleneglycol dimethacrylate; Bis-EMA= ethoxylated bisphenol-A glycol dimethacrylate; UDMA= urethane dimethacrylate

Table 2: filler content by mass as a percentage for the different materials tested

Material	wt. % (SD)
GHF	78.6 (0.1)
GRF	77.3 (0.1)
XTE	58.9 (0.2)
CLI	26.5 (0.8)
EXPA	63.1 (1.6)
EXPB	53.7 (0.2)
EXPC	43.6 (0.1)

Table 3: evolution of Vickers microhardness mean values (standard deviation) for the different commercially available materials tested as a function of their immersion time in distilled water

Material	Immediately post-cure		Immersion time				
	J0	J7	J60	J120	J180	J360	J720
GHF	68.0 ^{aA} (1.9)	58.0 ^{aB} (1.7)	61.7 ^{aC} (1.1)	62.9 ^{aC} (1.6)	62.7 ^{aC} (1.27)	63.5 ^{aC} (2.6)	63.3 ^{aC} (1.4)
GRF	45.2 ^{bA} (2.3)	40.9 ^{bB} (1.4)	41.8 ^{bA} (1.0)	42.0 ^{bA} (1.3)	42.37 ^{bA} (1.1)	42.4 ^{bA} (1.0)	43.5 ^{bA} (1.3)
XTE	36.3 ^{cA} (2.0)	37.9 ^{bA} (1.2)	38.6 ^{cA} (1.0)	39.9 ^{bA} (1.4)	38.9 ^{cA} (0.8)	41.0 ^{bB} (0.6)	41.7 ^{bB} (0.7)
CLI	9.5 ^{dA} (0.6)	9.5 ^{cA} (0.5)	10.4 ^{dB} (0.2)	10.9 ^{cB} (0.3)	10.9 ^{dB} (0.2)	11.6 ^{cC} (0.1)	12.3 ^{cC} (0.2)

in each column results with the same superscript lower case letter are not statistically different
in each row results with the same superscript upper case letter are not statistically different

Table 4: evolution of Vickers microhardness mean values (standard deviation) for the different experimental materials tested as a function of their immersion time in distilled water

Material	Immediately post-cure		Immersion time				
	J0	J7	J60	J120	J180	J360	J720
EXPA	32.2 ^{aA} (1.3)	31.3 ^{aA} (0.8)	34.8 ^{aB} (0.6)	34.4 ^{aB} (0.7)	34.1 ^{aB} (0.7)	34.8 ^{aB} (1.0)	34.7 ^{aB} (0.4)
EXPB	23.6 ^{bA} (0.8)	24.4 ^{bA} (1.2)	24.6 ^{bA} (0.3)	25.6 ^{bA} (0.6)	25.2 ^{bA} (0.3)	26.0 ^{bB} (0.4)	27.2 ^{bC} (0.3)
EXPC	18.9 ^{cA} (0.6)	19.3 ^{cA} (0.4)	21.5 ^{cB} (0.3)	21.5 ^{cB} (0.5)	21.6 ^{cB} (0.5)	21.6 ^{cB} (0.3)	22.3 ^{cC} (0.3)

in each column results with the same superscript lower case letter are not statistically different
in each row results with the same superscript upper case letter are not statistically different

**Journal of Materials Science and
Engineering with Advanced
Technology**

Reprint

Scientific Advances Publishers
71/52 Bhusoli Tola, Khuldabad
Allahabad 211 006 (INDIA)
e-mail: atul@scientificadvances.co.in

**INFLUENCE OF FILLER AMOUNT ON WATER
SORPTION AND SOLUBILITY OF THREE
EXPERIMENTAL FLOWABLE
COMPOSITE RESINS**

**ERIC MORTIER¹, STEPHANIE JAGER², DAVID ALAIN
GERDOLLE³ and ABDESSELAM DAHOUN⁴**

¹46 Avenue Foch
54270 Essey les Nancy
France
e-mail: eric-mortier@wanadoo.fr

²1 Rue Etienne Cournault
54000 Nancy
France
e-mail: stephanie-jager@hotmail.fr

³Avenue des Alpes 29
1820 Montreux
Switzerland
e-mail: davidgerdolle@gmail.com

⁴Ecole des Mines
Département Si2M Science et Ingénierie, Métallurgie et Matériaux
Parc de Saurupt
54000 Nancy
France
e-mail: abdesslam.dahoun@ijl.nancy-universite.fr

Keywords and phrases: laboratory research, flowable composite resins, water sorption, solubility, ISO 4049, filler amount.

Received November 1, 2012

© 2013 Scientific Advances Publishers

Abstract

Aim: The purpose of the study was to determine the water sorption and solubility of three experimental flowable composite resins (EXP1, EXP2, and EXP3), which differed only in their filler amount (65, 55, and 45wt%, respectively) with a view to assessing the relevance of this parameter.

Materials and methods: The ISO 4049 protocol was followed. Ten discs ($15 \times 1\text{mm}$) of each material were submitted to a drying cycle at 37°C for 35 days, after which the constant mass (m_1) and volume (V) of each were measured. The samples were then immersed in distilled water at 37°C for 168 hours and weighed to determine the constant mass (m_2). A final drying cycle, identical to the first one, allowed to record constant mass (m_3). Water sorption and solubility were calculated by using these measurements.

Results: EXP1, which had the highest filler amount, absorbed significantly less than the other two materials. EXP1 was also significantly less solubilised. EXP3, which had the lowest filler amount, absorbed significantly more than the other two materials and was also significantly more solubilised.

Conclusion: Within the limitations of this experimental study, it was shown that a high filler amount, without affecting the spreading capacity of a flowable resin composite, could reduce water sorption and solubility.

Clinical significances: Given the clinical importance of water sorption and solubility on the behaviour and sustainability of dental restorations, a high filler amount could be a major criterion to be taken into account by dentists when they are selecting flowable composite resins.

1. Introduction

Preventive, adhesive, ultra-conservative, and aesthetic dentistry are closely related and are now an integral part of the dentist's therapeutic arsenal. The flowable composite resins developed over the last 15 years or so are now essential to modern dentistry [1, 2]. These low-viscosity resins of low elastic modulus are indicated for preventive sealing of pits and fissures and for filling small occlusal and cervical cavities [3-5]. Adhesive dentistry is demanding in terms of technique and time and many dentists now choose flowable resins, because they are relatively easy to use thanks to their ability to spread and fit small cavities and to penetrate pits and fissures effectively.

Once in the mouth, these materials are in constant contact with saliva, rich in organic and inorganic substances and with a complex bacterial flora. When placed on a cervical site, they are in contact with sulcular fluid. Therefore, water sorption capacity and solubility must be evaluated from a clinical viewpoint. Water sorption within the polymer causes expansion stress that will have a deleterious effect on tightness of the interface between dental tissue and the restorative material [6]. Furthermore, fluid penetrating the resin has a plasticizing effect and will influence its mechanical properties, particularly, reducing its resistance to wear and flexion, as well as its elastic modulus [7-10]. At the same time, exposure to oral fluids promotes the release of possibly harmful chemical compounds and raises questions of biocompatibility. These concern residual monomers [11], filler amount [12], polymerization activators and inhibitors [13], and degradation products such as formaldehyde [14] and methacrylic acid [15], which may leach from resin-based materials and exert a toxic effect on surrounding fibroblasts [16] and odontoblasts [17]. Allergenic, mutagenic, and genotoxic effects [20] have also been reported in the literature. Released residual monomers have been reported to stimulate bacterial growth around dental restorations [21]. Thus, water sorption and solubility are properties worthy of great interest when assessing the ability of a material to comply with the specifications for which it was designed.

The aim of this study was to evaluate water sorption capacity and solubility, and analyse the effect of filler amount on these properties in three flowable composite resins in order to determine whether filler amount should be amongst the criteria used by dentists when selecting dental restorative materials.

2. Materials and Methods

Table 1 lists the three experimental flowable resin composites used in the study. Ten disk-shaped specimen of each material were made according to ISO specification 4049: 12-1998. Samples were carried out in a jig consisting of a Teflon mold (15mm in diameter by 1mm in thickness)

compressed between two glass slabs with 50 μ m thick polyester separating sheets, the filling materials were packed into the molds, care being taken to minimize air inclusion. Materials were light-cured from both sides with a LED unit (Elipar Freelight 2, 3M Dental Products, St. Paul, MN), the light intensity of which being tested at regular intervals. The light tip was first directed over the center of the sample for 40s, and then irradiated eight peripheral overlapping sectors for 20s each. The specimens were immediately stored in an incubator at 37°C for 15 min. Then the excess material was removed with a scalpel blade. The rim was trimmed and polished with 1000 grit silicon carbide grinding paper until the diameter of the final product was maintained within 14.9 \pm 0.1mm average diameter obtained from two measurements at perpendicular planes with an electronic caliper (Digimatic, model 500-181U, Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan). After that, the specimens were immediately placed in a desiccator together with silica gel (Silicagel, Prolabo, Paris, France) and the whole set was stored in an incubator maintained at 37°C \pm 1°C. According to the ISO standard, disks were weighed every day for a 35d period by using an analytical balance (Model M-120, Denver Instrument, Arvada, CO) with a repeatability of 0.1mg, until a constant mass (m_1) was obtained (i.e., until the mass loss or gain of each sample was less than \pm 0.2mg in any 24h period). The volume V of the disk-shaped specimens was then determined by measuring, with the electronic caliper, the specimen diameter from two perpendicular planes and the thickness from five measurements, one at the center and four at equally spaced points on the specimen circumference. This initial cycle allows free water to be removed, as recommended in ISO standard test.

Table 1. Used materials

Code	Monomers	Fillers
EXP1	33wt% Bis-GMA 33wt% UDMA	silanized dental glass, silica (7 μ m) 65wt%
EXP2	33wt% TEGDMA 1wt% photoinitiation system (camphorquinone/amine)	silanized dental glass, silica (7 μ m) 55wt%
EXP3	and butylated hydroxytoluene (BHT)	silanized dental glass, silica (7 μ m) 45wt%

Each sample was then suspended in a flask containing 40ml of distilled water and stored in the incubator at 37°C \pm 1°C for 7d. After that time period, the samples were removed, washed briefly with water, wiped up with absorbent paper, and shaken in air for 15s. Samples were weighed 1 min after removal from the incubator to record the mass (m_2). This second cycle gives a combination of water sorption and dissolution of the soluble components from the sample.

After weighing, the disks were reconditioned at a constant mass (m_3) in a desiccator and incubator following the stages of initial cycling described before. This third cycle allows measuring the mass loss.

The values for sorption and solubility W_{sp} and W_{sl} , respectively, in $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$, were calculated for each specimen by using the following equations:

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V}; \quad W_{sl} = \frac{m_1 - m_3}{V},$$

where m_1 is the mass in μg before immersion in water; m_2 is the mass in μg after immersion in water for 7d; m_3 is the reconditioned mass in

μg , and V is the volume of the sample in mm^3 . Statistical analysis of the results was carried out with Kruskal-Wallis tests and Bonferroni correction multiple-comparison procedures.

3. Results

Table 2 gives the mean values for the water sorption and solubility of the three materials. The Kruskal-Wallis non-parametric test indicated significant differences in water sorption and solubility ($p < 0.0001$). Bonferroni correction multiple comparison procedures indicated that EXP1 absorbed significantly less water than did EXP2 ($p < 0.05$), and that EXP2 absorbed significantly less than EXP3 ($p < 0.05$). They also indicated that EXP1 was solubilised significantly less than EXP2 ($p < 0.05$), and that EXP2 was solubilised significantly less than EXP3 ($p < 0.05$).

Table 2. Mean water sorption (W_{sp}) and water solubility (W_{sl}) in $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ and Standard Deviation (SD)

Material	$W_{sp}(\text{SD})$	$W_{sl}(\text{SD})$
EXP1	21.37(0.46) ^a	0.93(0.04) ^a
EXP2	24.43(0.40) ^b	1.21(0.06) ^b
EXP3	27.84(1.43) ^c	1.81(0.28) ^c
In each column, results with same superscript letter are not statistically different		

4. Discussion

Water sorption and solubility affect the behaviour of resin-based dental restorative materials, both in terms of their bio-functionality and biocompatibility and are, therefore, extremely important properties to measure with regard to the clinical performance of dental restorative materials.

The results we obtained with values ranging from $21.4\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ to $27.8\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ for water sorption and from $0.93\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ to $1.81\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ for solubility for the three experimental resins are below maximum values ($40\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ and $7.5\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) of the ISO 4049 standard.

Water is able to diffuse into the resin matrix because its molecular diameter (about 0.16nm), is smaller than the distance between two polymer chains [22]. In the literature, there are two explanations for water diffusion into a polymer network. According to the *free volume theory*, the concentration of water at equilibrium is related to microvoids or other morphological defects through which water diffuses without chemical reaction related to the material structure. The *interaction theory* explains the diffusion as resulting from the formation of linkages between water molecules and the polar groups of the polymer chains. Both theories are accepted [23] since both mechanisms can occur simultaneously. However, polymers absorb water variably depending on their micro-structures and molecular specificities [24]. Thus, the water sorption capacity of these materials may be affected by the polarity of the polymer's molecular structure, the availability of hydroxyl groups, the length and three-dimensional structure of the matrix chains and the presence of residual hydrophilic compounds [25-27].

In our study, the three experimental flowable composite resins had the same resin matrix composed of Bis-GMA, UDMA, and TEGDMA, which are all well-known and tested monomers, in identical proportions of up to a third of the mass for each one. It is known that the nature and proportion of different monomers affect the water sorption capacity and the solubility of materials [27]. Studies have shown water sorption to be greater for Bis-GMA-based resins compared to urethane resins [28], and lowest for ethoxylated Bis-GMA (Bis-EMA) resins that do not contain the hydroxyl groups of Bis-GMA or the urethane linkages of UDMA [29]. Furthermore, water uptake is known to be greater for Bis-GMA resins containing higher concentrations of TEGDMA due to the hydrophilic

ether linkages contributed by the TEGDMA [30]. Moreover, TEGDMA polymers form very dense but heterogeneous networks, which favour water storage due to the formation of micro-pores between polymer clusters [29].

As for solubility, some studies show no apparent correlation between solubility and water sorption [31], whilst others show that once immersed in water, the material releases the filler and soluble components forming micro-voids, which promote the rapid diffusion of water molecules throughout the structure [32]. Indeed, the rapid appearance of a rigid polymer network during radical polymerization leaves many unconverted monomers potentially water soluble. Conversion rate appears to be one of the main factors affecting solubility. The nature of the monomers is also involved; several studies have indicated that the more TEGDMA the composite contains, the more soluble it is likely to be [33-38]. This could be explained by the smaller size of the TEGDMA monomer, which is more mobile and thus more easily released than a monomer of greater molecular weight [39].

The presence of bubbles in the material could also have an impact: bubbles trap oxygen, which inhibits polymerization and thus reduces the conversion rate promoting water solubility [7]. So, it would appear to be important to take into account the ease with which a dental material is handled and inserted without creating too many air bubbles. The three experimental flowable composite resins used in this study were packed in syringes with metal inter-changeable tips, facilitating injection, and guaranteeing that the material remained in contact with the walls of the cavity to be filled, thus reducing the risk of air inclusion.

The fact that we used three identical experimental matrices enabled us to ignore the criterion: "the nature and proportion of monomers". Although the composition of the matrix did affect results in absolute values, it was not the cause of the difference in results.

Our data showed the importance of filler amount on water sorption and solubility. The material with the highest filler amount, EXP1, absorbed significantly less than the other two and was significantly less

solubilised. The material with the lowest filler amount, EXP3, absorbed significantly more than the other two and was significantly more solubilised. This may be explained simply: at equivalent volumes, the greater the filler amount, the less resinous matrix there is; and we know that this resinous matrix is mainly responsible for water sorption and solubility [40]. Other factors, however, are involved: the quality of the linkages between filler and matrix are equally important. Any limited adhesion between them may determine capillary penetration pathways which transport and store water [41], thus affecting water sorption capacity. Intrusion of water might generate silane hydrolysis and rupture between filler and matrices, thus aggravating the phenomenon by promoting micro-fissures [42]. Indeed, in order to be incorporated into the polymer network and not behave as defects or stress concentrators, mineral amount is rendered organophilic by using a bi-functional coupling agent with an organophilic pole and a mineralophilic pole: organo-silanes such as methacryloxypropyl-trimethoxy-silane, octyltrimethoxy-silane or acryloxypropyl-trimethoxy-silane are usually used for this. Two recent studies showed that silane, in an aqueous medium, is likely to be hydrolysed, thus potentiating the capacity of the material to store water, due to rupture between organic and mineral elements [43, 44]. The nature of the filler is another important factor; water is likely to cause erosion on the surface of the filler. Although fillers consisting of pure silica or quartz are practically inert in water, the same is not true for Ba-Al-B-F-silicate glass fillers, which are much more soluble [12]. Having said that, if the polymer network surrounding the filler protects the filler effectively, as it should, then the theoretical solubility of these elements does not result in any loss in material mass.

Flowable composite resins were designed for clinical use and need to be highly resistant to wear and tear, but their essential characteristic, for which they were developed, is their ability to spread. Recent reports claim that there is no relationship between filler amount and the rheological behaviour of this family of materials; and that their rheological behaviour is in fact more closely related to the shape and surface processing of fillers [45, 46]. In parallel, the micro-hardness of these materials appears to

be a good indicator of their resistance to wear. In general, the higher the filler amount, the better the material will resist wear. In other words, high filler amounts that promote good mechanical properties are not incompatible with good spreading capacity. The shape of fillers is another important factor. In our study, we used fillers of irregular and angular shape. It would be more appropriate to use spherical particles, since more filler could be incorporated into the matrix [47].

Finally, the term “flowable” composite resins is rather vague and basically it is clinical experience, which guides the dentist towards products which manufacturers describe as “flowable”, whilst remaining somewhat vague as to their products’ actual rheological qualities. The interest of our work was to demonstrate how filler amount alone greatly influences properties as fundamental as water sorption and solubility. In our study, the higher the filler amount, the less the flowable resin was solubilised and the less it absorbed. It would seem that for reasons related to both bio-functionality and to biocompatibility, filler amount is an essential parameter and should be a decisive criterion for dentists choosing restorative material.

It is important to point out that the ISO 4049 standard recommendations were intended to define the specifications of water sorption and intrinsic solubility of monomers for manufacturers. However, the procedures are not similar to those used in the clinic. For example, the first drying cycle, obviously impossible in a real-life situation before any contact with oral fluids, tends to reduce the material’s solubility, and a higher solubility is expected in real clinical situations [48]. Similarly, immersing samples in artificial saliva or in solutions with different pH values would mimic the oral environment more effectively [49]. However, the ISO 4049 standard is a useful protocol: it is accurate and reproducible and used by many researchers, thus facilitating inter-study comparisons.

5. Conclusion

In this work, we aimed to show that a high filler amount, without affecting the spreading capacity of a flowable resin composite, could reduce water sorption and solubility. It is known that water sorption and solubility are responsible for reducing mechanical properties, for variations in size deleterious for interface tightness, for colorimetric instability, and for potential effects detrimental to bio-compatibility.

6. Clinical Significances

Given our results, a high filler amount could be an essential parameter of flowable composite resins and could be a major criterion for dentists, when they are choosing restorative material.

Acknowledgement

The authors would like to thank Voco GmbH (Dr. S. Jarchow) for the preparation of the experimental composites.

References

- [1] M. C. Prager, Using flowable composites in direct posterior restorations, *Dent. Today* 16 (1997), 62-69.
- [2] R. Labella, P. Lambrechts, B. Van Meerbeek and G. Vanherle, Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives, *Dent. Mater.* 15 (1999), 128-137.
- [3] F. Papacchini, C. Goracci, F. T. Sadek, F. Monticelli, F. Garcia-Godoy and M. Ferrari, Microtensile bond strength to ground enamel by glass-ionomers, resin-modified glass-ionomers, and resin composites used as pit and fissure sealants, *J. Dent.* 33 (2005), 459-467.
- [4] S. A. Corona, M. C. Borsatto, L. Garcia, R. P. Ramos and R. G. Palma-Dibb, Randomized, controlled trial comparing the retention of a flowable restorative system with a conventional resin sealant: One-year follow up, *Int. J. Paediatr. Dent.* 15 (2005), 44-50.
- [5] V. Pardi, M. A. C. Sinhoret, A. C. Pereira, G. M. B. Ambrosano and M. Meneghim, In vitro evaluation of microleakage of different materials used as pit-and-fissure sealants, *J. Braz. Dent.* 17 (2006), 49-52.

- [6] A. J. Feilzer, A. I. Kakaboura, A. J. De Gee and C. L. Davidson, The influence on the development of setting shrinkage stress in traditional and resin-modified glass-ionomer cements, *Dent. Mater.* 11 (1995), 186-190.
- [7] H. Oysaed and I. E. Ruyter, Composites for use in posterior teeth: Mechanical properties tested under wet and dry conditions, *J. Biomed. Mater. Res.* 20 (1986), 261-271.
- [8] J. L. Ferracane, Elution of leachable components from composites, *J. Oral. Rehabil.* 21 (1994), 441-452.
- [9] M. A. Cattani-Lorente, V. Dupuis, J. Payan, F. Moya and J. M. Meyer, Effect of water on the physical properties of resin-modified glass-ionomer cements, *Dent. Mater.* 15 (1999), 71-78.
- [10] U. Örtengren, U. Elgh, V. Spasenoska, P. Milleding, J. Haasum and S. Karlsson, Water sorption and flexural properties of a composite resin cement, *Int. J. Prosthodont* 13 (2000), 141-147.
- [11] K. Tanaka, M. Taira, H. Shintani, K. Wasaka and M. Yamakil, Residual monomers (TEGDMA and Bis-GMA) of a set visible light cured dental composite resin then immersed in water, *J. Oral. Rehabil.* 18 (1991), 53.
- [12] K. J. Söderholm, Filler leachability during water storage of six composite materials, *Scand. J. Dent. Res.* 98 (1990), 82-88.
- [13] M. A. Rathburn, R. G. Craig, C. T. Hanks and F. E. Filisko, Cytotoxicity of a bis-GMA dental composite before and after leaching in organic solvents, *J. Biomed. Mater. Res.* 25 (1991), 443-457.
- [14] H. Oysaed, I. E. Ruyter and I. J. Sjøvik Kleven, Release of formaldehyde from dental composites, *J. Dent. Res.* 10 (1988), 1289-1294.
- [15] E. C. Munksgaard and M. Freund, Enzymatic hydrolysis of (di)methacrylates and their polymers, *Scand. J. Dent. Res.* 98 (1990), 201-269.
- [16] K. Moharamzadeh, R. Van Noort, I. M. Brook and A. M. Scutt, Cytotoxicity of resin monomers on human gingival fibroblasts and HaCaT keratinocytes, *Dent. Mater.* 23 (2007), 40-44.
- [17] M. Mac Dougall, J. K. Selden, J. R. Nydegger and D. L. Carnes, Immortalized mouse odontoblast cell line M06-G3 application for in vitro biocompatibility testing, *Am. J. Dent.* 11 (1997), S11-S16.
- [18] H. Darmani and A. S. Al-Hiyasat, The effects of Bis-GMA and TEG-DMA on female mouse fertility, *Dent. Mater.* 22 (2006), 353-358.
- [19] J. T. Samuelsen, J. A. Holme, R. Becher, S. Karlsson, E. Morisbak and J. E. Dahl, HEMA reduces cell proliferation and induces apoptosis in vitro, *Dent. Mater.* 24 (2008), 134-140.
- [20] A. Knezevic, D. Zeljezic, N. Kopjar and Z. Tarle, Cytotoxicity of composite materials polymerized with LED curing units, *Oper. Dent.* 33 (2003), 23-30.

- [21] C. Hansel, G. Leyhausen, U. E. Mai and W. Geurtsen, Effects of various resin composite (co)monomers and extracts on two caries-associated micro-organisms in vitro, *Dent. Mater.* 77 (1998), 60-67.
- [22] Y. Tamai, H. Tanaka and K. Nakanishi, Molecular simulation of permeation of small penetrant through membranes, II, Solubilities, *Macromolecules* 28 (1995), 2544-2554.
- [23] V. Bellenger, J. Verdu and E. Morel, Structure-properties relationship for densely cross-linked epoxy-amine systems based on epoxide or amine mixtures, *J. Mater. Sci.* 24 (1989), 63-68.
- [24] S. Venz and B. Dickens, NIR-spectroscopic investigation of water sorption characteristics of dental resins and composites, *J. Biomed. Mater. Res.* 25 (1991), 1231-1248.
- [25] N. E. Marcovich, M. M. Reboredo and M. I. Aranguren, Moisture diffusion in polyester-woodflour composites, *Polymer* 40 (1999), 7313-7320.
- [26] R. E. Kerby, L. A. Knobloch, S. Schricker and B. Gregg, Synthesis and evaluation of modified urethane dimethacrylate resins with reduced water sorption and solubility, *Dent. Mater.* 25 (2009), 302-313.
- [27] S. Rüttermann, I. Dluzhevskaya, C. Grosssteinbeck, W. H. Raab and R. Janda, Impact of replacing Bis-GMA and TEGDMA by other commercially available monomers on the properties of resin-based composites, *Dent. Mater.* 26 (2010), 353-359.
- [28] M. Braden and K. W. Davy, Water sorption characteristics of some unfilled resins, *Biomaterials* 7 (1986), 474-475.
- [29] I. Sideriou, V. Tserki and G. Papataniassiou, Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins, *Biomaterials* 24 (2003), 655-665.
- [30] S. Kalachandra and D. T. Turner, Water sorption of polymethacrylate networks: BisGMA/TEGDMA copolymers, *J. Biomed. Mater. Res.* 21 (1987), 329-338.
- [31] A. Yap and C. M. Lee, Water sorption and solubility of resin-modified polyalkeonate cements, *J. Oral. Rehabil.* 24 (1997), 310-314.
- [32] A. Akashi, Y. Matsuya, M. Unemori and A. Akamine, The relationship between water absorption characteristics and the mechanical strength of resin-modified glass-ionomer cements in long-term water storage, *Biomaterials* 20 (1999), 1573-1578.
- [33] M. Braden and G. J. Pearson, Analysis of aqueous extracts from filled resins, *J. Dent.* 9 (1981), 141-143.
- [34] K. Inoue and I. Hayashi, Residual monomer (Bis-GMA) of composite resins, *J. Oral. Rehabil.* 9 (1982), 493.

- [35] K. Tanaka, M. Taira, H. Shintan, K. Wasaka and M. Yamakil, Residual monomers (TEGDMA and Bis-GMA) of a set visible light cured dental composite resin then immersed in water, *J. Oral. Rehabil.* 8 (1991), 53.
- [36] W. Geurtsen, Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements, *Eur. J. Oral. Sci.* 106 (1998), 687-695.
- [37] V. M. Vaubert, P. C. Moon and B. J. Love, Extractable free monomers from selfcured dental sealants resulting from dispensing errors, *J. Biomed. Mater. Res. App. Biomat.* 48 (1999), 5-10.
- [38] U. Örtengren, H. Wellendorf, S. Karlsson and I. E. Ruyter, Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment, *J. Oral. Rehabil.* 28 (2001), 1106-1115.
- [39] U. Gedde, *Polymer-Physics*, pp 55-75, Chapman and Hall Ed., London, 1995.
- [40] J. L. Ferracane, Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks, *Dent. Mater.* 22 (2006), 211-222.
- [41] S. Kalachandra, Influence of the fillers on water sorption of composites, *Dent. Mater.* 5 (1989), 283-288.
- [42] C. Santos, R. L. Clarke, M. Braden, F. Guitian and K. W. Davy, Water sorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler, *Biomaterials* 23 (2002), 1987-2004.
- [43] F. Monticelli, R. Osorio, M. Toledano, F. R. Tay and M. Ferrari, In vitro hydrolytic degradation of composite quartz fiber-post bonds created by hydrophilic silane couplings, *Oper. Dent.* 31 (2006), 728-733.
- [44] M. M. Karabella and I. D. Sideriou, Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites, *Dent. Mater.* 24 (2008), 1631-1639.
- [45] S. Beun, C. Bailly, A. Dabin, J. Vreven, J. Devaux and G. Leloup, Rheological properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA flowable resin composites with various macro-filler/micro-filler ratio, *Dent. Mater.* 25 (2009), 198-205.
- [46] S. Beun, C. Bailly, J. Devaux and G. Leloup, Physical, mechanical and rheological characterization of resin-based pit and fissure sealants compared to flowable resin composites, *Dent. Mater.* 28 (2012), 349-359.
- [47] S. Beun, C. Bailly, J. Devaux and G. Leloup, Rheological properties of flowable resin composites and pit and fissure sealants, *Dent. Mater.* 24 (2008), 548-555.
- [48] E. Mortier, D. A. Gerdolle, A. Dahoun and M. M. Panighi, Influence of initial water content on the subsequent water sorption and solubility behaviour in restorative polymers, *Am. J. Dent.* 18 (2005), 177-181.
- [49] U. Örtengren, F. Andersson, U. Elgh, B. Terselius and S. Karlsson, Influence of pH and storage time on the sorption and the solubility behaviour of three composite resin materials, *J. Dent.* 29 (2001), 35-41.



Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology

Aims and Scope: The Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology is a broad based journal covering all aspects of Materials Science, Engineering and Technology. It is published in two volumes annually and each volume comprises of two issues appearing in January and April, July and October.

Paper Submission: Authors are encouraged to submit their manuscripts electronically as .tex, .dvi, .pdf, .ps or .doc file attachments at our email: jmseat@scientificadvances.co.in; pooja@scientificadvances.co.in or atul@scientificadvances.co.in

The authors with no access to internet can mail two hard copies of their manuscripts with a letter of submission at the following address:

The Editors
Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology
Scientific Advances Publishers
71/52 Bhusoli Tola
Khuldabad
Allahabad 211 006 (INDIA)

The paper must be typed only on one side in double spacing with a generous margin all round. An effort is made to publish a paper duly recommended by a referee within a period of six months. A galley proof will be sent to the author submitting the paper, unless requested otherwise, without the original manuscript, for corrections.

Authors are requested to provide an abstract of not more than 200 words, Keywords and phrases. References should be arranged in alphabetical order by the surname of the first author.

Page Charges and Reprints: Authors are requested to arrange page charges of their papers @ USD 25.00 per page for USA and Canada, and EURO 20.00 per page for rest of the world from their institutions/research grants, if any. However, for authors in India this charge is Rs. 800.00 per page. Twenty five reprints of a paper are provided to the authors ex-gratis. Additional sets of reprints may also be ordered at the time of proof correction.

Subscription information available at <http://scientificadvances.co.in>

OUR PUBLICATIONS

1. Journal of Mathematical Sciences: Advances and Applications (ISSN: 0974 - 5750)
2. Journal of Pure and Applied Mathematics: Advances and Applications (ISSN: 0974 - 9381)
3. Journal of Statistics: Advances in Theory and Applications (ISSN: 0975 - 1262)
4. Journal of Algebra, Number Theory: Advances and Applications (ISSN: 0975 - 1548)
5. Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology (ISSN: 0976 - 1446)
6. Advances and Applications in Mechanical Engineering and Technology (ISSN: 0976 - 142X)
7. Current Development in Theory and Applications of Computer Science, Engineering and Technology (ISSN: 0976 - 1438)

Stéphanie JAGER⁽¹⁾
Rémy BALTHAZARD⁽²⁾
Abdesselam DAHOUN⁽³⁾
Eric MORTIER⁽⁴⁾



Étude de l'absorption et de la solubilité de différentes résines composites fluides utilisées en odontologie pédiatrique

Study of water sorption and solubility of various flowable composite resins used in pediatric dentistry

Résumé

L'objectif de cette étude est de déterminer l'absorption d'eau et la solubilité de cinq résines composites fluides communément utilisées en odontologie pédiatrique.

Les recommandations ISO 4049 ont été suivies. 10 disques (15 x 1 mm) de chacun des matériaux ont été soumis à un cycle de dessiccation à 37 °C (durant 35 jours) à l'issue duquel la masse constante M1 est relevée et le volume V de chacun des disques est mesuré. Les échantillons ont été alors immergés dans de l'eau distillée à 37 °C durant 168 heures puis pesés pour relever la masse M2. Un cycle de dessiccation identique au premier permet de relever la masse constante M3. L'absorption et la solubilité ont été calculées à partir de ces différentes mesures.

GHF et GRF, présentant le taux de charges le plus élevé, absorbent significativement moins que les trois autres matériaux. CLI qui présente le taux de charges le plus faible, absorbe et se solubilise significativement plus que les quatre autres matériaux.

Au vu de l'importance clinique que représentent l'absorption et la solubilité pour la pérennité des restaurations, un taux de charges élevé dans les résines composites fluides pourrait constituer un des critères prioritaires pour guider le praticien dans son choix de matériau.

Référence de l'article : JAGER S., BALTHAZARD R., DAHOUN A., MORTIER E.

Étude de l'absorption et de la solubilité de différentes résines composites fluides utilisées en odontologie pédiatrique.
Rev. Francoph. Odontol. Pédiatr. 2013 ; 8(4) : 176-182

Mots clés :

Résine composite fluide ;
recommandations ISO 4049 ; absorption
d'eau ; solubilité ; taux de charges.

Summary

The aim of the study was to determine the water sorption and solubility of five flowable resin composites commonly used in pediatric dentistry.

The ISO 4049 protocol was followed. Ten discs (15 x 1 mm) of each material were submitted to a drying cycle at 37°C for 35 days, after which the constant mass (m1) and volume (V) of each were measured. The samples were then immersed in distilled water at 37°C for 168 hours and weighed to determine the constant mass (m2). A final drying cycle, identical to the first one, allowed to record constant mass (m3). Water sorption and solubility were calculated using these measurements.

GHF and GRF, which had the highest filler amount, absorbed significantly less than the other three materials. CLI which had the lowest filler amount, absorbed significantly more than the other four materials and was also significantly more solubilised.

Given the clinical importance of water sorption and solubility on the sustainability of dental restorations, a high filler amount could be a major criterion to be taken into account by dentists when they are selecting flowable resin composites.

Key-words:

Flowable resin composite;
ISO 4049 requirements; water sorption;
solubility; filler amount.

⁽¹⁾AHU, Odontologie Pédiatrique, Faculté d'Odontologie de Nancy.

⁽²⁾AHU, Odontologie Conservatrice, endodontie, Faculté d'Odontologie de Nancy.

⁽³⁾PU, département Science et Ingénierie, Métallurgie et Matériaux (SIZM), École des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, Nancy.

⁽⁴⁾MCU-PH, Odontologie Conservatrice, endodontie, Faculté d'Odontologie de Nancy.

Faculté d'Odontologie, 96 av. du Maréchal de Lattre de Tassigny, 54000 Nancy

La dentisterie préventive, la dentisterie adhésive, la dentisterie ultraconservatrice et la dentisterie esthétique sont intimement liées et font désormais pleinement partie de l'arsenal thérapeutique des praticiens. Les résines composites fluides mises au point maintenant depuis une quinzaine d'années se trouvent au cœur de cette dentisterie moderne [1,2], et ce, particulièrement en odontologie pédiatrique. Ces matériaux à base de résine de faible viscosité et à faible module d'élasticité sont en effet tout indiqués pour sceller préventivement les puits et fissures et obturer de petites cavités occlusales ou cervicales [3-5].

La dentisterie adhésive est exigeante en termes de technique et de temps de réalisation : la relative facilité d'emploi des résines fluides, leur capacité à s'étaler et à prendre forme dans les petites cavités ainsi que leur aptitude à pénétrer dans les puits et fissures les ont fait adopter par de nombreux praticiens.

Mais ces matériaux de restauration, en situation d'usage, subissent un environnement agressif. En effet, dans la cavité buccale, ces matériaux sont en contact permanent avec la salive, milieu riche en substances organiques et inorganiques et peuplée d'une flore bactérienne complexe. Lorsqu'ils sont placés en site cervical, les matériaux sont en contact avec le liquide sulculaire. Dès lors, la capacité d'absorption d'eau et la solubilité sont deux propriétés essentielles à évaluer du point de vue clinique. En effet, l'absorption d'eau dans la structure polymère va aboutir à une contrainte d'expansion du matériau mettant potentiellement à mal l'étanchéité du joint interfacial tissus dentaires/matériau [6]. Par ailleurs, les fluides pénétrant la résine vont potentiellement jouer un rôle de plastifiant et affecter ses propriétés mécaniques notamment en diminuant sa résistance à l'usure, à la flexion et son module d'élasticité [7-10]. Parallèlement, l'exposition aux fluides oraux favorise la libération d'espèces chimiques aux possibles effets nocifs soulevant le problème de la biocompatibilité : des monomères résiduels [11], des charges [12], des activateurs et des inhibiteurs de polymérisation [13] ou encore des produits de dégradation tels que du formaldéhyde [14] ou de l'acide méthacrylique [15] ont été identifiés comme pouvant filtrer à partir de matériaux à base de résine et exercer une cytotoxicité sur les fibroblastes [16] et odontoblastes [17] environnants. Des effets allergènes, mutagènes ou génotoxiques [18-20] ont également été présentés dans la littérature. La libération de monomères résiduels a par ailleurs été décrite comme pouvant stimuler la croissance bactérienne autour de la restauration [21].

Absorption d'eau et solubilité apparaissent alors comme des propriétés hautement dignes d'intérêt pour juger en partie de l'aptitude d'un matériau à remplir le cahier des charges pour lequel il a été conçu puisque ces propriétés

sont susceptibles d'influencer la biofonctionnalité et la biocompatibilité dudit matériau.

Cette étude a pour objectif d'évaluer la capacité d'absorption d'eau et la solubilité de cinq résines composites fluides actuellement utilisées en odontologie pédiatrique : Grandio Flow® (Voco), GrandioSo Heavy Flow® (Voco), Filtek Bulk Fill® (3M Espe), Filtek Supreme XTE® (3M Espe) et Clinpro Sealant® (3M Espe).

Matériels et méthode

Le tableau I rapporte la composition détaillée de chacune des résines utilisées dans cette étude. Les figures 1 à 5 représentent les différents matériaux observés en microscopie électronique à balayage environnementale.

La méthode utilisée reprend les instructions du cadre normatif ISO 4049 : 07-2000. Dix disques de chacun des matériaux ont été réalisés à l'aide d'un moule en poly-tétrafluoro-éthylène (15 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur). Pour ce faire, le moule est rempli de façon légèrement excédentaire, une plaque de poly-méthacrylate est positionnée sur le moule au contact du matériau, une plaque métallique est positionnée sur ladite plaque de poly-méthacrylate tandis qu'une seconde plaque métallique est positionnée sous le moule. L'ensemble est serré à l'aide d'un serre-joint permettant de faire fuser les excédents.

Les plaques métalliques sont alors ôtées, une première photopolymérisation de 40 secondes est effectuée au centre du disque à l'aide d'une lampe LED d'une puissance de 1000mW.cm⁻² (Elipar Freelight 2, 3M Dental Products). La plaque de poly-méthacrylate est alors retirée, une polymérisation de 160 secondes en 8 points différents est effectuée. Le disque de matériau est alors démoulé, la face non exposée à l'irradiation lumineuse est photopolymérisée selon le même protocole. Chacun des disques ainsi réalisés est alors légèrement poli à la main à l'aide de papier abrasif d'une granulométrie de 15 µm (P1200 ISO 6344). Le diamètre des échantillons est contrôlé à l'aide d'un pied à coulisse électronique (Digimatic®, Mitutoyo Corporation) : aucun disque ne mesure moins de 14,8 mm de diamètre. Les disques sont alors placés dans un dessiccateur accompagnés de gel de silice (Silicagel®, Prolabo), le tout étant stocké dans une étuve à 37 °C (Firlabo®). Tous les 7 jours, les disques sont pesés à l'aide d'une balance précise au 10^e de milligramme (Denver Instrument M-120®, Denver Instr. Co.). 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 ± 1 °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 ± 1 µg près.

Nom (fabricant)	Abréviation utilisée	Principaux composants (données fabricant)
Grandio Flow® (Voco)	GRF	Monomères : Bis-GMA, TEGDMA, HEDMA Charges : charges inorganiques (80,2 % en masse, 65,6 % en volume)
GrandioSo Heavy Flow® (Voco)	GHF	Monomères : Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA Charges : charges minérales à base de silice (taille moyenne : 1 µm), nanoparticules de SiO ₂ (taille de 20 à 40 nm) (83 % en masse, 68 % en volume)
Filtek Bulk Fill® (3M Espe)	BUL	Monomères : Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA, procrilate Charges : trifluorures d'ytterbium (0,1 à 5,0 µm), zircon/silice (0,01 à 3,5 µm) (64,5 % en masse, 42,5 % en volume)
Filtek Supreme XTE® (3M Espe)	XTE	Monomères : Bis-GMA, TEGDMA, procrilate Charges : trifluorures d'ytterbium (0,1 à 5,0 µm), silice à surface modifiée non agglomérée/non agrégée (20nm et 75nm), agrégat zircon/silice (particules de silice de 20 nm et de zircon de 4 à 11 nm, taille moyenne de l'agrégat : 0,6 à 10 µm) (65 % en poids, 46 % en volume)
Clinpro Sealant® (3M Espe)	CLI	Monomères : Bis-GMA, TEGDMA Charges : silice amorphe (5 à 10 % en masse)

Tab. 1 : Matériaux utilisés - Materials used.

Bis-GMA = diméthacrylate glycidique de bisphénol A; TEGDMA = triéthylène glycol diméthacrylate; HEDMA = hexanediol diméthacrylate; Bis-EMA = polyéthylène glycol diéther diméthacrylate de bisphénol A; UDMA = uréthane diméthacrylate; procrilate : propane diméthacrylate.

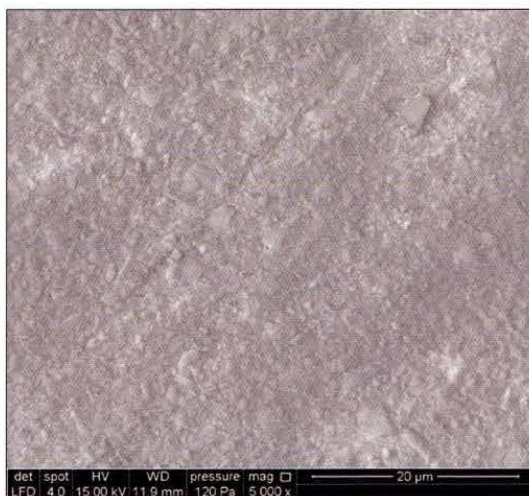


Fig. 1 : Grandio Flow® (taux de charges 65,6 % en volume ; MEB environnementale, grossissement X 5000) - Grandio Flow® (filler amount 65.6vol% ; Environmental SEM, magnification X 5000).

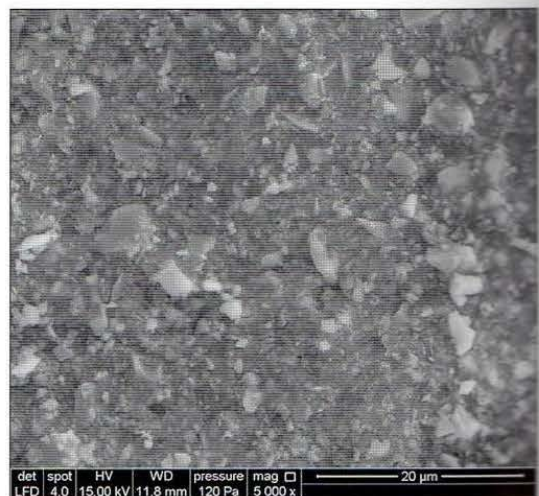


Fig. 2 : GrandioSo Heavy Flow® (taux de charges 68 % en volume ; MEB environnementale, grossissement X 5000) - GrandioSo Heavy Flow® (filler amount 68 vol% ; Environmental SEM, magnification X 5000).

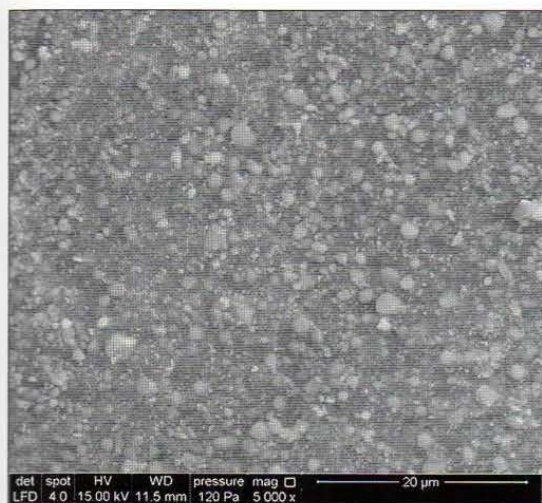


Fig. 3 : Filtek Bulk Fill® (taux de charges 42,5% en volume ; MEB environnementale, grossissement X 5000) - Filtek Bulk Fill® (filler amount 42.5vol% ; Environmental SEM, magnification X 5000).

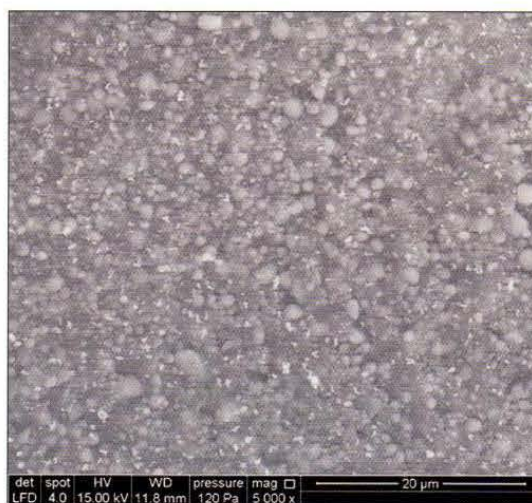


Fig. 4 : Filtek Supreme XTE® (taux de charges 46% en volume ; MEB environnementale, grossissement X 5000) - Filtek Bulk Fill® (filler amount 46vol% ; Environmental SEM, magnification X 5000).



Fig. 5 : Clinpro Sealant® (taux de charges 5 à 10 % en masse ; MEB environnementale, grossissement X 5000) - Clinpro Sealant® (filler amount 5-10wt% ; ESEM, magnification X 5000).

Au 35^e jour de dessiccation, la masse demeurant constante est notée M1. Les disques sont mesurés avec le pied à coulisse électronique ; le diamètre estimé est la moyenne de deux diamètres mesurés en deux directions différentes ; l'épaisseur estimée est la moyenne de 5 mesures en cinq points différents. Le volume V en mm³ de chaque disque est déterminé. Les disques sont placés dès lors immédiatement dans de l'eau distillée durant 168 heures à 37 °C. À l'issue de cette semaine d'immersion, les échantillons sont pesés et la masse M2 est relevée. Les disques sont alors 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 d'eau est calculée pour chacun des disques

en µg.mm⁻³ avec la formule : (M2-M3)/V. La solubilité de chaque disque est calculée en µg.mm⁻³ avec la formule : (M1-M3)/V. Les résultats sont analysés statistiquement à l'aide du test non paramétrique de Kruskal-Wallis suivi de tests t de comparaison multiples ajustés par Bonferroni.

Résultats

Le tableau II présente les valeurs moyennes d'absorption d'eau et de solubilité obtenues pour les cinq matériaux testés. Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats pour l'absorption d'eau comme pour la solubilité significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,0001$). Les tests t de comparaison multiples ajustés par Bonferroni indiquent que GHF et GRF absorbent significativement moins ($p < 0,05$) que les autres matériaux et que CLI absorbe significativement plus que les autres matériaux. S'agissant de la solubilité, les tests t de comparaison multiples ajustés par Bonferroni indiquent que GHF, BUL et XTE se solubilisent significativement moins ($p < 0,05$) que CLI et GRF tandis que CLI se solubilise significativement plus ($p < 0,05$) que tous les autres matériaux.

Discussion

L'influence de l'absorption d'eau et de la solubilité sur le comportement des matériaux de restauration à base de résine, tant en termes de biofonctionnalité qu'en termes de biocompatibilité, en font des propriétés extrêmement importantes à quantifier pour évaluer leurs aptitudes cliniques. Notre étude s'est faite sur des matériaux décrits comme « résines composites fluides ». S'agissant du CLI, on peut même parler de « résine composite ultra-fluide » avec des indications cliniques plus limitées.

MATÉRIAU	ABSORPTION (écart-type)	SOLUBILITÉ (écart-type)
Grandio Flow®	11,22 (0,18) ^a	3,01 (0,44) ^a
GrandioSo Heavy Flow®	10,79 (0,55) ^a	1,70 (0,35) ^b
Filtek Bulk Fill®	16,56 (0,39) ^b	1,06 (0,19) ^b
Filtek Supreme XTE®	18,08 (0,35) ^c	1,68 (0,34) ^b
Clinpro Sealant®	40,70 (0,61) ^d	7,09 (1,14) ^c

Tab. 1 : Absorption d'eau moyenne et solubilité moyenne en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ (écart-type) - Mean Water Sorption and Mean Water Solubility in $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ (Standard Deviation).

Dans chaque colonne, des résultats avec un exposant identique ne sont pas statistiquement différents.

Nos résultats pour GRF, GHF, BUL et XTE, avec des valeurs allant de 10,79 à 18,08 $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour l'absorption et de 1,06 à 3,01 $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ pour la solubilité, restent en deçà des valeurs préconisées (respectivement 40 et 7,5 $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$) pour les matériaux de restaurations coronaires par la norme ISO 4049. CLI, dont l'indication n'est pas la restauration coronaire, se situe à la limite de ces valeurs avec des résultats de 40,70 et 7,09 $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ respectivement pour l'absorption et la solubilité.

Pour rendre une résine composite fluide, les fabricants peuvent agir sur deux leviers. La première possibilité consiste à enrichir la composition de monomères abaisseurs de viscosité à type de TEGDMA, de propane diméthacrylate et dans une moindre mesure d'UDMA, qui n'est pas un « diluant » à proprement parler mais qui présente tout de même un poids moléculaire inférieur au Bis-GMA. La seconde possibilité consiste à abaisser le taux de charges en volume par rapport au volume de matrice. Les deux possibilités peuvent bien sûr s'envisager simultanément à des degrés divers. On verra plus loin l'importance de ces éléments. C'est du fait du rayon de sa molécule d'environ 0,16 nm, de taille inférieure à la distance existant entre les chaînes de polymères, que l'eau est capable de diffuser dans la matrice résineuse [22]. Deux explications sont données 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 liaisons entre les molécules d'eau et des groupements polaires des chaînes de polymères. Les deux théories sont acceptées [23], les deux mécanismes pouvant se produire simultanément. Toutefois, les polymères absorbent l'eau à des degrés divers selon leurs microstructures et leurs particularités moléculaires [24] : ainsi la polarité de la structure moléculaire, la présence de groupements hydroxyles disponibles, la longueur et la structure tridimensionnelle des chaînes de la matrice ou encore la présence d'espèces chimiques résiduelles hydrophiles sont susceptibles d'influencer la capacité d'absorption des matériaux [25-27]. Autrement dit, la nature et la proportion des différents mono-

mères constituant le réseau polymère est un facteur important pour expliquer les différences de comportement en milieu hydrique des matériaux. Différents travaux ont indiqué que l'absorption est plus importante pour les résines à base de Bis-GMA (et ses deux groupements hydroxyles par molécule) que pour celles à base d'UDMA [28], et qu'elle est plus faible pour celles à base de Bis-EMA qui ne présente plus les fonctions hydroxyles du Bis-GMA par rapport à celles à base d'UDMA [29]. Par ailleurs, les résines riches en TEGDMA sont connues pour former des réseaux hautement denses mais non homogènes : cette hétérogénéité favorise le logement de l'eau du fait des micropores formés entre les clusters (grappes) de polymères et majore la capacité d'absorption [29,30]. Dans notre étude, GRF et GHF absorbent significativement moins que les autres matériaux et CLI absorbe significativement plus. On constate que la nature des monomères, si elle est évidemment importante pour participer à la compréhension des résultats, ne suffit pas ici. En effet, si l'on se tenait strictement au paramètre « nature des monomères constitutifs », les résultats pourraient même sembler incohérents. En réalité, il est un autre paramètre fondamental ici : il s'agit du taux de charges. En effet, à volume équivalent, plus un matériau est chargé, moins il présente de résine matricielle, et c'est bien la résine qui est responsable de l'absorption. Dès lors, on comprend aisément la haute absorption de la résine ultra-fluide CLI avec un très faible taux de charges voulu par le fabricant au vu de son indication clinique exclusive de scellement de puits et fissures. À l'inverse, GHF et GRF, avec leur taux de charges en volume respectivement de 68 et 65,6 %, présentent bien la capacité d'absorption significativement la plus faible. Il reste qu'à taux de charges équivalent, la qualité de l'ensimage entre matériel organique et matériel minéral joue aussi un rôle important. En effet, une éventuelle adhésion limitée entre charges et matrice peut déterminer des voies de pénétration capillaires acheminant et logeant l'eau [30]. L'intrusion d'eau est alors susceptible d'engendrer une hydrolyse du silane, donc une décohésion charges/matrice, et d'aggraver le phénomène en promouvant des microfissures [31]. Ce facteur reste néanmoins extrêmement difficile à apprécier, les fabricants se retranchant derrière le secret de fabrication et ne délivrant aucune information à ce sujet.

S'agissant de la solubilité, elle est mesurée, selon le protocole ISO 4049, après l'absorption d'eau et après 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 [32] tandis que d'autres auteurs pensent que le matériau, une fois placé dans l'eau, libère des charges et des composés solubles formant des « micro-vides » permettant la diffusion rapide de l'eau au travers de sa structure [33].

La solubilité d'une résine composite est en grande partie due à la libération de monomères résiduels non polymérisés. Ici encore donc, à volume de matériau équivalent, moins un matériau est chargé, plus la matrice résineuse est importante et peut potentiellement libérer des monomères non convertis. Ainsi CLI dans notre étude présente effectivement une solubilité significativement supérieure à celle des autres matériaux. En fait, c'est la mise en place extrêmement rapide d'un réseau polymère rigide au cours de la polymérisation radicalaire qui laisse de nombreuses unités monomériques non polymérisées potentiellement solubles. En effet, tandis que la croissance des chaînes de polymères se poursuit, interagissant entre elles et formant un enchevêtrement, la viscosité du milieu augmente. Il en résulte une perte de la possibilité de mobilité des chaînes conférant une certaine rigidité au réseau abritant en son sein des monomères qui ne trouveront pas à se lier. Cela signifie donc que directement combiné au facteur « taux de charges », un élément important de la solubilité d'une résine composite est le taux de conversion des monomères : un taux plus faible favorise la solubilité [32,34]. La présence de bulles dans le matériau va donc 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 favorise la solubilité. Aussi le conditionnement industriel initial, la facilité de manipulation du matériau, l'utilisation d'embouts applicateurs de diamètres variables et la possibilité de son insertion en minimisant l'inclusion de bulles sont autant de paramètres influents [35].

Le facteur « nature des monomères » ne peut évidemment pas non plus être négligé. Ainsi, plus un matériau est proportionnellement riche en TEGDMA, plus il est potentiellement soluble [36-39]. Ceci pourrait être expliqué par la plus petite taille du monomère de TEGDMA, plus mobile et donc plus facilement libéré qu'un monomère de poids moléculaire plus important [40]. La présence de HEDMA dans le GRF est également un point important participant sans doute à sa solubilité plus élevée que GHF, BUL et XTE. Le 1,6-hexanediol, utilisé largement dans

l'industrie des polymères à des fins d'optimisation des propriétés mécaniques, est soluble dans l'eau. Comme pour l'absorption, la nature des charges et leurs liens avec la matrice peuvent jouer un rôle ici. On sait par exemple que les charges de verres Ba-Al-B-F silicate sont plus susceptibles de se solubiliser que les charges ZrSiO₄ ; des éléments ajoutés pour augmenter la radio-opacité comme le baryum sont également susceptibles de se solubiliser [7,12]. Cela étant, si le réseau de polymères entourant les charges joue efficacement son rôle protecteur malgré l'hydrolyse du silane, la solubilité théorique de ces éléments ne se traduit pas par une perte de masse du matériau [7].

Conclusion

L'absorption d'eau et la solubilité des résines composites sont des propriétés à connaître et à intégrer dans le faisceau de paramètres visant à évaluer l'aptitude d'un matériau à répondre au cahier des charges cliniques pour lequel il a été conçu. En théorie, un praticien se devrait de connaître la composition exacte des produits qu'il utilise. Cependant, faisant appel à des notions parfois complexes pour le clinicien, on pourra essentiellement retenir qu'un taux de charges important en volume, limitant ainsi le volume matriciel, est un facteur favorable aboutissant à minorer capacité d'absorption et solubilité des matériaux composites à base de résine. Ce principe est applicable aux résines composites fluides : le taux de charges devrait donc faire partie des critères guidant les praticiens dans le choix du matériau. La mise sur le marché récente de résines composites de faible viscosité hautement chargées paraît, du point de vue de l'absorption et de la solubilité, donc du point de vue de la biofonctionnalité et de la biocompatibilité, tout à fait intéressante.



Références

- 1 PRAGER MC. Using Flowable Composites in Direct Posterior Restorations. *Dent Today*. 1997; 16: 62-69.
- 2 LABELLA R, LAMBRECHTS P, VAN MEERBECK B, VANHERLE G. Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dent Mater*. 1999; 15: 128-137.
- 3 PAPANICHI F, GORACCI, SADEK FT, MONTICELLI F, GARCIA-GODOY F, FERRARI M. Micro-tensile bond strength to ground enamel by glass-ionomers, resin-modified glass ionomers, and resin composites used as pit and fissure sealants. *J Dent*. 2005; 33: 459-467.
- 4 CORONA SAM, BORSATTO MC, GARCIA L, RAMOS RP, PALMADIBB RG. Randomized, controlled trial comparing the retention of a flowable restorative system with a conventional resin sealant: one year follow-up. *Int J Paediatr Dent*. 2005; 15: 44-50.
- 5 PARDI V, SINHORETI MAC, PEREIRA AC, AMBROSANO GMB, MENECHIM M. *In vitro* evaluation of microleakage of different materials used as pit-and-fissure sealants. *Braz Dent J*. 2006; 17: 49-52.
- 6 FEILZER AJ, KAKABOURA AI, DE GEE AJ, DAVIDSON CL. The influence on the development of setting shrinkage stress in traditional and resin-modified glass ionomer cements. *Dent Mater*. 1995; 11: 186-190.
- 7 OYSAED H, RUYTER IE. Composites for use in posterior teeth: mechanical properties tested under wet and dry conditions. *J Biomed Mater Res*. 1986; 20: 261-271.
- 8 FERRACANE JL. Elution of leachable components from composites. *J Oral Rehabil*. 1994; 21: 441-452.
- 9 CATTANI-LORENTE MA, DUPUIS V, PAYA NJ, MOYA F, MEYER JM. Effect of water on the physical properties of resin-modified glass-ionomer cements. *Dent Mater*. 1999; 15: 71-78.
- 10 ÖRTENGREN U, ELGH U, SPASENOSKA V, MILLEDING P, HAASUM J, KARLSSON S. Water sorption and flexural properties of a composite resin cement. *Int J Prosthodont*. 2000; 13: 141-147.
- 11 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*. 1991; 18: 53.
- 12 SÖDERHOLM KJM. Filler leachability during water storage of six composite materials. *Scand J Dent Res*. 1990; 98: 82-87.
- 13 RATHBURN MA, CRAIG RG, HANKS CT, FILISKO FE. Cytotoxicity of a bis-GMA dental composite before and after leaching in organic solvents. *J Biomed Mater Res*. 1991; 25: 443-457.
- 14 OYSAED H, RUYTER IE, SJOVIK KLEVEN IJ. Release of formaldehyde from dental composites. *J Dent Res*. 1988; 10: 1289-1294.
- 15 MUNKSGAARD EC, FREUND M. Enzymatic hydrolysis of (di)methacrylates and their polymers. *Scan J Dent Res*. 1990; 98: 201-269.
- 16 MOHARAMZADEH K, VAN NOORT R, BROOK IM, SCUTT AM. Cytotoxicity of resin monomers on human gingival fibroblasts and HaCaT keratinocytes. *Dent Mater*. 2007; 23: 40-44.
- 17 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*. 1997; 11: S11-S16.
- 18 DARMANI H, AL-HIYASAT AS. The effects of BIS-GMA and TEG-DMA on female mouse fertility. *Dent Mater*. 2006; 22: 353-358.
- 19 SAMUELSEN JT, HOLME JA, BECHER R, KARLSSON S, MORISBAK E, DAHL JE. HEMA reduces cell proliferation and induces apoptosis *in vitro*. *Dent Mater*. 2008; 24: 134-140.
- 20 KNEZEVIC A, ZEJZIC D, KOPJAR N, TARLE Z. Cytotoxicity of composite materials polymerized with LED curing units. *Oper Dent*. 2003; 33: 23-30.
- 21 HANSEL C, LEYHAUSEN G, MAI UEH, GEURTSSEN W. Effects of various resin composite (co)monomers and extracts on two caries-associated microorganisms *in vitro*. *Dent Mater*. 1998; 77: 60-67.
- 22 TAMAI Y, TANAKA H, NAKANISHI K. Molecular simulation of permeation of small penetrant through membranes. II. Solubilities. *Macromolecules* 1995; 28: 2544-2554.
- 23 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* 1989; 24: 63-68.
- 24 VENZ S, DICKENS B. NIR-spectroscopic investigation of water sorption characteristics of dental resins and composites. *J Biomed Mater Res* 1991; 25: 1231-1248.
- 25 MARCOVICH NE, REBOREDO MM, ARANGUREN MI. Moisture diffusion in polyester-woodflour composites. *Polymer* 1999; 40: 7313-7320.
- 26 KERBY RE, KNOBLOCH LA, SCHRICKER S, GREGG B. Synthesis and evaluation of modified urethane dimethacrylate resins with reduced water sorption and solubility. *Dent Mater* 2009; 25: 302-313.
- 27 RÜTTERMANN S, DLUZHEVSKAYA I, GROSSSTEINBECK C, RAAB WHM, JANDA R. Impact of replacing Bis-GMA and TEGDMA by other commercially available monomers on the properties of resin-based composites. *Dent Mater* 2010; 26: 353-359.
- 28 BRADEN M, DAVY KW. Water sorption characteristics of some unfilled resins. *Biomaterials* 1986; 7: 474-475.
- 29 SIDIRIOU I, TSERKI V, PAPATANASSIOU G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2003; 24: 655-665.
- 30 KALACHANDRA S, TURNER DT. Water sorption of polymethacrylate networks: bisGMA/TEGDMA copolymers. *Biomed Mater Res* 1987; 21: 329-338.
- 31 SANTOS C, CLARKE RL, BRADEN M, GUITIAN F, DAVY KWM. Water sorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler. *Biomaterials*, 2002; 23: 1987-904.
- 32 YAP A, LEE CM. Water sorption and solubility of resin-modified polyalkene cements. *J Oral Rehabil* 1997; 24: 310-314.
- 33 AKASHI A, MATSUYA Y, UNEMORI M, AKAMINE A. The relationship between water absorption characteristics and the mechanical strength of resin-modified glass-ionomer cements in long-term water storage. *Biomaterials* 1999; 20: 1573-1578.
- 34 MORTIERE, SIMON Y, DAHOUN A, GERDOLLE DA. Influence of Curing Mode with a LED Unit on Polymerization Contraction Kinetics and Degree of Conversion of Dental Resin-Based Materials. *J Dent Child* 2009; 76: 149-155.
- 35 FANO V, ORTALLI I, POZELA K. Porosity in composite resins. *Biomaterials* 1995; 16: 1291-5.
- 36 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* 1991; 8: 53.
- 37 GEURTSSEN W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *Eur J Oral Sci* 1998; 106: 687-695.
- 38 VAUBERT VM, MOON PC, LOVE BJ. Extractable free monomers from self-cured dental sealants resulting from dispensing errors. *J Biomed Mater Res App Biomat* 1999; 48: 5-10.
- 39 ÖRTENGREN 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* 2001; 28: 1106-1115.
- 40 GEDDE U. *Polymer Physics*, pp55-75, Chapman et Hall Ed., London, 1995.



Stéphanie JAGER⁽¹⁾
 Rémy BALTHAZARD⁽²⁾
 Abdesselam DAHOUN⁽³⁾
 Éric MORTIER⁽⁴⁾



Analyse thermomécanique dynamique de différentes résines composites fluides utilisées en odontologie pédiatrique

Dynamic mechanical thermal analysis of various flowable resin composites used in pediatric dentistry

Résumé

Objectifs : étudier, en fonction de la température, par analyse mécanique dynamique thermique (DMTA), le module de conservation (E'), le module de perte (E'') et le facteur de perte ($\tan \delta$) de quatre résines composites fluides et d'une résine ultra-fluide utilisées en odontologie pédiatrique - **Matériel et méthodes :** quatre résines composites fluides, Grandio Flow (GRF), GrandioSo Heavy Flow (GHF), Filtek Supreme XTE (XTE), Filtek Bulk Fill et une résine composite ultra-fluide, Clinpro Sealant (CLI) ont été testées. 50 échantillons ont été réalisés dans un moule en Teflon (2x2x25 mm). 25 échantillons ($n = 5$) ont été testés immédiatement à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (Netzsch DMA 242 C, Netzsch Gerätebau GmbH, Germany) en flexion à une fréquence de sollicitation de 1 Hz avec une amplitude d'oscillation de 20 μ m et avec une force appliquée de 5 N. Les mesures ont été effectuées dans une fourchette de température allant de 10 à 55 °C avec une progression de 2 °C par minute. Les 25 autres échantillons ($n = 5$) ont été testés dans les mêmes conditions après immersion dans de l'eau distillée à 37 °C pendant une semaine. Les résultats ont été analysés statistiquement à l'aide de tests. Les résultats ont été analysés statistiquement à l'aide d'une analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées suivie de tests de comparaisons multiples deux à deux (ajustés par Bonferroni) - **Résultats :** pour les deux séries d'échantillons, la température a un effet significatif sur les valeurs de E' et $\tan \delta$: pour tous les matériaux, les valeurs de E' diminuent avec la température tandis que les valeurs de $\tan \delta$ augmentent. Quelle que soit la température, GHF et GRF présentent des valeurs de E' et E'' significativement supérieures à tous les autres matériaux et CLI présente des valeurs significativement inférieures à tous les autres matériaux, et ce pour les séries d'échantillons. L'observation des valeurs pour tous les matériaux dans les deux séries d'échantillons nous montre une progression linéaire des valeurs de $\tan \delta$ avec la température. Pour tous les matériaux et quelle que soit la température, on note des valeurs de E' supérieures et des valeurs de $\tan \delta$ inférieures pour les échantillons testés après une semaine d'immersion dans l'eau distillée par rapport aux échantillons testés immédiatement après réalisation - **Conclusion :** la DMTA offre une méthode simple d'emploi, précise et d'une excellente reproductibilité pour caractériser du point de vue mécanique les matériaux viscoélastiques dont font partie ces résines composites fluides. Il apparaît, pour les matériaux testés dans notre étude et selon nos conditions expérimentales, qu'une variation de la température dans une fourchette physiologique de 10 °C à 55 °C génèrent des modifications des propriétés mécaniques sans pour autant que le matériau ne soit altéré. L'immersion des échantillons pendant une semaine dans de l'eau distillée à 37 °C a induit une post-polymérisation pour tous les matériaux testés. Il apparaît également que le taux de charges en volume représente le paramètre fondamental du comportement mécanique des matériaux. À ce titre, il devrait figurer clairement sur les notices d'utilisation des résines composites fluides pour constituer un des critères majeurs guidant le choix des praticiens.

Summary

Purpose: To use dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) to study the storage modulus (E'), the loss modulus (E'') and the loss tangent ($\tan \delta$) of four flowable resin composites and one ultra-flowable pit and fissure sealant resin used in pediatric dentistry. **Methods:** Grandio Flow (GRF), GrandioSo Heavy Flow (GHF), Filtek Supreme XTE (XTE) and Filtek Bulk Fill (BUL) flowable resins and Clinpro Sealant (CLI) ultra-flowable pit and fissure sealant resin were used to prepare 50 samples using a Teflon mold (2x2x25mm). 25 of these samples ($n=5$) were immediately tested using a dynamic mechanical analysis system (Netzsch DMA 242C) in bending mode at a stress frequency of 1 Hz with an oscillation amplitude of 20 μ m and an applied force of 5N. The measurements were taken within a temperature range of 10 to 55°C, with an increase of 2°C per minute. 25 other samples ($n=5$) were tested in the same conditions after a week of immersion in distilled water at 37°C. The results were statistically analysed using mixed-effect and repeated-measure analysis of variance followed by paired multiple comparisons (Bonferroni adjustment). **Results:** For the two series of samples, the temperature has a significant effect on the values for E' and $\tan \delta$: for all the materials, the E' values decrease with temperature, whereas the $\tan \delta$ values increase. Irrespective of the temperature, GHF and GRF present E' and E'' values significantly higher than all the other materials and CLI presents values significantly lower than all the other materials, for both series of samples. Observation of the values for all the materials in the two series of samples reveals a linear progression of the $\tan \delta$ values with temperature. For all the materials and irrespective of the temperature, higher E' values and lower $\tan \delta$ values are observed for the samples tested after one week of immersion in distilled water compared to the samples tested immediately after preparation. **Conclusion:** DMTA appears to be an easy-to-use, precise method demonstrating excellent reproducibility for the mechanical characterization of viscoelastic materials, such as flowable resin composites. For the materials tested in our study using our experimental conditions, a variation in temperature within a physiological range of 10°C to 55°C generates modifications in mechanical properties without damaging the material, however. Storage of the samples in distilled water at 37°C for one week induced post-polymerization for all the materials. The filler content in volume terms appears to be the crucial parameter in the mechanical behavior of said materials. Consequently, it should be clearly indicated on the instruction leaflets for flowable resin composites as one of the major criteria guiding practitioners' choices.

⁽¹⁾AHU, Odontologie pédiatrique

⁽²⁾AHU, Odontologie conservatrice, Endodontie

PU, Institut J. Lamour, UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, 312M, Parc de Saurupt, CS50840, 54011 Nancy Cedex

⁽⁴⁾MCU - PH, odontologie conservatrice, Endodontie

⁽³⁾Faculté d'Odontologie e Nancy, 96 av. du M^h de Lattre-de-Tassigny, 54000 Nancy

Référence de l'article : JAGER S., BALTHAZARD R., DAHOUN A., MORTIER E. Analyse thermo-mécanique dynamique de différentes résines composites fluides utilisées en odontologie pédiatrique. Rev. Francoph. Odontol. Pédiatr. 2014 ; 9(4) : 172-181

Mots clés :

Résines composites fluides ; analyse (thermo)-mécanique dynamique ; module d'élasticité ; module de perte ; facteur de perte.

Key-words:

Flowable resin composites; dynamic mechanical (thermal) analysis; elastic modulus; loss modulus; loss tangent.

Correspondance : Docteur Stéphanie Jager - stephaniejager999@gmail.com - Tél. +33 (0)6 78 54 72 58
 26, rue de Boudonville - 54000 Nancy

Introduction

La dentisterie adhésive et préventive, la dentisterie ultraconservatrice et la dentisterie esthétique ont connu au cours de ces dernières décennies un essor considérable et font désormais pleinement partie de l'arsenal thérapeutique des praticiens. Depuis une quinzaine d'années, l'apparition des résines composites fluides a encore enrichi l'éventail des possibilités des praticiens, et ce, particulièrement en odontologie pédiatrique. La relative facilité d'emploi de ces résines composites de faible viscosité, leur capacité à s'étaler et à prendre forme dans les petites cavités occlusales ou cervicales ainsi que leur aptitude à pénétrer les puits et fissures les ont fait adopter par de nombreux praticiens.

Les résines composites sont des matériaux hétérogènes constitués principalement de trois composants : de la résine matricielle à base de monomères di-méthacrylates, des charges minérales ou organo-minérales et un agent de couplage à type de silane afin de lier lesdites matrice et charges et d'éviter que ces charges ne se comportent comme des concentrateurs de contraintes. Pour rendre une résine composite fluide, les fabricants peuvent agir à deux niveaux. La première possibilité consiste à enrichir la proportion de monomères abaissés de viscosité afin de contrer la viscosité élevée des monomères de haut poids moléculaire comme le diméthacrylate glycidique de bisphénol A (Bis-GMA) et dans une moindre mesure de l'uréthane diméthacrylate (UDMA). Il s'agit de petits monomères aliphatiques de bas poids moléculaire ; le triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA) est à cet effet par exemple très fréquemment employé. La deuxième possibilité consiste à abaisser le taux de charges en volume par rapport au volume matriciel. Les deux possibilités peuvent bien sûr s'envisager concomitamment à des degrés divers. Dès lors, ces particularités de composition vont influencer les propriétés de ces résines composites.

Les résines composites peuvent être considérées comme des matériaux viscoélastiques [1,2]. Un matériau purement élastique est capable de conserver toute l'énergie qui lui est appliquée au cours d'une déformation pour retrouver sa forme initiale à la cessation de la contrainte.

À l'inverse, un matériau purement visqueux perd intégralement l'énergie qui lui est appliquée au cours d'une déformation. Un matériau viscoélastique, lui, lorsqu'il est déformé va conserver une partie de l'énergie appliquée tandis qu'une partie est dissipée sous forme de chaleur. À la cessation de la contrainte, le matériau viscoélastique va en partie reprendre sa forme initiale par sa portion élastique et en partie connaître une déformation permanente du fait de sa portion visqueuse. Employer des méthodes statiques pour évaluer les propriétés mécaniques des résines

composites se borne à n'en considérer que la portion élastique. Par opposition, l'utilisation de tests dynamiques apparaît particulièrement intéressante puisqu'elle évalue tant la réponse élastique que la réponse visqueuse du matériau [3]. Par ailleurs, les tests dynamiques reproduisent mieux les charges masticatoires cycliques physiologiques auxquelles sont soumis les matériaux en situation clinique [4].

À ce titre, l'analyse mécanique dynamique thermique (DTMA) paraît donc tout à fait adaptée à l'évaluation prédictive du comportement clinique des matériaux [3,5]. Dans une mesure de DTMA, l'échantillon est soumis à une contrainte dynamique sinusoïdale à une fréquence donnée. Celui-ci répond à cette contrainte par une déformation dynamique sinusoïdale de même fréquence que celle de la force mais avec un certain déphasage. En flexion, la composante E' qui caractérise le comportement élastique, la composante de perte E'' mesurant l'énergie mécanique dissipée sous forme de chaleur lors de la déformation élastique et qui représente la nature visqueuse du matériau, peuvent être déterminées. Le rapport de l'énergie dissipée par amortissement à l'énergie élastique conservée puis restituée durant un cycle de déformation sinusoïdal peut être obtenu. On parle du facteur de perte ou de coefficient d'amortissement tangente δ qui est égal au rapport E''/E' . Ce travail a pour objectif d'étudier, en fonction de la température, par DTMA, le module de conservation (E'), le module de perte (E'') et le facteur de perte ($\tan \delta$) de quatre résines composites fluides et d'une résine ultrafluide utilisées en odontologie pédiatrique. Ces propriétés ont été évaluées immédiatement après réalisation des échantillons ainsi qu'après 7 jours d'immersion dans de l'eau distillée à 37 °C.

Matériels et méthodes

Le tableau I rapporte la composition détaillée de chacune des résines utilisées dans cette étude. Il s'agit de quatre résines composites fluides (Grandio Flow et GrandioSo Heavy Flow, Voco, Cuhaven, Germany ; Filtek™ Supreme XTE et Filtek™ Bulk Fill, 3M Espe Dental Products, St Paul, MN) et d'une résine composite ultrafluide de scellement de puits et fissure (Clinpro™ Sealant, 3M Espe Dental Products, St Paul, MN).

50 échantillons ont été réalisés à l'aide d'un moule en Téflon (2 x 2 x 20 mm). Pour chaque échantillon, le matériau a été injecté dans le moule à l'aide des embouts applicateurs fournis par les fabricants en restant au contact d'une paroi du moule pour minimiser l'inclusion d'air. Une lame de verre de 1,10 mm d'épaisseur a été ensuite fermement appliquée et maintenue sur le moule à l'aide de serre-joints pour comprimer le matériau et faire fuser les excédents.

Abréviation utilisée	Nom (fabricant)	Principaux composants (données fabricant)	Lot
GRF	Grandio Flow (Voco D-27457 Cuxhafen Germany)	<i>Monomères</i> : Bis-GMA, HEDMA, TEGDMA <i>Charges</i> : charges inorganiques (80,2 % en masse = 65,7 % en volume)	1233159
GHF	Grandio So Heavy Flow (VocoD-27457 Cuxhafen Germany)	<i>Monomères</i> : Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA <i>Charges</i> : charges minérales à base de silice (taille moyenne : 1µm), nanoparticules de SiO ₂ (taille de 20 à 40nm) (83 % en masse = 68 % en volume)	1234322
BUL	Filtek Bulk Fill (3M/ESPE dental products St Paul. MI. USA)	<i>Monomères</i> : Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA, Procrylat resins <i>Charges</i> : trifluorures d'ytterbium (0,1 à 5,0µm), zircone/silice (0,01 à 3,5µm) (64,5 % en masse = 42,5 % en volume)	N414680
XTE	Filtek Supreme XTE (3M/ESPE dental products St Paul. MI. USA)	<i>Monomères</i> : Bis-GMA, TEGDMA, résines procrylates <i>Charges</i> : trifluorures d'ytterbium (0,1 à 5,0µm), silice à surface modifiée non agglomérée/non agrégée (20nm et 75nm), agrégat zircone/silice (particules de silice de 20 nm et de zircone de 4 à 11 nm, taille moyenne de l'agrégat : 0,6 à 10 µm) (65% en masse = 46 % en volume)	N412976
CLI	Clinpro Sealant (3M/ESPE dental products St Paul. MI. USA)	<i>Monomères</i> : Bis-GMA, TEGDMA <i>Charges</i> : silice amorphe (5 à 10% en masse)	N401833

Bis-GMA = Bisphenol-A glycidylmethacrylate; HEDMA = hexanediol dimethacrylate; TEGDMA = triethyleneglycol dimethacrylate; Bis-EMA = ethoxylated bisphenol-A glycol dimethacrylate; UDMA = urethane dimethacrylate

Tab. 1 : Matériaux utilisés – Materials used.

La polymérisation a été effectuée à l'aide d'une lampe LED (Elipar Freelight 2, 3M Espe Dental Products, St Paul, MN) en 3 points différents au travers de la lame de verre. Chaque insolation a duré 40 secondes. Les échantillons ont été ensuite précautionneusement démoulés. La face opposée à celle déjà photopolymérisée a été insolée également en 3 points différents durant 40 secondes par insolation. Chaque échantillon a ainsi été photopolymérisé au total durant 240 secondes. Les excédents de matériau ont été délicatement supprimés à l'aide d'une lame de bistouri puis les échantillons ont été légèrement polis à la main avec un papier abrasif d'une granulométrie de 15µm (P1200 ISO 6344). Les dimensions exactes de chacun des échantillons ont été alors mesurées et relevées à l'aide d'un

pie à coulisse électronique (Digimatic, model 500-181U, Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan). 5 échantillons de chacun des matériaux ont été immédiatement testés. Les 5 autres échantillons de chacun des matériaux ont été placés dans de l'eau distillée et stockés dans une étuve (Firlabo, Meyzieu, France) à 37 °C durant 168 heures (1 semaine) avant d'être testés.

Les tests mécaniques ont été réalisés à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (Netzsch DMA 242 C, Netzsch Gerätebau GmbH, Germany) en flexion à une fréquence de sollicitation de 1 Hz avec une amplitude d'oscillation de 20µm et avec une force appliquée de 5N. Les mesures ont été effectuées dans une fourchette de température allant de 10 à 55 °C avec une progression de 2 °C par minute.

Les valeurs de E' et $\tan \delta$ ont été relevées durant toute cette période. Les valeurs de E'' ont été alors calculées selon la formule $E'' = E' \times \tan \delta$.

Les résultats ont été analysés statistiquement à l'aide de tests.

Résultats

Les résultats sont présentés dans les tableaux 2 à 8 et dans les figures 1 et 2.

L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées indique un effet matériau ($p < 0.0001$) statistiquement significatif sur les valeurs de E' et de E'' et un effet température ($p < 0.0001$) statistiquement significatif sur les valeurs de E' et de $\tan \delta$, et ce, pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion. L'interaction matériau*température est significative ($p < 0.0001$), ce qui indique un effet de la température sur les valeurs de E' , $\tan \delta$ et de E'' pour chacun des matériaux, et ce, pour les deux séries d'échantillons.

Les tests de comparaisons multiples ajustés par Bonferroni indiquent, quelle que soit la température, pour les échantillons testés immédiatement comme pour les échantillons testés après une semaine d'immersion, des valeurs de E' et de E'' significativement supérieures mais sans différence entre elles pour GHF et GRF par rapport à tous les autres matériaux et des valeurs de E' et de E'' significativement inférieures pour CLI par rapport à tous les autres matériaux. Les valeurs de E' et E'' ne sont pas significativement différentes pour XTE et BUL. Les tests de comparaisons multiples ajustés par Bonferroni indiquent, quelle que soit la température, pour les échantillons testés immédiatement, des valeurs de $\tan \delta$ significativement supérieures pour BUL par

rapport à GHF, GRF et XTE et sans différence avec CLI, tandis que CLI, XTE, GRF et GHF ne présentent pas de valeurs de $\tan \delta$ significativement différentes entre eux. Pour les échantillons testés après une semaine d'immersion, quelle que soit la température, on retrouve par ordre croissant de valeurs de $\tan \delta$ XTE, GRF, GHF, CLI puis BUL. Seuls BUL et XTE présentent ici des valeurs de $\tan \delta$ significativement différentes entre elles. L'observation des valeurs pour tous les matériaux dans les deux séries d'échantillons nous montre une progression linéaire des valeurs de $\tan \delta$ avec la température. Pour tous les matériaux et quelque soit la température, on note des valeurs de E' supérieures et des valeurs de $\tan \delta$ inférieures pour les échantillons testés après une semaine d'immersion dans l'eau distillée par rapport aux échantillons testés immédiatement après réalisation.

Discussion

Les résines composites utilisées en odontologie sont des matériaux hétérogènes présentant un comportement visco-élastique du fait de la matrice résineuse entrant dans leurs compositions. À ce titre, les analyses dynamiques paraissent plus aptes que les méthodes statiques pour juger de leur aptitude mécanique à remplir le cahier des charges pour lequel elles ont été élaborées. Dans notre étude, les échantillons d'un premier groupe ont été testés immédiatement après fabrication.

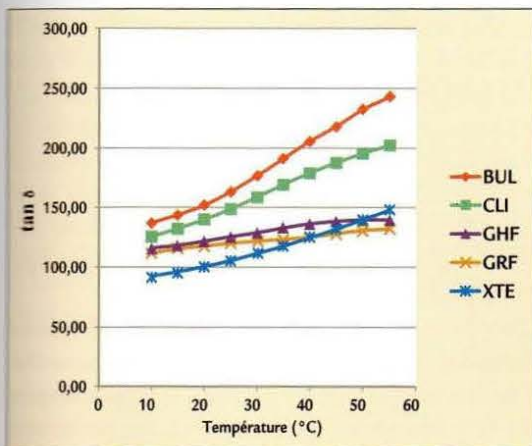


Fig. 1 : Facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) pour les échantillons testés immédiatement après réalisation, chaque point correspondant à la moyenne de 5 mesures - Loss tangent ($\tan \delta$) as a function of temperature ($^{\circ}\text{C}$) for immediately-tested samples, each data point is an average of five measurements.

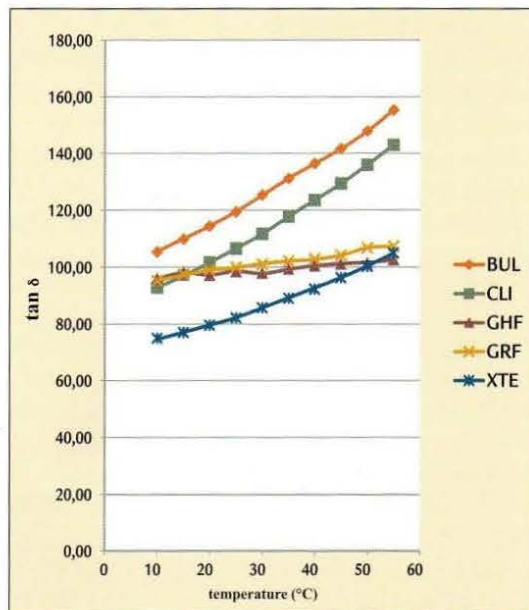


Fig. 2 : Facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) pour les échantillons testés après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée, chaque point correspondant à la moyenne de 5 mesures - Loss tangent ($\tan \delta$) as a function of temperature ($^{\circ}\text{C}$) for one week water-stored samples, each data point is an average of five measurements.

À toutes les températures, les valeurs de E' , représentant la composante élastique reliée à la rigidité du matériau, sont significativement supérieures pour GHF et GRF tandis qu'elle est significativement inférieure pour CLI. Ce résultat est en grande partie imputable à la proportion de charges en volume des différents matériaux: à volume équivalent, plus un matériau est chargé, moins il présente de volume matriciel, expliquant ainsi sa plus grande rigidité. Braem et coll. en 1987 ont proposé une méthode mathématique pour déterminer le module de conservation basée sur l'équation $E = 3103.33e^{0.029771720X}$, dans laquelle X est le pourcentage volumétrique de charges et E le module d'élasticité dynamique après un stockage au sec de 24 heures [6]. Donnant des valeurs théoriques parfois surévaluées [2], cette formule montre bien l'importance du taux volumétrique de charges. Ici, GHF et GRF avec leur taux respectif de 68% vol. et 65,6% vol. sont effectivement significativement plus chargés que tous les autres matériaux. Pour autant, idéalement, on pourrait attendre d'un matériau de restauration qu'il présente les mêmes caractéristiques structurelles, mécaniques et physiques que la dentine [7]. Or, le module E' de la dentine à 37 °C et à 1 Hz a été mesuré comme étant de 15GPa [8]: dans notre étude, tous les matériaux présentent des valeurs bien inférieures à cette donnée à 35 °C et à 40 °C rejoignant les résultats d'autres études [7,9,10] signant ainsi l'incapacité des résines fluides à jouer réellement pleinement le rôle de substituts dentinaires et la nécessité de les cantonner à des restaurations de volume faible.

En effet, plus la différence entre le module d'élasticité de la dentine et celle du matériau est importante, plus le risque de destruction interfaciale apparaît important [11,12].

CLI avec sa vocation exclusive de matériau de scellement des puits et fissures échappe à ces considérations même si ses faibles valeurs tendent à indiquer la nécessité clinique de le positionner en dehors de tout contact occlusal si l'on veut pouvoir assurer sa pérennité.

On constate également l'influence significative de la température sur les valeurs de E' : il apparaît effectivement que le module diminue avec l'augmentation de la température du fait des phénomènes de relaxation associés aux divers degrés de liberté des chaînes moléculaires.

Nous avons pour notre protocole expérimental délibérément choisi de nous restreindre à une fourchette de température de 10 °C à 55 °C correspondant à une fourchette physiologique.

On note pour cette tranche de température que la diminution du module de conservation est d'importance variable selon le matériau allant de près de 30% à plus de

50%. Ici encore, les matériaux les plus chargés, GHF et GRF, présentent une moindre diminution de E' avec l'augmentation de la température que les autres matériaux. Au cours d'une mesure dynamique, une contrainte sinusoïdale est appliquée à une fréquence déterminée. Le signal de contrainte peut alors s'écrire $\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t)$ avec σ_0 l'amplitude du cycle de contrainte, ω la pulsation en rad/s et t le temps. Le signal de réponse en déformation d'un matériau viscoélastique va être déphasé puisqu'il dissipe une partie de l'énergie en se déformant. On a alors $\epsilon(t) = \epsilon_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$ avec ϵ_0 l'amplitude du cycle de déformation. Le déphasage entre contrainte et déformation est donc donné par l'angle de phase δ . La tangente de l'angle de phase δ notée $\tan \delta$ est aussi appelée facteur de perte: cette donnée indique l'aptitude à l'amortissement des vibrations durant la déformation mécanique. Dans notre étude, les matériaux BUL et CLI montrent une capacité d'amortissement plus importante que GHF, GRF et XTE. Ici encore, une proportion de volume matriciel plus importante explique en grande partie ce résultat. Cela étant, avec des taux de charges très proches, BUL et XTE montrent des comportements différents. La nature des monomères entrant dans leurs compositions joue sans doute un rôle important dans cette différence. Le réseau polymère du XTE résultant du Bis-GMA et du TEGDMA avec des distances intermoléculaires courtes est plus dense que celui de BUL dépourvu de TEGDMA.

De plus, les liaisons hydrogènes vraisemblablement plus nombreuses dans XTE, alors qu'elles ont été substituées dans le Bis-EMA entrant dans la composition de BUL, diminue la capacité de rotation des molécules, et ce, particulièrement à des faibles températures [5].

Ces deux éléments participent à l'explication de la moindre mobilité moléculaire de XTE et donc ses valeurs de $\tan \delta$ plus faibles que celles de BUL. On note également pour tous les matériaux des valeurs de $\tan \delta$ augmentant avec la température ce qui va de pair avec une augmentation de la mobilité moléculaire. Cette augmentation des valeurs de $\tan \delta$ pour GHF et GRF se fait néanmoins selon une pente plus faible que pour les autres matériaux montrant une plus grande restriction de mouvement moléculaire malgré l'élévation de la température.

D'une façon générale, si l'on trace la courbe à isofréquence de $\tan \delta$ en fonction de la température, on peut rechercher la valeur maximale de $\tan \delta$ qui se fait typiquement après une brève diminution de la pente de la courbe et juste avant inflexion de la courbe. Pour cette valeur, la température est dite température de transition vitreuse T_g . À cette température, les matériaux connaissent des variations marquées de leurs propriétés physiques.

Cette température consiste quelque sorte en la température maximale d'utilisation du matériau. En d'autres termes, à cette température de transition vitreuse, les chaînes moléculaires vont acquérir un degré de liberté supplémentaire, elles vont subir la sollicitation mécanique imposée et le polymère va se ramollir. Dans notre étude, nous nous sommes volontairement restreints à une fourchette de température correspondant à des températures auxquelles les matériaux peuvent être effectivement soumis dans la cavité buccale.

Aucun des matériaux ne présente une inflexion des valeurs de $\tan \delta$ entre 10 °C et 55 °C, les valeurs progressant de façons quasi-linéaires sans modification de la pente, montrant que la température de transition vitreuse n'est pas atteinte et qu'ils sont aptes à supporter les montées en températures pouvant se faire en bouche au cours des prises alimentaires ou liquidiennes [13,14].

La progression selon une pente plus faible des valeurs de $\tan \delta$ pour GHF et GRF semble indiquer par extrapolation une température maximale d'utilisation plus élevée, ce qui est en accord avec leur plus faible mobilité moléculaire potentielle [2]. Une faible valeur de T_g est aussi susceptible d'indiquer un déficit de polymérisation, ce qui n'est pas le cas ici avec, dans notre protocole expérimental, 240s d'insolation par échantillon.

Le module de perte E'' représente la composante visqueuse du matériau. Une valeur E'' plus élevée traduit une plus grande capacité à dissiper l'énergie mécanique sous forme de chaleur au cours de la déformation. Une valeur importante de E'' est donc un gage d'aptitude à résister à la contrainte au cours des sollicitations de la fonction masticatrice. Dans notre étude, à toutes les températures, GHF et GRF présentent des valeurs de E'' significativement plus élevées tandis que CLI montre des valeurs significativement plus faibles. Ici encore, le taux de charges paraît être un élément prépondérant.

En effet, c'est la friction entre les chaînes moléculaires et les particules de charges qui est potentiellement la source la plus importante de dissipation de l'énergie au cours de la déformation sous la contrainte [15]. On comprend alors la moindre aptitude pour CLI et son très faible taux de charges à dissiper ladite énergie.

À l'inverse, cette friction va être marquée pour des résines hautement chargées telles que GHF et GRF. Cela dit, le type de charge, la taille et la forme des particules vont dès lors également jouer un rôle: sans doute ces éléments sont-ils à l'origine de la différence des valeurs obtenues entre XTE et BUL qui présentent pourtant un taux de charges en volume assez proche.

Les matériaux ont été également testés selon un protocole identique mais après avoir été conservés durant 168 heures dans de l'eau distillée dans une étuve à 37 °C. L'eau distillée utilisée ici ne semble pas avoir d'influence sur les résultats par comparaison avec la salive artificielle [14].

Cette phase d'immersion à 37 °C entraîne des variations des valeurs relevées. On note particulièrement une augmentation des valeurs de E' pour tous les matériaux ainsi qu'une diminution des valeurs de $\tan \delta$ pour tous les matériaux. Dans ces conditions, GHF présente un module E' entre 30 °C et 40 °C atteignant la valeur de référence qui est celle de la dentine à 37 °C, soit 15Cpa.

L'effet plastifiant de l'eau aurait pourtant en théorie dû entraîner des effets inverses sur tous les matériaux. En réalité, ce phénomène semble imputable à une post-polymérisation se produisant au cours de ce laps de temps du fait du stockage à 37 °C [14]. Cela étant, cette variation des valeurs relevées est le résultat complexe de différents facteurs interagissant. En premier lieu, l'élévation de température induit une post-polymérisation dont l'importance est sous la dépendance du taux de conversion initialement obtenu avant immersion et de la structure tridimensionnelle du réseau polymère.

En effet, pour qu'il y ait post-polymérisation, il faut qu'il y ait possibilité de mouvement pour les chaînes non saturées. Plus le taux de conversion est initialement élevé, moins la post-polymérisation sera importante [16]. Selon notre protocole, les échantillons sont photopolymérisés durant 240s au total, avec 120s d'insolation par face. Cette méthode a vraisemblablement optimisé le taux de conversion par rapport à la photopolymérisation habituellement réalisée en situation clinique [17].

Dès lors, l'augmentation de E' et la diminution de $\tan \delta$ sont sans doute minorées ici. Pour autant, il ne faut pas oublier que l'eau distillée joue potentiellement un rôle de plastifiant du fait de la capacité d'absorption d'eau des matériaux, effet se soldant par une diminution de E' et une augmentation de $\tan \delta$. La solubilisation des matériaux est également à prendre en ligne de compte ainsi que la dégradation potentielle de l'agent de couplage liant la matrice aux charges [18].

Tous ces éléments vont se superposer et rendent dès lors complexe l'interprétation des résultats qui ne sont pas imputables à la seule post-polymérisation. Ces éléments montrent bien la difficulté qu'il y a à tenter de se rapprocher tant que possible des situations cliniques au cours des études *in vitro* afin de leur conférer le plus de justesse possible afin de juger de l'aptitude des matériaux à remplir le cahier des charges pour lequel ils ont été conçus.

Matériaux	Température (°C)									
	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
BUL	8.52 ^a (0.96)	8.10 ^a (1.07)	7.63 ^a (1.22)	7.02 ^a (1.31)	6.36 ^a (1.39)	5.69 ^a (1.40)	5.01 ^a (1.33)	4.44 ^a (1.15)	3.91 ^a (0.90)	3.51 ^a (0.61)
CLI	3.05 ^b (0.35)	2.89 ^b (0.37)	2.72 ^b (0.40)	2.52 ^b (0.43)	2.31 ^b (0.43)	2.10 ^b (0.42)	1.92 ^b (0.40)	1.74 ^b (0.36)	1.58 ^b (0.31)	1.45 ^b (0.26)
GHF	12.68 ^c (0.98)	12.38 ^c (1.05)	12.02 ^c (1.13)	11.56 ^c (1.17)	11.11 ^c (1.18)	10.65 ^c (1.17)	10.17 ^c (1.15)	9.73 ^c (1.07)	9.39 ^c (0.98)	9.15 ^c (0.82)
GRF	12.91 ^c (1.27)	12.60 ^c (1.28)	12.23 ^c (1.25)	11.80 ^c (1.21)	11.29 ^c (1.21)	10.84 ^c (1.19)	10.37 ^c (1.15)	9.94 ^c (1.08)	9.52 ^c (1.02)	9.14 ^c (0.93)
XTE	9.58 ^a (0.99)	9.34 ^a (0.96)	9.07 ^a (0.97)	8.70 ^a (0.96)	8.27 ^a (0.91)	7.84 ^a (0.88)	7.37 ^a (0.83)	6.89 ^a (0.79)	6.23 ^a (0.86)	5.94 ^a (0.68)
<p>L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées indique un effet matériau statistiquement significatif ($p < 0.0001$) et un effet température statistiquement significatif ($p < 0.0001$) sur les valeurs de E'</p> <p>L'interaction matériau*température est significative ($p < 0.0001$)</p> <p>Des exposants identiques dans une colonne donnée indiquent l'absence de différence significative</p>										

Tab. 2 : Valeurs moyennes (écart-type) du module d'élasticité E' (GPa) en fonction de la température (°C) pour les échantillons testés immédiatement après réalisation ($n=5$) - Mean values (standard deviation) of elastic modulus E' (GPa) as a function of temperature (°C) for immediately-tested samples ($n=5$).

Matériaux	Température (°C)									
	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
BUL	136.8 ^a (27.72)	143.6 ^a (29.93)	151.7 ^a (32.73)	163.16 ^a (37.52)	176.6 ^a (43.71)	191.0 ^a (48.78)	205.62 ^a (51.49)	218.10 ^a (48.08)	232.18 ^a (41.45)	243.23 ^a (28.64)
CLI	125.19 ^{a,b} (24.09)	132.08 ^{a,b} (24.81)	139.69 ^{a,b} (27.01)	148.53 ^{a,b} (29.29)	158.55 ^{a,b} (30.44)	169.16 ^{a,b} (32.11)	178.76 ^{a,b} (33.25)	187.53 ^{a,b} (32.24)	195.26 ^{a,b} (28.48)	202.37 ^{a,b} (24.51)
GHF	115.79 ^b (13.08)	118.19 ^b (13.81)	121.60 ^b (16.42)	125.44 ^b (18.76)	128.77 ^b (20.87)	132.74 ^b (22.53)	136.15 ^b (23.60)	138.39 ^b (21.76)	139.62 ^b (19.47)	139.64 ^b (16.29)
GRF	111.37 ^b (5.21)	115.21 ^b (6.94)	117.65 ^b (6.47)	119.86 ^b (7.07)	121.77 ^b (7.25)	123.15 ^b (7.13)	125.14 ^b (6.84)	127.96 ^b (7.32)	130.66 ^b (7.86)	131.87 ^b (7.21)
XTE	92.03 ^b (8.32)	96.03 ^b (8.49)	100.29 ^b (7.90)	105.25 ^b (7.87)	111.32 ^b (7.49)	117.42 ^b (7.20)	124.40 ^b (7.04)	131.61 ^b (7.02)	139.56 ^b (6.54)	147.82 ^b (6.47)
<p>L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées indique un effet température statistiquement significatif ($p < 0.0001$) sur les valeurs de $\tan \delta$</p> <p>L'interaction matériau*température est significative ($p < 0.0001$)</p> <p>Des exposants identiques dans une colonne donnée indiquent l'absence de différence significative</p>										

Tab. 3 : Valeurs moyennes (écart-type) du facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température (°C) pour les échantillons testés immédiatement après réalisation ($n=5$) - Mean values (standard deviation) of loss tangent ($\tan \delta$) as a function of temperature (°C) for immediately-tested samples ($n=5$).

Matériaux	Température (°C)									
	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
BUL	1.15 ^a (0.10)	1.14 ^a (0.09)	1.13 ^a (0.07)	1.11 ^a (0.06)	1.08 ^a (0.07)	1.03 ^a (0.08)	0.98 ^a (0.10)	0.93 ^a (0.10)	0.88 ^a (0.09)	0.84 ^a (0.07)
CLI	0.38 ^b (0.04)	0.37 ^b (0.04)	0.37 ^b (0.03)	0.36 ^b (0.03)	0.36 ^b (0.03)	0.34 ^b (0.02)	0.33 ^b (0.03)	0.32 ^b (0.03)	0.30 ^b (0.03)	0.29 ^b (0.03)
GHF	1.46 ^c (0.09)	1.45 ^c (0.09)	1.45 ^c (0.09)	1.43 ^c (0.10)	1.41 ^c (0.10)	1.39 ^c (0.10)	1.36 ^c (0.10)	1.33 ^c (0.09)	1.30 ^c (0.09)	1.27 ^c (0.08)
GRF	1.44 ^c (0.14)	1.45 ^c (0.14)	1.44 ^c (0.13)	1.41 ^c (0.13)	1.37 ^c (0.13)	1.33 ^c (0.13)	1.29 ^c (0.12)	1.27 ^c (0.11)	1.24 ^c (0.11)	1.20 ^c (0.11)
XTE	0.89 ^a (0.16)	0.90 ^a (0.16)	0.91 ^a (0.16)	0.92 ^a (0.16)	0.92 ^a (0.15)	0.92 ^a (0.15)	0.92 ^a (0.15)	0.91 ^a (0.14)	0.87 ^a (0.15)	0.87 ^a (0.13)

L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées indique un effet matériau statistiquement significatif ($p < 0.0001$) sur les valeurs de E''

L'interaction matériau*température est significative ($p < 0.0001$)

Des exposants identiques dans une colonne donnée indiquent l'absence de différence significative

Tab. 4 : Valeurs moyennes (écart-type) du module de perte E'' (GPa) en fonction de la température (°C) pour les échantillons testés immédiatement après réalisation (n=5) - Mean values (standard deviation) of viscous modulus E'' (GPa) as a function of temperature (°C) for immediately-tested samples (n=5).

Matériaux	Température (°C)									
	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
BUL	9.47 ^a (0.77)	9.24 ^a (0.74)	8.94 ^a (0.79)	8.56 ^a (0.78)	8.70 ^a (0.74)	7.62 ^a (0.71)	7.10 ^a (0.65)	6.55 ^a (0.59)	6.00 ^a (0.59)	5.47 ^a (0.53)
CLI	3.43 ^b (0.24)	3.33 ^b (0.24)	3.21 ^b (0.25)	3.08 ^b (0.26)	2.93 ^b (0.26)	2.77 ^b (0.25)	2.62 ^b (0.25)	2.47 ^b (0.24)	2.31 ^b (0.23)	2.16 ^b (0.21)
GHF	16.57 ^c (0.56)	16.42 ^c (0.51)	16.19 ^c (0.37)	15.84 ^c (0.32)	15.49 ^c (0.36)	15.03 ^c (0.48)	14.61 ^c (0.39)	14.20 ^c (0.36)	13.80 ^c (0.31)	13.39 ^c (0.30)
GRF	14.24 ^c (1.30)	14.16 ^c (1.23)	13.95 ^c (1.15)	13.66 ^c (1.08)	13.33 ^c (1.05)	12.99 ^c (0.99)	12.64 ^c (0.94)	12.29 ^c (0.88)	11.93 ^c (0.75)	11.61 ^c (0.62)
XTE	9.75 ^a (0.88)	9.59 ^a (0.86)	9.41 ^a (0.86)	9.17 ^a (0.86)	8.89 ^a (0.85)	8.58 ^a (0.84)	8.27 ^a (0.82)	7.95 ^a (0.81)	7.61 ^a (0.79)	7.26 ^a (0.78)

L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées indique un effet matériau statistiquement significatif ($p < 0.0001$) et un effet température statistiquement significatif ($p < 0.0001$) sur les valeurs de E'

L'interaction matériau*température est significative ($p < 0.0001$)

Des exposants identiques dans une colonne donnée indiquent l'absence de différence significative.

Tab. 5 : Valeurs moyennes (écart-type) du module d'élasticité E' (GPa) en fonction de la température (°C) pour les échantillons testés après 1 semaine d'immersion dans de l'eau distillée (n=5) - Mean values (standard deviation) of elastic modulus E' (GPa) as a function of temperature (°C) for one week water-stored samples (n=5).

Matériaux	Température (°C)									
	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
BUL	105.67 ^a (14.31)	110.07 ^a (13.86)	114.53 ^a (12.85)	119.63 ^a (12.26)	125.41 ^a (11.95)	131.30 ^a (12.04)	136.52 ^a (11.58)	141.82 ^a (12.25)	147.99 ^a (12.00)	155.58 ^a (11.23)
CLI	92.95 ^{a,b} (11.53)	97.02 ^{a,b} (12.17)	101.77 ^{a,b} (13.12)	106.64 ^{a,b} (14.51)	111.80 ^{a,b} (14.83)	117.81 ^{a,b} (15.29)	123.66 ^{a,b} (15.55)	129.46 ^{a,b} (14.79)	136.06 ^{a,b} (15.18)	143.15 ^{a,b} (15.85)
GHF	96.14 ^{a,b} (5.76)	98.16 ^{a,b} (6.50)	97.40 ^{a,b} (9.05)	98.74 ^{a,b} (9.33)	97.93 ^{a,b} (7.56)	99.40 ^{a,b} (5.59)	100.67 ^{a,b} (7.71)	101.38 ^{a,b} (8.46)	101.79 ^{a,b} (8.45)	102.64 ^{a,b} (8.75)
GRF	95.56 ^{a,b} (13.05)	97.31 ^{a,b} (9.49)	99.10 ^{a,b} (9.38)	100.00 ^{a,b} (9.53)	101.36 ^{a,b} (10.01)	102.25 ^{a,b} (9.53)	102.91 ^{a,b} (8.66)	104.30 ^{a,b} (8.80)	106.89 ^{a,b} (9.45)	107.52 ^{a,b} (7.43)
XTE	74.62 ^b (5.81)	77.13 ^b (5.56)	79.72 ^b (5.65)	82.30 ^b (5.51)	85.84 ^b (5.35)	89.35 ^b (5.07)	92.84 ^b (4.94)	96.47 ^b (5.14)	100.5 ^b (5.14)	105.06 ^b (5.18)

L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées indique un effet température statistiquement significatif ($p < 0.0001$) sur les valeurs de $\tan \delta$
L'interaction matériau*température est significative ($p < 0.0001$)
Des exposants identiques dans une colonne donnée indiquent l'absence de différence significative.

Tab. 6 : Valeurs moyennes (écart-type) du facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température (°C) pour les échantillons testés après 1 semaine d'immersion dans de l'eau distillée ($n=5$) - Mean values (standard deviation) of loss tangent ($\tan \delta$) as a function of temperature (°C) for one week water-stored samples ($n=5$).

Matériaux	Température (°C)									
	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
BUL	1.01 ^a (0.21)	1.02 ^a (0.20)	1.03 ^a (0.20)	1.03 ^a (0.19)	1.02 ^a (0.18)	1.01 ^a (0.18)	0.97 ^a (0.16)	0.93 ^a (0.16)	0.89 ^a (0.14)	0.85 ^a (0.13)
CLI	0.32 ^b (0.03)	0.32 ^b (0.03)	0.33 ^b (0.03)	0.33 ^b (0.03)	0.32 ^b (0.02)	0.32 ^b (0.02)	0.32 ^b (0.02)	0.32 ^b (0.02)	0.31 ^b (0.02)	0.31 ^b (0.02)
GHF	1.59 ^c (0.13)	1.61 ^c (0.14)	1.58 ^c (0.17)	1.57 ^c (0.17)	1.52 ^c (0.13)	1.49 ^c (0.11)	1.47 ^c (0.13)	1.44 ^c (0.13)	1.41 ^c (0.12)	1.37 ^c (0.12)
GRF	1.37 ^c (0.25)	1.38 ^c (0.20)	1.38 ^c (0.20)	1.37 ^c (0.19)	1.35 ^c (0.19)	1.33 ^c (0.18)	1.30 ^c (0.17)	1.28 ^c (0.16)	1.28 ^c (0.15)	1.25 ^c (0.12)
XTE	0.73 ^b (0.11)	0.74 ^b (0.11)	0.75 ^b (0.10)	0.76 ^b (0.10)	0.76 ^b (0.10)	0.77 ^b (0.10)	0.77 ^b (0.10)	0.77 ^b (0.10)	0.77 ^b (0.10)	0.76 ^b (0.10)

L'analyse de variance à effets mixtes et mesures répétées indique un effet matériau statistiquement significatif ($p < 0.0001$) sur les valeurs de E''
L'interaction matériau*température est significative ($p < 0.0001$)
Des exposants identiques dans une colonne donnée indiquent l'absence de différence significative.

Tab. 7 : Valeurs moyennes (écart-type) du module de perte E'' (GPa) en fonction de la température (°C) pour les échantillons testés après 1 semaine d'immersion dans de l'eau distillée ($n=5$) - Mean values (standard deviation) of viscous modulus E'' (GPa) as a function of temperature (°C) for one week water-stored samples ($n=5$).

Matériaux	Echantillons testés immédiatement		Echantillons testés après une semaine d'immersion dans de l'eau distillée	
	Slope of the trend curve	Détermination coefficient R ²	Slope of the trend curve	Détermination coefficient R ²
BUL	2.48	0.99	1.10	1.00
CLI	2.48	0.99	1.10	1.00
GHF	0.59	0.97	0.13	0.92
GRF	0.44	0.99	0.25	0.99
XTE	1.24	0.98	0.67	0.99

Tab. 8 : Pentes des courbes de tendances et coefficient de détermination R² issus des courbes moyennes de $\tan \delta$ pour chacun des matériaux.
Slopes of the trend curves and determination coefficients R² resulting from the mean $\tan \delta$ curves for each material.

Conclusion

Les résines composites fluides font désormais pleinement partie de l'arsenal thérapeutique des praticiens. Leurs caractéristiques les font être fréquemment indiquées en odontologie pédiatrique. Pour autant, derrière la dénomination de résines composites fluides, se cachent de nombreux produits aux compositions et aux propriétés diverses. La DMTA offre une méthode simple d'emploi, précise et d'une excellente reproductibilité pour caractériser du point de vue mécanique les matériaux viscoélastiques dont font partie ces résines composites fluides.

Il apparaît, pour les matériaux testés dans notre étude et selon nos conditions expérimentales, qu'une variation de la température dans une fourchette physiologique de 10 °C à 55 °C génère des modifications des propriétés mécaniques sans pour autant que le matériau ne soit altéré. Il apparaît également que le taux de charges en volume représente le paramètre fondamental du comportement mécanique desdits matériaux.

À ce titre, il devrait figurer clairement sur les notices d'utilisation des résines composites fluides pour constituer un des critères majeurs guidant le choix des praticiens.

Références

- SPERLING LH. Introduction to physical polymer science. New York: John Wiley and Sons Inc.; 1992.
- SIDERIOU ID., KARABELA MM., VOVOUDI EC. Dynamic thermomechanical properties and sorption characteristics of two commercial light cured dental resin composites. Dent Mater. 2008; 24: 737-43.
- MESQUITA RV., GEIS-GERSTORFER J. Influence of temperature on the visco-elastic properties of direct and indirect dental composite resins. Dent Mater. 2008; 24:623-32.
- SABER-SHEIK K., CLARKE RL., BRADEN M. Viscoelastic properties of some soft lining materials. 1. Effect of temperature. Biomaterials. 1999; 20: 817-22.
- EMAMI N., SÖDERHOLM KJM. Dynamic mechanical thermal analysis of two light-cured dental composites. Dent Mater. 2005; 21: 977-83.
- BRAEM M., VAN DOREN VE., LAMBRECHTS P., VANHERLE G. Determination of Young's modulus of dental composites: a phenomenological model. J Dent Sci. 1987; 22: 2037-42.
- SABBAGH J., VREVEN J., LELOUP G. Dynamic and static moduli of elasticity of resin-based materials. Dent Mater. 2002; 18: 64-71.
- REES JS., JACOBSEN PH., HICKMAN J. The elastic modulus of dentine determined by static and dynamic methods. Clin Mater. 1994; 17: 11-5.
- BEUN S., GLORIEUX T., DEVAUX J., VREVEN J., LELOUP G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. Dent Mater. 2007; 23: 51-9.
- SIDERIOU ID., KARABELA MM. Characteristics of the sorption of water and an ethanol/water solution by light-cured copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate with dental dimethacrylates. J. Appl. Polym. Sci. 2008; 109: 2503-12.
- WILLEMS G., LAMBRECHTS P., BRAEM M., CELIS JP., VANHERLE G. A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. Dent Mater. 1992; 8: 310-9.
- ABE Y., LAMBRECHTS P., INOUE S., BRAEM MJA, TAKEUCHI M., VANHERLE G., VAN MEERBEEK B. Dynamic elastic modulus of 'packable' composites. Dent Mater. 2001; 17: 520-25.
- MORAES JCS., SOSTENA MMDS., GRANDINI CR. The glass transition temperature in dental composites. In: John Cuppoletti (Ed), Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses. In Tech. 2011.
- VOVOUDI EC., SIDERIOU ID. Dynamic mechanical properties of dental nanofilled light-cured resin composites: Effect of food-simulating liquids. Journal of the mechanical behavior of Biomedical Materials. 2012; 10: 87-96.
- NIELSEN LE., LANDEL RF. Mechanical Properties of Polymers and Composites. Dekker, New York. 1994.
- JACOBSEN PH., DARR AH. Static and dynamic moduli of composite restorative materials. J Oral Rehabilitation. 1997; 24: 265-73.
- KOLINIOUTOU-KUBIA E., JACOBSEN PH. The effect of irradiation time on the physical properties of light cured resins. Clinic Mater. 1990; 6: 21-6.
- KARABELA MM., SIDERIOU ID. Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites. Dent Mater. 2008; 24: 1631-39.

Communication orale

43^e journées internationales de la Société Française d'Odontologie Pédiatrique

Toulouse, juin 2013



14H00 –15H30 Amphithéâtre A

Session 11: Biomatériaux

Modérateurs : JC. Abou Chedid, C. Pilipili

LES EROSIONS DENTAIRES

Marlène Khoury Freiha (Beyrouth, Liban)

PLACE DE LA TECHNIQUE BLEACH ETCH SEAL DANS LA PRISE EN CHARGE D'UNE OPACITE AMELAIRE SUR UNE INCISIVE CENTRALE PERMANENTE

Isabelle Hyon , Sylvie Dajeau Trutaud, Elisabeth Roy, Marion Boucher, Serena Lopez-Cazaux (Nantes)

ETUDE DE L'ABSORPTION ET DE LA SOLUBILITE DE DIFFERENTES RESINES COMPOSITES FLUIDES

Stéphanie Jager, Rémy Balthazard, Dominique Droz , Eric Mortier (Nancy)

MÉTA-ANALYSES SUR L'EFFICACITÉ DES DIFFÉRENTS TRAITEMENTS PULPAIRES SUR DENTS TEMPORAIRES

Violaine Smaïl-Faugeron, Hélène Fron Chabouis, Michèle Muller-Bolla, Frédéric Courson (Paris)

SONICFILL SYSTEM® : VERS L'AMÉLIORATION DE NOS OBTURATIONS COMPOSITES POSTÉRIEURES ?

Véronique Vallot, Isabelle Lopez, Louis-Frédéric Jacquelin , Annie Berthet (Reims)

PATHOLOGIE CARIEUSE ET DENT TEMPORAIRE : PULPOTOMIE VERSUS COIFFAGE PULPAIRE INDIRECT

Gabriel Dominici, Olivier Chabadel, Jean-Luc Pons, Marie-Christine Goldsmith, Estelle Moulis (Montpellier)

LE MM-MTA TROUVERA T-IL UNE PLACE DANS LA PULPOTOMIE DES DENTS TEMPORAIRES ?

Jean Claude Abou Chedid, Nada Mchayleh (Beyrouth, Liban)

Communication affichée

Séminaire de l'école doctorale EMMA

Metz, mai 2015



Etude de la contraction de prise de différentes résines composites fluides utilisées en odontologie



S. Jager^{1,2}, R. Balthazard^{1,2}, A. Dahoun¹, E. Mortier^{1,2}

Faculté d'Odontologie - Institut Jean Lamour - UMR CNRS 7198 - UL - Parc de Saurupt - CS 50840 - 54011 Nancy Cedex. ²Faculté d'Odontologie de Nancy.



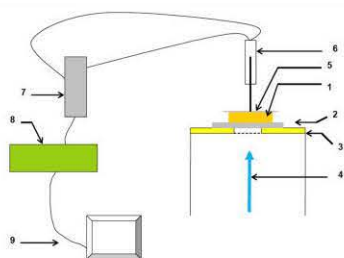
Introduction : Idéalement, pour obturer une cavité dentaire de façon étanche, aucune variation dimensionnelle ne devrait se produire à l'interface tissus dentaires/matériau, mais la stabilité dimensionnelle des résines composites est compromise par la réaction de polymérisation de la phase matricielle. La conversion des monomères en un réseau de polymères se fait au détriment du volume, les liaisons de Van der Waals étant remplacées par des liaisons covalentes plus courtes entre les molécules suite à l'ouverture des liaisons C=C des fonctions méthacrylates. Notre étude se propose d'évaluer la contraction de prise de différentes résines composites fluides dentaires par la méthode de la déflexion d'une lame de verre [1].

Matériels et technique expérimentale :

Matériaux

3 résines composites expérimentales à matrice commune et à taux de charges différents : exp. D (65%), exp. E (55%) et exp. F (45%)

5 résines commerciales de composition connue : Clinpro Sealant (CLI), GrandioSo Heavy Flow (GHF), Grandio Flow (GRF), Filtek Bulk Fill (BUL) et Filtek Supreme XTE (XTE)



Technique expérimentale

Le matériau non polymérisé est placé dans un anneau de bronze (1) positionné sur une plaque de verre (2) elle-même positionnée sur une plaque de laiton fenêtrée (3). Sur l'anneau de bronze et au contact de la surface du disque de matériau est placée une lame de verre (5) qui reçoit une sonde LVDT (6) reliée à un générateur de courant continu (7). Le déplacement de la sonde au cours de la photo-polymérisation (4) engendre une différence de potentiel. Le signal envoyé à un convertisseur (8) pour qu'il soit lisible par le logiciel d'acquisition (9). Le déplacement de la sonde équivalent au retrait de polymérisation est enregistré durant 180 s. La formule de conversion du déplacement de la sonde en pourcentage de retrait de polymérisation à un temps t est :

$$\left[\frac{U_{\text{initiale}} \times C - (U_t \times C)}{U_{\text{initiale}}} \right] \times (100/h)$$
 h étant la hauteur du disque de matériau en μm , U la ddp en mV et C la constante de calibrage [$C = U(\text{mV}) / d(\mu\text{m})$].

Résultats :

Contractions de polymérisation moyennes (%vol.) (écart-type) enregistrées à 180s. (n=3)

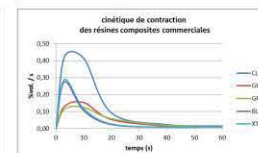
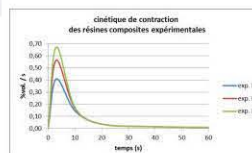
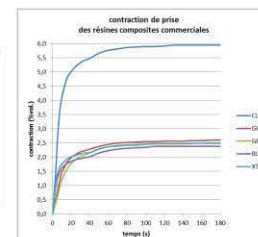
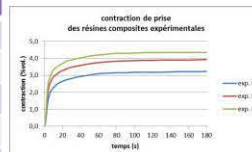
exp. D	3,23 (0,03) ^a
exp. E	3,93 (0,06) ^b
exp. F	4,35 (0,20) ^c

Les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents (p<0,05)

Contractions de polymérisation moyennes (%vol.) (écart-type) enregistrées à 180s. (n=3)

CLI	5,95 (0,30) ^a
GHF	2,60 (0,05) ^b
GRF	2,48 (0,15) ^b
BUL	2,38 (0,06) ^b
XTE	2,50 (0,09) ^b

Les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents (p<0,05)



CLI présente une contraction significativement supérieure aux autres matériaux commerciaux ; exp. F se contracte significativement plus que exp. E qui se contracte significativement plus que exp. D. Le profil de cinétique de contraction est similaire avec une amplitude variable pour les trois résines expérimentales. CLI, GHF et GRF présentent un profil de cinétique de polymérisation plus étalé dans le temps que BUL et XTE.

Discussion et conclusion : Notre étude montre clairement l'influence positive de l'augmentation du taux de charges sur la diminution de la contraction. La nature matricielle joue aussi un rôle prépondérant : BUL avec un taux de charges en volume inférieur de près de 30% par rapport à GHF et GRF présente une contraction légèrement inférieure, l'absence de monomère diluant à type de TEGDMA dans BUL en est sans doute une explication. Le profil de la cinétique de contraction faible et étalé dans le temps de GHF et GRF, et donc une viscosité du milieu augmentant lentement au cours de la polymérisation, autorise vraisemblablement une dissipation des contraintes de contraction supérieure pour ces matériaux, endommageant potentiellement moins la région interfaciale tissus dentaires/matériaux [2]. Le taux de charges et la présence de TEGDMA dans les résines composites fluides à usage dentaire devraient figurer clairement sur les notices de ces produits afin de guider les chirurgiens-dentistes dans leurs choix cliniques.

Références : [1] WATTS DC & CASH AJ. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible- light- cured materials: methods development. Dent Mater, 7: 281-7, 1991. [2] MORTIER E., SIMON Y, DAHOUN A & GERDOLLE D.A. Influence of Curing Mode with a LED Unit on Polymerization Contraction Kinetics and Degree of Conversion of Dental Resin-Based Materials. J Dent Child, 76 (2): 149-155, 2009

Les résines composites fluides utilisées en odontologie : influence du taux de charges

RÉSUMÉ :

L'odontologie conservatrice a connu une véritable révolution avec l'avènement de la dentisterie adhésive et le développement des résines composites associé au collage aux tissus dentaires. L'apparition il y a 20 ans des résines composites fluides a élargi encore les possibilités thérapeutiques des praticiens.

La mise sur le marché d'un grand nombre de résines composites qui diffèrent par leur nature matricielle et par le type, la taille et la proportion des charges incorporées associée au manque d'informations des fabricants sur les compositions exactes de leurs produits empêchent les praticiens de réellement connaître les caractéristiques des matériaux qu'ils utilisent. L'hyper-caractérisation *in vitro* desdits matériaux est une voie importante pour avancer dans la compréhension de leur comportement.

Afin de juger de l'impact de la variation du taux de charges dans le comportement mécanique et physico-chimique des résines composites fluides, nous avons étudié deux groupes de matériaux : un premier groupe constitué de résines composites fluides expérimentales à matrice commune et à taux de charges variable et un deuxième groupe composé de résines composites fluides disponibles dans le commerce.

Pour chacun de ces matériaux après la détermination du taux de charges par la méthode de la calcination, l'évaluation des caractéristiques rhéologiques (viscosité complexe et module de conservation), la mesure de la micro-dureté (micro-dureté Vickers), la contraction volumétrique de prise selon la méthode de la déflexion d'une lame de verre, l'analyse thermo-mécanique dynamique en flexion (module de conservation, module de perte, facteur d'amortissement) ainsi que les capacités d'absorption d'eau et de solubilisation (détermination par différentiel de gravimétrie après immersion dans différents milieux) sont autant de facteurs potentiellement influencés par ledit taux de charges qui ont été étudiés.

Si le taux de charges devrait clairement faire partie des critères de choix du praticien tant il apparaît influant sur les plans mécaniques et physico-chimiques, il apparaît qu'un taux de charges élevé ne représente pas une garantie suffisante pour répondre de façon optimale au cahier des charges du matériau d'obturation idéal. L'emploi de résines composites fluides déformulées à taux de charges variable permet d'évaluer le rôle de la phase dispersée, pour autant, l'étude en parallèle de matériaux commerciaux met en lumière l'influence de la nature matricielle et des différentes entités monomériques entrant dans la structure polymère.

MOTS-CLEFS :

Matériau dentaire, polymères, résine composite fluide à usage dentaire, taux de charges, comportement mécanique, comportement physico-chimique

Flowable composite resins used in dentistry: influence of filler amount

ABSTRACT:

Conservative dentistry has undergone a genuine revolution, with the advent of adhesive dentistry and the development of resin composites combined with dental bonding. The emergence of flowable resin composites 20 years ago further expanded the treatment options open to dental practitioners. The appearance on the market of a large number of resin composites that differ in terms of their matrix type, along with the size and the proportion of the fillers incorporated, combined with a lack of information from manufacturers concerning the exact compositions of their products, means that practitioners do not really know all the characteristics of the materials they are using. *In vitro* hypercharacterization of these materials is an important approach to help us gain a better understanding of their properties.

In order to assess the impact of variation of filler contents on the mechanical and physicochemical properties of flowable resin composites, we studied two groups of materials: a first group, composed of experimental flowable resin composites with the same matrix and a variable filler content, and a second group, composed of commercially available flowable resin composites.

For each of these materials, after determination of the filler content using the calcination method, assessment of their rheological properties (complex viscosity and storage modulus), measurement of microhardness (Vickers microhardness), volumetric setting shrinkage using the glass slide deflection technique, dynamic thermo-mechanical analysis in flexure (storage modulus, loss modulus, damping factor), along with the water absorption and dissolution capacities (determination by thermal gravimetry differential following immersion in different media) are all factors potentially influenced by the said filler contents studied.

While the filler content should clearly be one of the decision-making criteria used by practitioners given the influence it seems to have on both mechanical and physicochemical properties, it nonetheless appears that a high filler content is not, in itself, a sufficient guarantee that the material meets the optimum specifications for an ideal filling material. The use of deformed flowable composite resins with a variable filler content makes it possible to assess the role of the dispersed phase. However, a parallel study of commercially available materials highlights the influence of the matrix type and the various monomeric entities included in the polymer structure.

KEY WORDS:

Dental material, polymers, flowable resin composites, filler content, mechanical behavior, physicochemical behavior