

UNIVERSITÉ DE NANTES

UNITÉ DE FORMATION ET DE RECHERCHE D'ODONTOLOGIE

Année 2018

N° 3472

LES POLYARYLÉTHERCÉTONES EN ODONTOLOGIE

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

*présentée
et soutenue publiquement par*

Quentin MERCIER
Né le 30 novembre 1992

Le 12 avril 2018 devant le jury ci-dessous

<i>Président :</i>	Monsieur le Professeur Bernard GIUMELLI
<i>Assesseur :</i>	Monsieur le Docteur Pierre LE BARS
<i>Assesseur :</i>	Madame le Docteur Fabienne JORDANA

<i>Directeur de thèse :</i>	Monsieur le Professeur Laurent LE GUEHENNEC
-----------------------------	---

UNIVERSITÉ DE NANTES	
Président	Pr LABOUX Olivier
FACULTÉ DE CHIRURGIE DENTAIRE	
Doyen	Pr GIUMELLI Bernard
Assesseurs	Dr RENAUDIN Stéphane Pr SOUEIDAN Assem Pr WEISS Pierre
Professeurs des Universités Praticiens hospitaliers des C.S.E.R.D.	
Monsieur AMOURIQ Yves Monsieur GIUMELLI Bernard Monsieur LE GUEHENNEC Laurent Monsieur LESCLOUS Philippe	Madame LICHT Brigitte Madame PEREZ Fabienne Monsieur SOUEIDAN Assem Monsieur WEISS Pierre
Professeurs des Universités	
Monsieur BOULER Jean-Michel	
Professeurs Emérites	
Monsieur BOHNE Wolf	Monsieur JEAN Alain
Praticiens Hospitaliers	
Madame DUPAS Cécile (Praticien Hospitalier) Madame LEROUXEL Emmanuelle (Praticien Hospitalier)	Madame HYON Isabelle (Praticien Hospitalier Contractuel) Madame GOEMAERE GALIERE Hélène (Praticien Attaché)
Maîtres de Conférences Praticiens hospitaliers des C.S.E.R.D.	Assistants Hospitaliers Universitaires des C.S.E.R.D.
Monsieur AMADOR DEL VALLE Gilles Madame ARMENGOL Valérie Monsieur BADRAN Zahi Madame BLERY Pauline Monsieur BODIC François Madame DAJEAN-TRUTAUD Sylvie Madame ENKEL Bénédicte Monsieur GAUDIN Alexis Monsieur HOORNAERT Alain Madame HOUCHMAND-CUNY Madline Madame JORDANA Fabienne Monsieur KIMAKHE Saïd Monsieur LE BARS Pierre Madame LOPEZ-CAZAUX Serena Monsieur NIVET Marc-Henri Madame RENARD Emmanuelle Monsieur RENAUDIN Stéphane Madame ROY Elisabeth Monsieur STRUILLLOU Xavier Monsieur VERNER Christian	Monsieur ABBAS Amine Monsieur AUBEUX Davy Madame BARON Charlotte Madame BERNARD Cécile Monsieur BOUCHET Xavier Madame BRAY Estelle Madame CLOITRE Alexandra Madame LE LAUSQUE Julie Madame LEMOINE Sarah Monsieur LOCHON Damien Madame MERCUSOT Marie-Caroline Monsieur NEMIROVSKY Hervé Monsieur OUVRARD Pierre Monsieur RETHORE Gildas Monsieur SARKISSIAN Louis-Emmanuel Madame WOJTIUK Fabienne
Maître de Conférences	
Madame VINATIER Claire	
Enseignants Associés	
Monsieur KOUADIO Ayepa (Assistant Associé) Madame LOLAH Aoula (MC Associé)	Madame MERAMETDJIAN Laure (MC Associé) Madame RAKIC Mia (PU Associé)

Par délibération, en date du 6 décembre 1972, le Conseil de la Faculté de Chirurgie Dentaire a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'il n'entend leur donner aucune approbation, ni improbation.

A Monsieur le Professeur **Bernard GIUMELLI**

Doyen de l'UFR Odontologie de NANTES
Département de prothèses

-NANTES-

*Pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse,
Pour la qualité de vos enseignements cliniques et théoriques,
Veuillez trouver ici l'assurance de mon profond respect et ma reconnaissance la plus
sincère*

A Monsieur le Professeur **Laurent LE GUEHENNEC**

Professeur des Universités

Praticien Hospitalier des Centres de Soins d'Enseignement et de Recherche Dentaires

Docteur de l'Université de Nantes

Habilitation à Diriger des Recherches

Chef du département de prothèses

-NANTES-

*Pour avoir accepté de diriger ce travail,
Pour votre rapidité et votre rigueur dans vos corrections,
Pour m'avoir guidé lors de mes premiers pas en prothèse,
Pour votre implication, votre disponibilité et votre humour lors de nos vacations
cliniques,
Veuillez trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de mes remerciements les
plus sincères.*

A Monsieur le Docteur **Pierre LE BARS**

Maître de Conférences des Universités

Praticien Hospitalier des Centres de Soins d'Enseignement et de Recherche Dentaires

Docteur de l'Université de Nantes

Département de prothèses

-NANTES-

*Pour avoir accepté de siéger dans mon jury,
Pour vos conseils lors de nos vacations cliniques de prothèses,
Veuillez trouver ici l'expression de mon entière gratitude et de mon profond respect.*

A Madame le Docteur **Fabienne JORDANA**

Maître des Conférences des Universités

Praticien Hospitalier des Centres de Soins d'Enseignement et de Recherche Dentaires

Docteur de l'Université de Bordeaux

Département de Sciences Anatomiques et Physiologiques, Occlusodontiques,

Biomatériaux, Biophysique, Radiologie.

-NANTES-

*Pour avoir accepté de siéger dans mon jury,
Pour vos enseignements cliniques et théoriques,
Veuillez trouver ici l'expression de mon entière gratitude et de mon profond respect.*

Table des matières :

Introduction.....	11
I. Présentation des PAEKs.....	12
1. Les PAEKs, polymères hautes performances.....	12
1.1 Historique.....	12
1.2 Généralités.....	13
1.3 Polymères hautes performances et odontologie.....	14
2. Les PAEKs.....	14
2.1 Définitions.....	14
2.2 Synthèse.....	17
2.3 Ordre moléculaire.....	18
2.4 Propriétés thermo mécaniques.....	20
3. Caractéristiques des PAEKs.....	21
3.1 Propriétés physiques.....	22
3.1.1 Densité et masse volumique.....	22
3.1.2 Absorption d'eau.....	22
3.1.3 Radiations.....	22
3.2 Propriétés thermiques.....	23
3.2.1 Température de transition vitreuse	23
3.2.2 Température de fusion.....	23
3.2.3 Conductivité thermique.....	23
3.2.4 Coefficient de dilatation thermique.....	23
3.3 Propriétés mécaniques.....	24
3.3.1 Résistance à la rupture.....	24
3.3.2 Allongement à la rupture.....	24
3.3.3 Module d'élasticité (module de young).....	24
3.3.4 Résistance à la compression.....	24
3.4 Propriétés biologiques	25
3.4.1 Biocompatibilité.....	25
3.4.2 Bio activité.....	25
3.5 Autres propriétés.....	26
3.5.1 Propriété radiologique.....	26
3.5.2 Propriété électrique.....	26
3.5.3 Neutralité au goût.....	26
3.5.4 Esthétique.....	26
II. Les PAEKs au laboratoire de prothèse.....	27
1. Présentation des différents procédés de fabrication.....	27
1.1 Méthode de pressée par cire perdue « traditionnelle ».....	28
1.1.1 Fabrication de la maquette en cire.....	28

1.1.2 Pressée du PEEK.....	29
1.2 Fabrication par CFAO.....	29
1.2.1 Elaboration de la maquette 3D.....	30
1.2.2 Usinage par FAO.....	30
2. Le collage des PAEKs au laboratoire.....	31
2.1 Polissage.....	31
2.2 Collage.....	32
2.2.1 Préparation de l'état de surface.....	32
2.2.2 Utilisation d'un système adhésif.....	32
3. Etat des lieux des principaux produits commercialisés.....	33
3.1 PEEK Optima® - Juvora dental - Invibio medical solutions – Victrex.....	33
3.2 VESTAKEEP® - Evonik.....	34
3.3 BioHPP® - Bredent.....	34
3.4 PEKKTON® ivory - Cendres et Métaux.....	35
III. Applications en prothèse.....	36
1. Prothèse amovible.....	36
1.1 Armature de prothèse adjointe partielle.....	36
1.2 Prothèse maxillo faciale.....	39
2. Prothèse fixe.....	41
2.1 Reconstitution corono radiculaire.....	42
2.2 Reconstitution coronaire.....	42
2.2.1 Indications.....	42
2.2.2 Principes de préparation.....	43
2.2.3 Méthodes de scellement.....	43
3. Prothèse supra implantaire.....	44
3.1 Acastillage.....	44
3.1.1 Pilier provisoire.....	44
3.1.2 Vis de pilier implantaire.....	46
3.1.3 Pilier de cicatrisation.....	46
3.2 Suprastructures implantaires.....	47
3.2.1 Prothèse fixe.....	47
3.2.2 Attachements pour prothèses amovibles.....	50
IV. Les PAEKs en implantologie orale.....	51
1. Introduction.....	51
2. Ostéo intégration des implants en PEEK.....	51
2.1 Le phénomène de stress shielding.....	51
2.2 Bioactivité.....	51
3. Procédés permettant d'améliorer la bio activité du PEEK.....	52
3.1 Modification de la surface implantaire : PEEK avec surface nano structurée.....	53
3.1.1 Traitement physique par plasma – gaz.....	53
3.1.2 Traitement chimique.....	55

3.1.3 Apposition d'un revêtement à la surface implantaire.....	56
3.1.3.1 Traitement de surface par pulvérisation thermique ou « plasma spray ».....	56
3.1.3.2 Enduction centrifuge ou « spin coating ».....	56
3.1.3.3 Pulvérisation à froid ou « cold spray ».....	57
3.1.3.4 Dépôt par faisceau d'électrons.....	57
3.1.3.5 Plasma ion immersion implantation.....	57
3.2 Nano composites PEEK bio actifs.....	57
3.2.1 TiO ₂ – PEEK.....	58
3.2.2 HA – PEEK	58
Conclusion.....	59
Table des illustrations.....	60
Table des tableaux.....	62
Bibliographie.....	63

Introduction (1–6)

Les PolyArylÉtherCétones, ou PAEKs de leur dénomination anglaise PolyArylEtherKetones, ont été introduits pour la première fois sur le marché en 1987 par Imperial Chemical Industries. Leur commercialisation apparaît dans un contexte où l'industrie recherche constamment à repousser les limites des matériaux. A leurs débuts, ils sont surtout employés dans le secteur de l'industrie aéronautique où les matériaux doivent pouvoir subir des écarts de température de plus de 200°C.

Puis, du fait de leur biocompatibilité et de leurs propriétés mécaniques remarquables, les premières expérimentations ont lieu à la fin des années 1990 dans le domaine des prothèses orthopédiques. En effet, leur module d'élasticité proche de l'os humain en fait des candidats idéaux dans ce domaine en alternative aux alliages métalliques.

Leur utilisation en implantologie orale est ensuite étudiée. Cependant, les résultats initiaux mettant en évidence une ostéo intégration inférieure à celle observée avec les implants dentaires en titane limitent leur développement pour cette indication. Néanmoins les moyens d'améliorer leurs bioactivités sont très étudiés.

Depuis peu, des fabricants proposent ces nouveaux polymères dans la fabrication de prothèses dentaires fixées ou amovibles.

Dans un premier temps nous présenterons cette famille de polymères ainsi que leurs propriétés. Ensuite, nous détaillerons leur emploi au laboratoire de prothèse. Puis nous ferons le point sur leur utilisation au cabinet dentaire, en proposant une revue de leurs applications en prothèse. Enfin, nous dresserons un état des lieux des PAEKs en implantologie orale.

I. Présentation des PAEKs

1. Les PAEKs, polymères hautes performances

1.1 Historique

Le mot « polymère » vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités.

La notion de polymère au sens que nous lui donnons (à savoir : système formé d'un ensemble de grandes molécules) est admise scientifiquement dans les années 1930 grâce aux travaux d'Herman Staudinger (prix Nobel 1953). Ce concept vient remplacer la théorie « micellaire » de Naegeli (7), à savoir une simple juxtaposition de petites molécules soudées entre elles.

Les études sur la synthèse des polyamides et polyesters par W.H Carothers viendront appuyer les découvertes d'H.Staudinger, dans les années 1930 (8,9).

Quelques dates clés marquent l'histoire des polymères semi synthétiques et synthétiques (7,10,11):

- **1839** : Charles Goodyear : vulcanisation du caoutchouc par le soufre.
- **1870** : Cross, Bevan, Beadle : fabrication de viscose (fibre pour textile artificiel) à partir de cellulose.
- **1910** : Baekland : production de Bakélite : premier polymère complètement synthétique
- **1920 – 1930** : essor de la science des polymères

Les industriels vont s'intéresser à ces nouveaux matériaux pour des raisons économiques mais aussi de densité et de caractéristiques mécaniques (8,9). Il devient dès lors possible de se passer des matériaux naturels.

Les industriels n'auront de cesse d'améliorer ces nouveaux polymères de synthèse. A tel point qu'aujourd'hui on peut dire qu'« il n'y a pas de mauvais polymère, il n'y a que de mauvaises applications » (9).

Le pionnier dans l'industrie du PEEK et PEKK fut l'anglais Imperial Chemical Industries Limited avec le VICTREX en 1980. Celui-ci rencontra un vif succès et fut suivi par d'autres firmes. De nos jours ses principaux concurrents sont Solvay (Anglais), Evonik (Allemand), ou encore le chinois Panjin Zhongrun et l'indien Gharda.

Les applications médicales de cette famille de polymère sont recherchées vers la fin des années 1980 en chirurgie orthopédique du fait de sa biocompatibilité et de son module d'élasticité proche de celui de l'os humain.

En 2012, on estime la part des applications médicales dans la consommation mondiale de PAEK à environ 7% ; loin derrière l'automobile (30%) et l'électronique (20%) (2,12).

1.2 Généralités

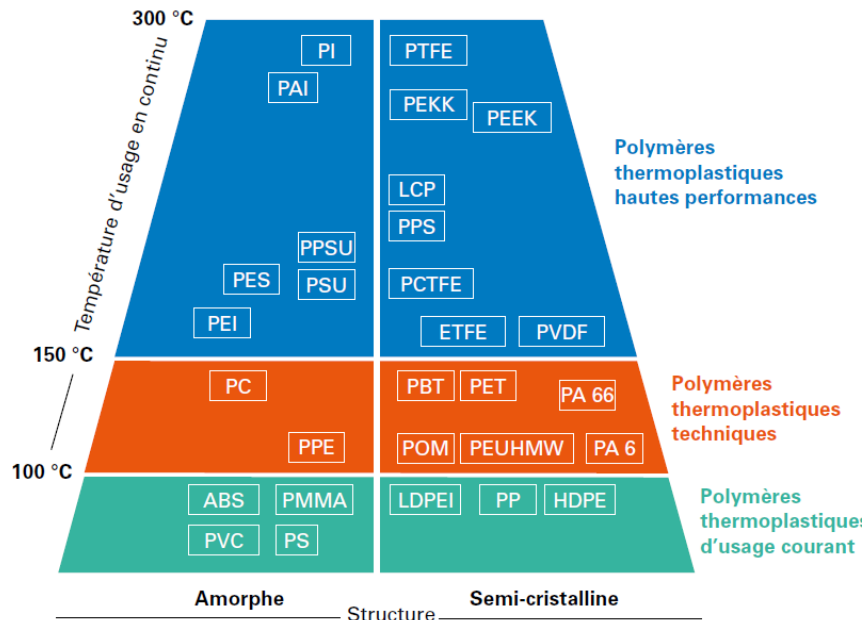


Figure 1 : Schéma des différentes familles de polymères selon leur température d'usage (12)

Dans l'industrie on distingue 3 catégories de polymères selon leur température de fusion : jusqu'à 100°C on parle de polymère standard ou d'usage courant (grande majorité des polymères utilisés en terme de volume) ; à 150°C de polymères techniques et enfin à 300°C de polymères hautes performances. Ce sont des polymères à hautes propriétés physiques (12).

Ils regroupent les familles :

- Polyimides : PI, PAI, PEI
- Fluoro polymères : PTFE, PCTFE, ETFE, PVDF
- Polyaryléthercétones : PEEK, PEKK
- Polymères à cristaux liquides : LCP
- Polysulfones : PPSU, PSU, PES, PPS

Ces polymères sont résistants à des températures élevées. Ils possèdent une température de transition vitreuse T_g haute, ce qui permet leur emploi dans des applications très spécifiques. Cependant malgré leur résistance thermique et chimique ainsi que leurs propriétés mécaniques élevées, leurs quantités de productions restent limitées et leurs prix élevés (2,12).

1.3 Polymères hautes performances et odontologie

En odontologie les principaux polymères hautes performances commercialisés sont de la famille des polyaryléthercétones (PAEKs), en implantologie avec le PEEK et en prothèse avec le PEEK et le PEKK. La nomination PAEKs concernera donc indistinctement le PEEK et le PEKK.

Dans une moindre proportion d'autres polymères sont utilisés dans notre discipline :

- Les poly imides dans la fabrication de tenons canaux (13).
- Les fluoro polymères dans la composition de vernis pour le traitement des hypersensibilités dentinaires (14,15).
- Les cristaux liquides (LCP) pour la fabrication de résines composites avec un faible retrait de polymérisation (16).
- Les poly sulfones fabriqués par Solvay SA (Paris, France) pour la fabrication de gouttières contre le bruxisme commercialisé par Grind Guard technologies LLC (Clarkston, USA). Ils sont également employés pour la fabrication de capuchons de cicatrisation pour les piliers snappy fabriqués par la société Nobel Biocare (Kloten, Suisse) (17).

2. Les PAEKs

2.1 Définitions

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liant, des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules.

Le nombre de monomères constitutifs d'une chaîne polymère est appelé degré de polymérisation (DP). Il est directement proportionnel à la masse molaire moyenne (M_w) du polymère et à la masse molaire moyenne des unités constitutives (m_w), (motifs monomères).

Ainsi la formule du degré de polymérisation peut s'écrire : $DP = \frac{M}{m}$

La masse molaire est un élément important qui va conditionner un certain nombre de propriétés, telles que la rigidité ou la température de fusion (8,18).

Il n'est pas possible de définir avec précision le passage de l'état simple à l'état macromoléculaire ; en effet, selon la propriété considérée, l'état macromoléculaire exerce son effet pour une masse molaire plus ou moins élevée (9).

La plupart des propriétés des polymères sont étroitement liées à leur cohésion. Celle-ci dépend de l'intensité des interactions moléculaires qui se développent entre groupements moléculaires (9).

Il faut distinguer les liaisons fortes intramoléculaires (ionique, covalente et métallique) et les liaisons faibles inter chaînes (interactions de van der Waals, liaison hydrogène). Les liaisons intra chaînes sont d'un à deux ordres de grandeurs supérieures aux liaisons inter chaînes.

Il en résulte qu'une élévation de la température ou l'application de contraintes mécaniques élevées pourra entraîner la destruction des liaisons faibles tandis que les liaisons fortes seront conservées (8).

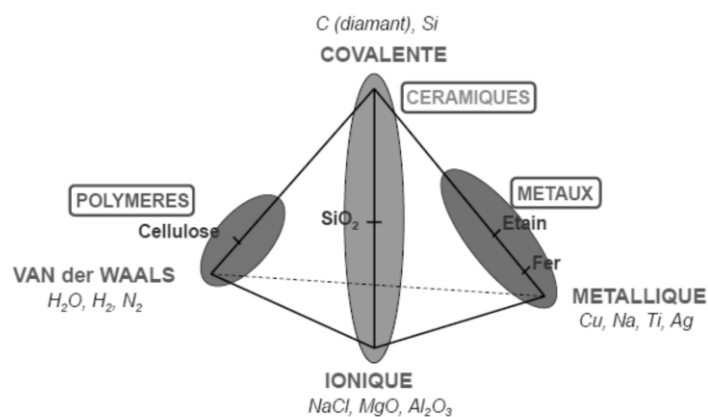


Figure 2 : Représentation des matériaux par type de liaison (19)

Les polymères sont principalement constitués d'interactions de Van der Waals et de liaisons covalentes (figure 2).

Un polymère est défini par la structure chimique de son unité de répétition (motif). La chaîne est figurée par l'unité monomère mis entre parenthèse et affectée d'un indice n , lequel correspond au degré de polymérisation. Cette représentation revient à négliger les extrémités des chaînes, obligatoirement différentes, ainsi que d'éventuelles imperfections de la structure moléculaire des enchainements (9).

Les PAEKS sont des copolymères composés d'enchainements d'éthers aromatiques (E) et/ou cétones aromatiques (K) (figure 3). Le PEEK est le polymère le plus couramment utilisé.



Figure 3 : Éther aromatique (E) et Cétone aromatique (K) composants l'unité monomère des PAEKs (1)

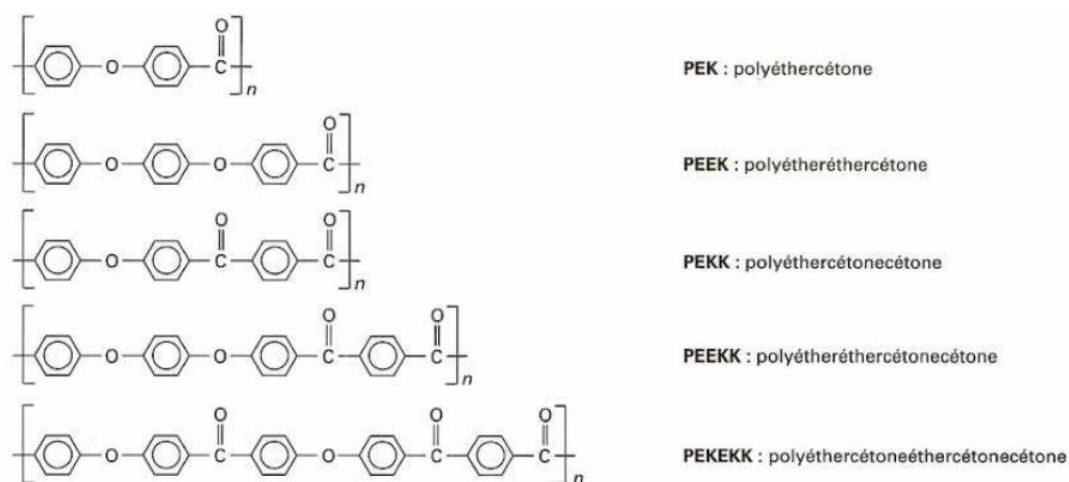


Figure 4 : Représentation topologique des différents PAEKs (1)

C'est cette structure moléculaire particulière avec un squelette d'enchainements de cycles aromatiques reliés par des groupes fonctionnels éthers et cétones qui permet aux PAEKs d'afficher des propriétés chimiques et physiques stables. Ils sont résistants à l'humidité et aux substances chimiques excepté l'acide sulfurique concentré. Ils sont également stables même à hautes températures (4).

Les propriétés des différents PAEKs dépendent de leur structure moléculaire et de leur taux de cristallinité. La structure moléculaire influe sur les propriétés thermiques, ainsi que sur la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f) qui dépendent du rapport en nombre de motifs éther/cétone (*figure 5*). Plus le nombre de motifs cétone est élevé dans la chaîne moléculaire, plus les températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) sont élevées (1).

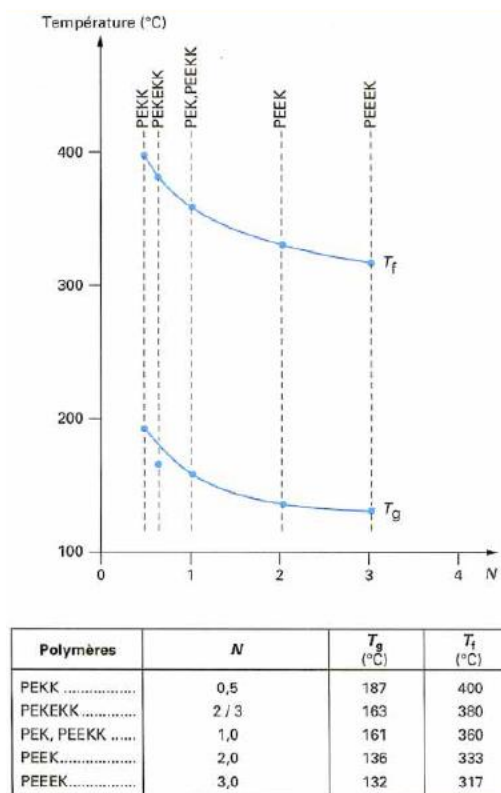


Figure 5 : Influence du rapport N des nombres de motifs éther/cétone sur les températures de transitions vitreuses et températures de fusions des différents PAEKs (1)

2.2 Synthèse

Il existe deux voies pour mener à la synthèse des PAEKs. Ce sont des polymérisations par polycondensation, c'est-à-dire qu'elles libèrent un sous-produit de réaction.

La première est la substitution électrophile. La synthèse est obtenue en liant les motifs par la formation de liaisons cétones en présence d'un solvant et d'un catalyseur, dans l'exemple ci-dessous (figure 6), il s'agit du fluorure d'hydrogène (HF).

Cette méthode est utilisée pour former les polymères qui possèdent davantage de cétones que d'éther (PEK, PEKK, PEKEKK, etc ..) (3).

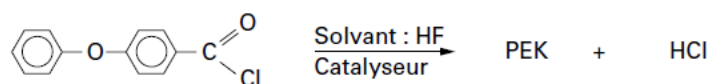


Figure 6 : Exemple de substitution électrophile menant à la synthèse du PEK (3)

La deuxième voie qui permet notamment l'obtention du PEEK est la substitution nucléophile. On relie cette fois-ci les cétones aromatiques en formant des liaisons éther toujours en présence de solvant, généralement des bisphénols, dans le cas ci-dessous (figure 7), le diphenylsulfone ou DPS.

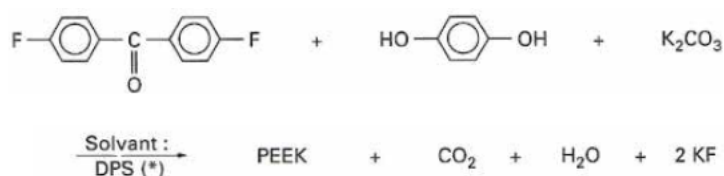


Figure 7 : Exemple de synthèse du PEEK (1)

Une fois la synthèse obtenue, les PAEKs sont de couleur grise lorsqu'ils sont suffisamment cristallins. Sinon ils sont plutôt de couleur brune, si la phase amorphe domine. A l'état vitreux, le PEEK pur est disponible sous forme de poudre ou de granules.

Les PAEKs sont ensuite mis en forme selon les procédés industriels habituellement employés pour travailler les polymères : moulage par injection, compression ou bien encore extrusion.

2.3 Ordre moléculaire (4,7,8,20)

Il existe deux ordres moléculaires qui peuvent exister ou co exister dans un polymère.

Le premier ordre moléculaire est la phase amorphe. L'organisation des chaines moléculaires est désordonnée. Dans cette phase l'arrangement régulier des chaînes n'est pas possible. La phase amorphe est, en théorie, équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance.

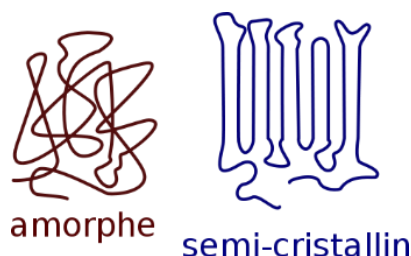


Figure 8 : Représentation des chaines moléculaires en phase amorphe et en phase semi cristalline

Dans la phase cristalline, les molécules peuvent s'ordonner facilement, se rapprocher et établir des liaisons assez fortes. Cette cohésion entre les chaînes entraîne l'existence de zones du solide où l'organisation rappelle celle des cristaux. Cette cohésion n'est jamais complète, il n'existe pas de polymère cristallin, on parle donc toujours de polymères semi cristallins. A titre d'exemple, on estime qu'il existe au mieux 35% de phase cristalline dans la matrice amorphe du PEEK (4).

Lorsque la température augmente, ce sont ces liaisons inter chaines qui sont détruites. La phase cristalline devient amorphe, il n'y a plus d'organisation. Le polymère est alors dans sa phase visqueuse.

Inversement, lorsque le polymère amorphe visqueux refroidit, il peut se former des structures cristallines, ce phénomène dépend de la vitesse de refroidissement. Plus celle-ci est lente, plus la formation de zones cristallines sera importante (*figure 9*).

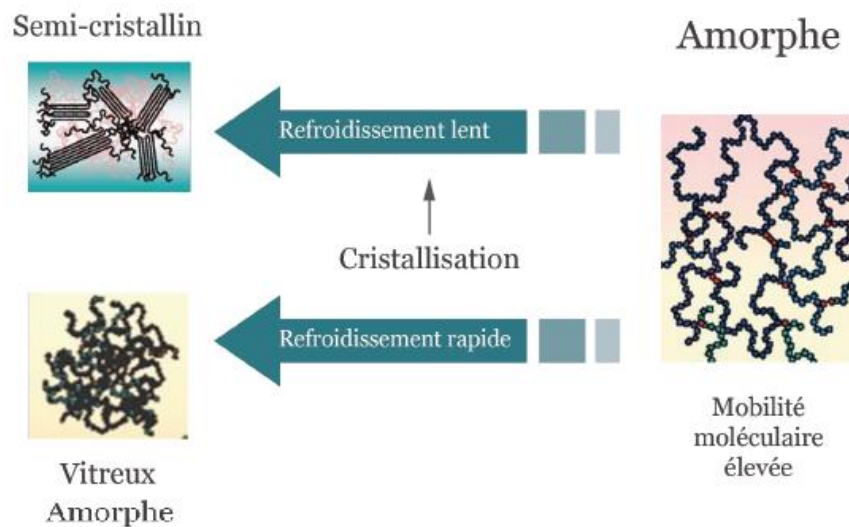


Figure 9 : Cristallisation des polymères thermoplastiques

Les propriétés du polymère dépendent de la proportion de la phase cristalline. Celle-ci est extrêmement variable et dépend du processus de fabrication. Il existe donc différentes méthodes pour la quantifier.

Cette phase ordonnée est responsable d'une propriété caractéristique : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis.

Ainsi la teneur en cristaux peut être quantifiée par diffraction aux rayons X mais également par microscopie électronique à balayage (SEM), microscopie électronique en transmission (TEM), analyse gravimétrique (densité), spectroscopie infrarouge (4).

2.4 Propriétés thermo mécaniques (7,11)

Les PAEKs sont des polymères thermoplastiques.

Les unités monomères sont liées par liaisons covalentes. La stabilité entre chaînes moléculaires elle, est assurée par des liaisons secondaires (pont Hydrogène ou liaison de Van der Waals).

Ainsi, lorsque la température augmente, l'agitation moléculaire provoquée rompt ces liaisons. Le polymère devient dans un premier temps malléable, ductile puis si la température augmente encore, s'écroule sous son propre poids. Il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

Lorsqu'il refroidit, il se rigidifie en conservant ainsi la forme obtenue. C'est un processus en théorie réversible.

La température de transition vitreuse T_g caractérise le changement d'état de la phase amorphe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. Par ailleurs, lorsqu'une très faible contrainte suffit pour déformer le matériau, on admet une température de fluidification T_f , passant ainsi de l'état caoutchouteux à l'état visqueux.

La température de fusion caractérise la phase cristalline, avec un passage progressif de l'état semi cristallin caoutchouteux à un état amorphe visqueux.

La température de désintégration T_d , correspond à la température à partir de laquelle les liaisons covalentes sont détruites de manière irréversible.

Les propriétés mécaniques des PAEKs sont dépendantes de ces changements d'états.

A température ambiante les PAEKs sont en phase vitreuse.

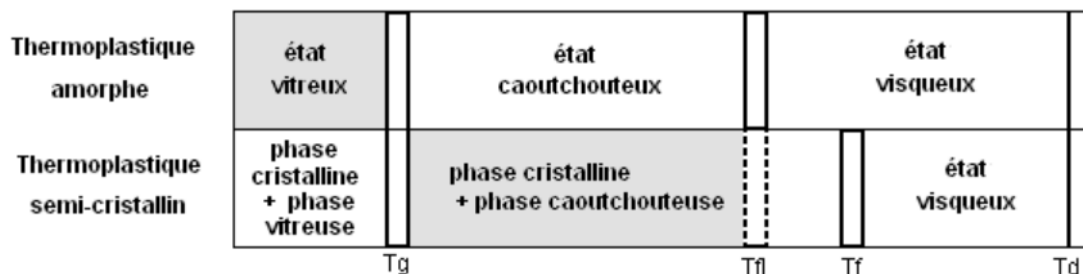


Figure 10 : Diagramme des différents états du polymère

3. Caractéristiques des PAEKs

En industrie ou en orthopédie, les PAEKs sont parfois renforcés avec des fibres de verre (FV) ou des fibres de carbone (FC) (4). Celles-ci permettent de modifier les propriétés mécaniques et de les ajuster pour par exemple obtenir le module de Young désiré. Cependant, les produits commercialisés en odontologie n'en comportent pas pour le moment. Ils sont produits à partir de PAEK soit pur, soit mélangé avec des particules de titane ou de céramique.

Ceux-ci seront comparés aux principaux matériaux employés dans la fabrication d'éléments prothétiques et implantaires.

Les données des PAEKs figurant dans les tableaux ci-dessous sont issues de données industrielles. Les propriétés des PAEKs commercialisés et utilisés en laboratoire de prothèse possèdent des compositions propres à chaque fabricant. Par conséquent les propriétés s'en retrouvent modifiées. Les données présentées donnent donc une fourchette indicative des propriétés générales des polyaryléthercétone.

3.1 Propriétés physiques

3.1.1 Densité et masse volumique

La densité des polyaryléthercétone oscille entre 1,30 et 1,32. A titre indicatif, celle-ci est bien inférieure aux alliages couramment utilisés en prothèse fixée ou amovible (exemple : 4,5 pour le titane).

3.1.2 Absorption d'eau

Les objets en PAEK absorbent une certaine quantité d'eau au contact de l'air ou de l'eau. Cette absorption dépend de l'humidité relative (HR) de l'air ambiant, de la température, de l'épaisseur de l'objet et de la durée d'exposition.

Ces polymères se distinguent par leur bonne résistance à l'hydrolyse, même dans de l'eau très chaude et l'on ne constate aucune modification de la résistance à la rupture et de l'allongement en traction après un séjour de 5 000 h dans de la vapeur d'eau à 140 °C. Cela signifie en outre que les produits à base de PAEK peuvent être stérilisés en autoclave (20).

Bien que le PEEK ne soit pas concerné par l'hydrolyse, des interrogations ont été émises au sujet d'une potentielle vulnérabilité de l'interface entre le PEEK et ses renforts, tel que les fibres de carbones.

Par conséquent, les tests concernant les propriétés mécaniques doivent impérativement tenir compte d'une exposition aux fluides (4).

Propriétés physiques	Unité	PAEK	PAEK FV30	PAEK FC30	TITANE	Co- Cr	ZIRCON	PMMA
Densité	-	1,30 - 1,32	1,49 - 1,54	1,42 - 1,45	4,5	8,5	6	1,18
Absorption d'eau	%	0,1 - 0,25	0,06 - 0,12	0,06 – 0,12	-	-	-	-

Tableau 1 : Propriétés physiques des PAEKs (1,21,22)

3.1.3 Radiations (4)

La résistance aux radiations des PAEKs a été largement étudiée du fait de ses applications dans l'industrie aéronautique. En raison de sa structure aromatique, le PEEK notamment, affiche une résistance remarquable aux rayons gamma et aux faisceaux d'électrons. De plus, même si les radicaux libres sont générés au cours de l'irradiation de PEEK, ils se décomposent rapidement, probablement en raison de réactions de recombinaison rendues possibles par la mobilité des électrons le long de la chaîne moléculaire.

Des cycles de stérilisation répétés aux rayons gamma, avec 4 doses de 25 à 40 kGy ont confirmé qu'il n'y avait pas de changements significatifs dans les propriétés mécaniques du PEEK et du PEEK renforcés par fibre de carbone.

3.2 Propriétés thermiques (1,4,7,11,23)

3.2.1 Température de transition vitreuse T_g

Au-dessus de cette température de transition vitreuse T_g , la partie amorphe du polymère semi cristallin, soumis à une certaine contrainte ou température, se comporte comme un liquide : il s'écoule. En dessous de T_g le matériau a un comportement de solide. L'intervalle de transition vitreuse des PAEKs est situé entre 132 et 187°C.

3.2.2 Température de fusion T_f

Cette plage de température concerne la phase cristalline des polymères thermoplastiques semi cristallins. Au-delà de T_f la phase cristalline n'existe plus, il ne reste que la phase amorphe. La température T_f est comprise entre 317 et 400 °C. Les PAEKs sont donc des matériaux très thermo stables. La plage de température à laquelle a lieu la dégradation thermique du PEEK et du PEEK-CFR est supérieure à 400°C. Il n'y a donc aucun risque de dégradation thermique pour une application clinique à 37°C.

3.2.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique caractérise l'aptitude d'un matériau à permettre le transfert thermique par conduction. Elle se note et s'exprime en $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Cette conductivité est de $0,22 W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les PAEKs, ce qui est très proche de celle des tissus durs (émail : 0,93, dentine 0,64).

3.2.4 Coefficient de dilatation thermique

La dilatation thermique est l'expansion à pression constante du volume d'un corps, occasionné par son réchauffement.

Il équivaut à 4.1 pour les PAEKs, il est légèrement supérieur à ceux de la dentine et de l'émail mais reste dans le même ordre de grandeur (respectivement 0,84 et 1,12).

Propriétés thermiques	Unité	PAEK	PAEK FV30	PAEK FC30	TITANE	Co - Cr	PMMA	DENTINE	EMAIL
Température de transition Vitreuse Tg	°C	132- 187	132- 187	132- 187	-	-	-	-	-
Température de fusion Tf	°C	317 - 400	317 - 400	317 - 400	-	-	130 - 140	-	-
Conductivité thermique	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0,22	0,42	0,43	21,9	250	0,17- 0,19	0,64	0,93
Coefficient de dilatation Thermique	10 ⁻⁵ °C	4.1	2	2	0,8 – 0,9	1,3 – 1,5	0,7 - 0,77	0,84	1,12

Tableau 2 : Propriétés thermiques des PAEKs (1,24)

3.3 Propriétés mécaniques

3.3.1 Résistance à la traction

La résistance à la rupture en traction correspond à l'aptitude globale du matériau à absorber de l'énergie avant sa fracture, elle évoque la tenacité. Les PAEKs sans renfort sont caractérisés par une résistance à la rupture de 71 à 105 MPa ce qui est bien moindre que les alliages titane et cobalt chrome (respectivement 980 et 520 à 825 MPa). On peut néanmoins dire que les PAEKs sont des matériaux tenaces.

3.3.2 Allongement à la rupture

L'allongement à la rupture traduit la ductilité, soit l'aptitude du matériau à la déformation plastique (capacité du matériau à pouvoir être étiré sans se rompre). L'allongement à la rupture est de l'ordre de 30% pour les PAEKs simples.

3.3.3 Module d'élasticité (module de Young)

Le module d'élasticité traduit la rigidité du matériau. Pour les PAEKs il est de 3,8 – 4 GPa. Avec renfort de fibres de verres à 30% on obtient un module de 9 à 13 GPa et 13 à 24 GPa si les renforts sont en fibres de carbone, ce qui reste bien inférieur aux alliages dentaires.

Le module d'élasticité avoisine donc celui de l'os (3 – 4 GPa) et de la dentine (18,5 GPa), l'émail possédant un module de Young de 82,5 GPa.

3.3.4 Résistance à la compression

Des études se sont intéressées à la résistance en compression de bridges 3 éléments. Les résultats obtenus pour les éléments en PEEK (BioHPP), selon leur mode de fabrication, allaient de 1,738 à 2,354 N, soit plus que ceux fabriqués en disilicate de lithium (950 N) ou zircon (981 – 1331 N). Les résultats les plus faibles ont quant à eux été obtenus avec les résines composites ou PMMA (268 – 467 N) (25–27).

Propriétés mécaniques	Unité	PAEK	PAEK FV30	PAEK FC30	TITANE	ZIRCON	OS	Co-Cr
Résistance à la rupture en traction	MPa	71 – 105	157 – 190	208 – 230	980	-	-	520 – 825
Allongement à la rupture	%	30 – 150	2- 3	1 - 4	14	-	-	1,5 – 15
Module d'élasticité (module de young)	GPa	3,8 – 4	9 – 13	13 – 24	88 – 110	210	3- 4	145 – 228

Tableau 3 : Propriétés mécaniques des PAEKs (1,28,29)

3.4 Propriétés biologiques

Dans le sujet que nous traitons, les PAEKs ont vocation à être employés comme dispositifs implantaires ou éléments de prothèses dentaires. Ceux-ci sont respectivement des Dispositifs Médicaux Implantables et Dispositifs Médicaux Sur Mesure, ils doivent répondre à un certain nombre de norme ISO. Les normes ISO concernant l'évaluation biologique du dispositif médical sont les normes 10-993. Elles s'assurent que le produit ne provoque ni génotoxicité, ni cytotoxicité, ni sensibilisation.

3.4.1 Biocompatibilité

La biocompatibilité du PEEK a commencé à être étudiée vers la fin des années 1980 avec la recherche d'applications médicales notamment en chirurgie orthopédique avec les prothèses de hanches (30). Celle-ci a depuis été démontrée par un certain nombre d'étude (31–37). Les PEEK et PEKK commercialisés tel que le PEEK Optima® et le Pekkton® (OXPEKK®) ont donc obtenu avec succès les normes ISO 10-993 (4,38).

Pendant longtemps la biocompatibilité a été synonyme d'inertie, c'est-à-dire l'absence de réponse de l'hôte et de dégradation par l'hôte.

Désormais, la biocompatibilité est la capacité d'un biomatériau à remplir une fonction spécifique avec une réponse appropriée de l'hôte (20).

La biocompatibilité d'un matériau s'applique donc à une utilisation donnée, ici, comme dispositif implantaire ou comme prothèse dentaire remplaçant tout ou partie de l'organe dentaire.

3.4.2 Bioactivité

Le PEEK fait partie des matériaux bio inertes, du fait de très faibles interactions avec les tissus environnants. La bio activité consiste en une interaction entre le tissu hôte et le matériau implanté, capable d'induire la différenciation tissulaire ou la stimulation de la cicatrisation (4).

3.5 Autres propriétés

3.5.1 Propriété radiologique

Le PEEK n'est pas radio opaque ce qui peut présenter un inconvénient lors de l'interprétation d'un cliché radiologique. Cependant certains fabricants rajoutent dans la composition de certaines gammes de PEEK (Vestakeep® – Evonik®, Essen, Allemagne) des additifs radio opaques qui permettent une visibilité lors des clichés radiographiques. Qui plus est, cela présente également l'avantage de ne pas produire de « rayonnements » comme les objets métalliques lors de cone beam et orthopantomogramme (39).

3.5.2 Propriété électrique

Les PAEKs ne sont pas conducteurs. Ils ne souffrent pas du phénomène d'électro galvanisation ou de corrosion comme la plupart des alliages. Ce sont de bons isolants électriques (1).

3.5.3 Neutralité au goût

Les différents fabricants annoncent une neutralité au goût de leurs produits. Cependant, aucune étude scientifique n'a été réalisée jusqu'à présent (39,40).

3.5.4 Esthétique

Le PEEK a naturellement une teinte blanche grise. Lorsqu'il est utilisé comme armature il n'y a donc pas besoin d'un matériau opaque pour masquer sa teinte. De plus il est tout à fait possible d'y ajouter par collage une couche cosmétique en surface pour obtenir l'esthétique désirée. Certains fabricants ont développé des gammes de résines composites et d'adhésifs spécialement prévu à cet effet (40). Certaines sociétés comme Evonik (Essen, Allemagne), produisent différents coloris de PEEK (39).

Alors que l'utilisation des PAEKs dans la réalisation de prothèse amovible est indiquée par les fabricants, il apparait que les PEEKs subissent moins les colorations dues aux aliments tels que le vin et le curry notamment, comparativement aux résines PMMA et composites. Une prophylaxie par brossage de la prothèse est néanmoins recommandée (41).

II. Les PAEKs au laboratoire de prothèse

1. Présentation des différents procédés de fabrication

Les méthodes de mise en forme du PEEK et du PEKK au laboratoire de prothèse sont communes aux autres matériaux habituellement employés tels que la céramique et les alliages. On distinguera 2 méthodes pour obtenir le produit fini, à savoir : la méthode traditionnelle passant par une maquette de fonderie en cire ou résine ; et l'usinage faisant appel à la conception d'une maquette 3D par ordinateur, qui est suivie de la fabrication par soustraction par machine à partir d'un bloc de matière première dans un deuxième temps (CFAO).

Le schéma ci-dessous résume les différents processus de fabrication du PEKK et du PEEK.

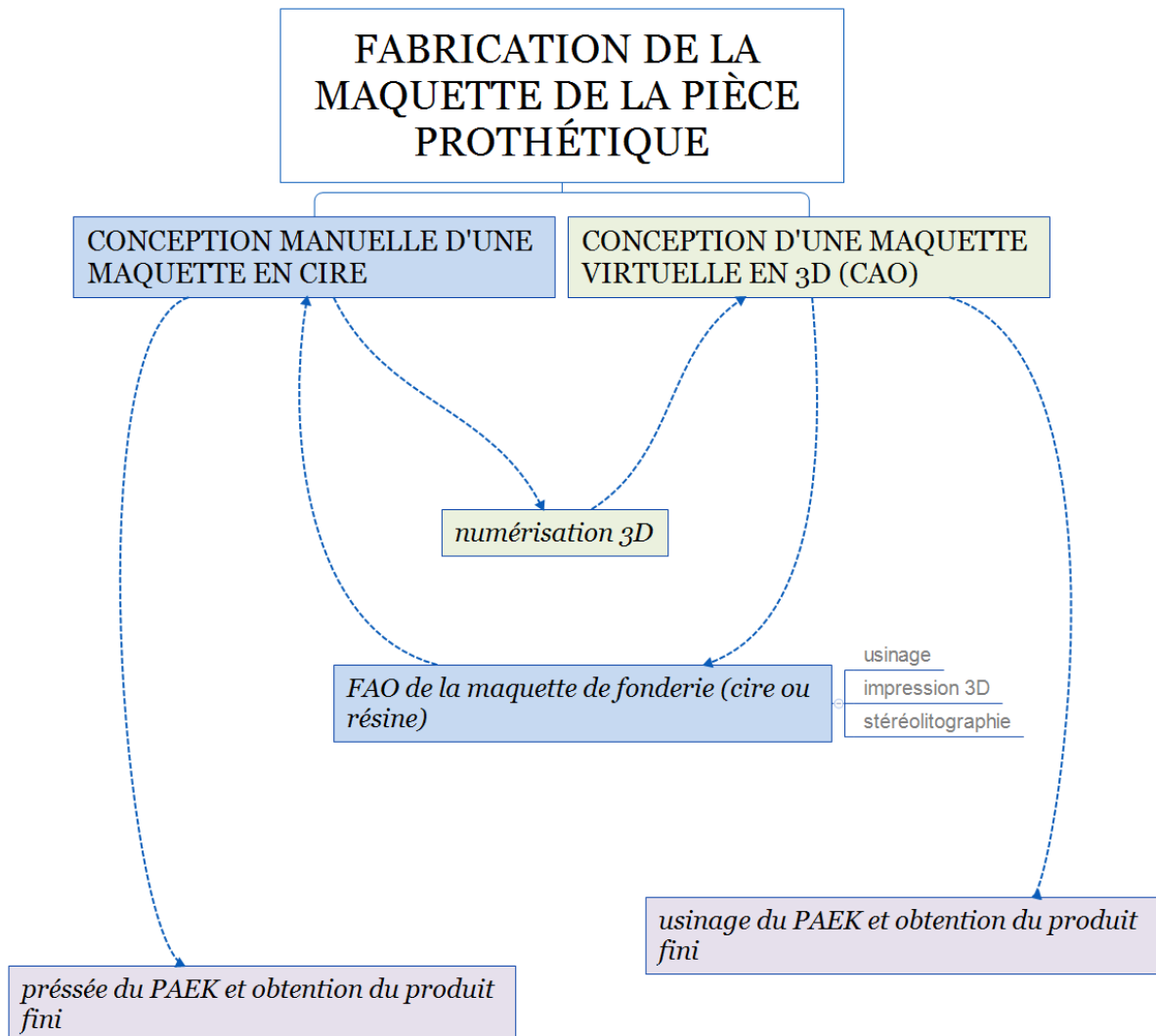


Figure 11 : Différentes étapes possibles de procédés de fabrication de la pièce prothétique

1.1 Méthode de pressée par cire perdue « traditionnelle »

1.1.1 Fabrication de la maquette en cire

La méthode de pressée par cire perdue implique le passage par une maquette en cire ou résine calcinable. Celle-ci est traditionnellement fabriquée en cire et à la main par le prothésiste.

Cependant des procédés innovants sont apparus ces dernières années, issus de l'industrie. L'arrivée de la CFAO au laboratoire de prothèse a permis entre autre la conception virtuelle puis la fabrication de maquettes de fonderie, en cire ou en résine calcinables (42).

Après conception de la maquette 3D par logiciel de CAO (Conception Assistée par Ordinateur), trois procédés de FAO (Fabrication Assistée par Ordinateur) s'offrent au prothésiste (43) :

- L'usinage de la maquette de fonderie en cire ou en résine calcinable. Cette méthode est dite « soustractive ». Elle fait appel à une usineuse qui va venir fraiser un disque de matière première. Cependant, ce procédé, appliqué aux maquettes de fonderie n'est pas adapté aux formes complexes comme celle des châssis de prothèse amovible partielle.
- « Le prototypage rapide », qui est une fabrication dite « additive », qui consiste à mettre en forme un objet par ajout de matière (par empilement de couches successives). Son principal avantage est qu'elle permet de produire simultanément des pièces de morphologies différentes et de formes complexes. Deux procédés sont possibles pour la fabrication de maquettes de fonderie.
 - Les imprimantes 3D :
Il s'agit d'un modelage par **dépôt sélectif** en jets multiples d'une cire durcie par chauffe ou d'une résine photosensible liquide durcie par polymérisation UV
 - La stéréolithographie :
Il s'agit d'un modelage par **polymérisation UV sélective** d'un mélange cire ou résine liquide photosensible contenue dans une cuve.

Techniques de fabrication	Usinage			Fabrication additive	
APPLICATIONS	3 axes	4 axes	5 axes	Imp. 3D	Stéréo.
Couronnes, chapes, bridges	XX	XX	XX	XXX	XXX
Inlay / Onlay	XX	XX	XX	XX	XX
Implantologie (moignons, piliers ..)		XX	XX	X	X
Barres sur implants		X	X	X	X
Chassis métalliques				XXX	XXX

X = peu adapté XX = adapté XXX = bien adapté

Tableau 4 : Comparaison des différents modes de fabrication de maquettes en cire en fonction de la pièce prothétique (43)

1.1.2 Pressée du PEEK

La situation de départ est une maquette en cire qui aura été créée manuellement par le prothésiste ou bien par CFAO. La maquette en cire est introduite dans un cylindre remplie d'un liquide de revêtement. Un préchauffage est effectué afin de permettre à la cire de fondre puis, lorsque la température descend et devient équivalente à la température de fusion du PAEK, celui-ci est introduit, dans le cas présent sous forme de granules ou de pellets.

Ensuite vient le pressage sous vide. Après refroidissement, il peut ensuite être démoulé de façon conventionnelle (40).



Figure 12 : Le système de presse « 2 press » développé par le laboratoire Bredent et un tube de granulés de PEEK (BioHPP, Bredent, Senden, Allemagne) (40)

L'avantage de ce procédé est qu'il est commun aux techniques de coulées des alliages traditionnels par méthode de cire perdue et n'impose pas la maîtrise de la CFAO.

1.2 Fabrication par CFAO

Dans les laboratoires de prothèses, la CFAO s'impose de plus en plus, remplaçant le travail manuel des prothésistes. De ce fait, les chaînes de fabrications évoluent, ainsi que les matériaux.

C'est dans ce contexte que l'apparition de nouveaux matériaux comme le PEEK et le PEKK prend tout son sens. En effet, l'alliage cobalt chrome, largement répandu en prothèse fixe et amovible, est peu adapté aux chaînes de CFAO. Son usinage est long et requiert des machines robustes. Concernant, la micro fusion, technique additive de fabrication des pièces

prothétiques, sa maîtrise et l'investissement financier qu'elle nécessite freine son développement (42).

Cependant, l'usinage de certains éléments tels que les châssis en PAEKs présente aussi certains inconvénients pour les prothésistes : un temps d'usinage relativement long si l'on compare à la prothèse fixée ainsi qu'une perte de matière non négligeable en raison de la forme des pièces qui rend la juxtaposition des éléments prothétiques sur le même disque difficile.

L'apparition du PEEK et PEKK s'inscrit donc dans une tentative de recherche de nouveaux matériaux facilement intégrables, financièrement et techniquement dans la chaîne de fabrication, numérique ou non, du laboratoire.

1.2.1 Elaboration de la maquette 3D

Il existe 2 possibilités :

- Soit par numérisation de la maquette en cire réalisée manuellement par le prothésiste.
- Soit par conception directe par ordinateur via un logiciel de CAO.

1.2.2 Usinage par FAO

A ce jour, l'usinage est le seul procédé de FAO permettant la production directe de pièces prothétiques en PAEKs.

Le PEEK se présente sous forme d'une galette qui vient se placer dans un centre d'usinage, de préférence 5 axes, selon les recommandations des fabricants. L'intérêt des disques est que les machines sont polyvalentes et peuvent servir à usiner d'autres matériaux.



Figure 13 : Plusieurs disques de BioHPP® de différentes teintes, commercialisés par Bredent (44).

Les PAEKs peuvent donc être utilisés en alternative au PMMA lors de fabrication par CFAO, du fait de leurs propriétés supérieures. Il semblerait également que le procédé de fabrication influe sur les performances des matériaux. Sur des bridges 3 éléments en PEEK, Stawarczyk *et al.* ont ainsi obtenu des résistances à la fracture supérieures quand ceux-ci étaient usinés, comparativement aux pièces prothétiques issues de processus de pressée (25).

2. Finition des PAEKs au laboratoire

2.1 Le polissage

Au laboratoire, les PAEKs sont la plupart du temps destinés à être utilisés en infrastructure et doivent donc être collés au matériau les recouvrant. Dans le cas où ils seraient utilisés bruts comme prothèse fixe temporaire ou bien comme châssis de prothèse amovible ils doivent être simplement polis. Nous allons détailler dans cette partie les différents protocoles concernant le polissage des PAEKs disponibles dans la littérature et/ou préconisés par les fabricants.

On sait l'importance de l'état de surface de la restauration dans la formation de la plaque dentaire, qui aboutit avec le temps à la formation d'une lésion carieuse sur les bords de la dent ou des dents adjacentes. Des études ont montré que la rugosité et l'énergie libre de surface avaient une influence sur la formation de la plaque supra gingivale et que le matériau de restauration en lui-même était le lieu privilégié de cette adhésion bactérienne. Il se pourrait que la rugosité permette et encourage la formation et croissance du biofilm pendant que l'énergie de surface permet quant à elle une adhésion forte et dense de la plaque avec sélection bactérienne (45–47).

Pour éviter ce phénomène, différents protocoles de polissage du PEEK ont été testés. Le produit permettant d'obtenir les meilleurs résultats (rugosité la plus faible et énergie de surface la plus faible) est l'Opal L polishing paste (Renfert GmbH, Hilzingen, Allemagne) à 10 000 tours /min pendant 1 minute pour une réalisation au laboratoire (48). D'autres études sont nécessaires pour mieux apprécier la pertinence des résultats obtenus. Aucune corrélation entre l'énergie de surface et la rugosité n'a été obtenue. Ces 2 paramètres influant sur l'adhésion de la plaque dentaire au matériau, il n'est pas possible de classer les différents produits testés selon leur efficacité concernant l'adhésion de la plaque (les deux paramètres évoluant différemment).

Les mesures prophylactiques de nettoyages peuvent aussi affecter l'état de surface de la prothèse avec le temps. Heimer *et al.* se sont intéressés à l'impact des différents types de brosse à dents ainsi qu'aux divers protocoles de nettoyage au cabinet dentaire. Il en résulte que les brossages bi quotidiens effectués par les patients peuvent être réalisés par tout type de brosse à dent, en accord avec leur état buccodentaire (49).

Au cabinet dentaire, il convient d'éviter les nettoyages par système air flow.

De même, si le nettoyage d'une prothèse (amovible par exemple) est réalisé au laboratoire, l'air abrasion avec alumine qui augmente très nettement la rugosité et l'énergie de surface doit être abandonnée au profit de bains ultrasoniques par exemple (49).

2.2 Le collage

Les PAEKs au laboratoire de prothèse sont la plupart du temps utilisés en combinaison avec d'autres matériaux. L'exécution d'un protocole de collage adapté est alors un garant de la pérennité de la prothèse.

2.2.1 Préparation de l'état de surface

Différents fabricants recommandent d'augmenter la rugosité de la pièce prothétique en la préparant à la fraise diamantée, puis en procédant à un sablage à l'alumine 110µm à 2-3 bars (38,40). Ceci semble être confirmé par plusieurs études qui ont montré que l'augmentation de la surface de collage par air abrasion augmentait significativement les valeurs d'adhésion (50–54).

D'autres études ont par ailleurs obtenu des résultats satisfaisants avec un mordantage à l'acide sulfurique, mais son utilisation est limitée aux laboratoires (55,56).

2.2.2 Utilisation d'un système adhésif

Kern *et al.* ont été les premiers à mettre en évidence le potentiel des systèmes adhésifs contenant des groupements méthacrylate de méthyle (MMA). Différentes publications ont par la suite appuyé ces résultats, en associant des adhésifs avec groupements MMA et différentes résines destinées aux maquillages (50,54,57).

Keul *et al.* ont obtenu des forces d'adhésions oscillants entre 40,0 et 69,0 MPa après air abrasion (50µm à 0,2MPa) en associant adhésifs MMA (Visio.link®- Bredent, Senden, Allemagne et Signum PEEK bond®- Kulzer GmbH, Hanau, Allemagne) et composites de maquillage au laboratoire (Sinfony® - 3M ESPE, Maplewood, USA ; GC Gradia®, Tokyo, Japon et VITA VM LC®, bad sackingen, Allemagne) (51).

En tenant compte des limites de l'étude précédente, ces résultats sont encourageants si on les compare aux résultats d'adhésion obtenu par Kern *et al.* qui obtenaient après air abrasion (110µm à 0,28 bar) des valeurs situées entre 12,9 et 15MPa avec le Glaze and Bond® (DMG, Hambourg, Allemagne) contenant des particules de MMA et le Luxatemp Fuorescence® (DMG, Hambourg, Allemagne) résine pour prothèse conjointe provisoire (54).

Il en va de même si on compare ces résultats à ceux obtenus par différentes études portant sur l'adhésion des colles composites à différents matériaux tels que la zircone : 21,9 – 42,8 MPa (58) , les disilicates de lithium : 37,9 – 49,5 MPa (59) et alliages métalliques : 17 – 20 MPa (60).

La plupart de ces études ont testé les forces de résistance en traction après des cycles de variations thermiques avec parfois une immersion dans l'eau pendant 24h afin de simuler le milieu buccal. Malgré tout, cela nous apporte une somme d'informations limitée.

A ce jour, concernant les protocoles de collage, certaines recommandations émergent des recherches et notamment au sujet du sablage à l'alumine par air abrasion, du mordantage à l'acide sulfurique ainsi que l'utilisation d'adhésifs contenant des particules de méthacrylate de méthyle tel que le visio.link® (Bredent, Senden, Allemagne).

Exemple de recommandation pour un collage au laboratoire du Pekkton® de Cendres et Métaux (61) :

- Rendre la surface du Pekkton® rugueuse avec une meuleuse diamantée
- Nettoyage des surfaces à coller avec de l'alcool
- Sablage de la pièce en PEKK à l'alumine 110µm à 2 à 3 bar afin d'en augmenter la rugosité
- Nettoyage à l'air comprimé
- Application de l'adhésif Visio.link® sur la pièce en PEKK
- Photopolymérisation

La préparation de la pièce prothétique en PEKKton® est identique quel que soit le matériau auquel il est ensuite collé.

Les colles sans potentiels adhésifs tel que le Multilink® (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein) sont ensuite indiquées lors du collage sur les céramiques ou les alliages métalliques.

Les composites de recouvrement eux, se montent directement sur l'armature après application du Visio.link® et polymérisation. Notons que le collage de résines acryliques (contenant du PMMA), peut se faire avec un simple composite de laboratoire après que les dents en résine à coller aient été sablées puis recouvertes d'un adhésif type Visio.link®.

3. Etat des lieux des principaux produits commercialisés

3.1 PEEK Optima® - Juvora dental - Invibio medical solutions – Victrex (62)

Comme vu précédemment, les PEEKs ont été développés à la fin des années 1970 par la société Imperial Chemical Industries Limited.

La commercialisation débute sous la dénomination Victrex® PEEK. En 1993, la branche Victrex PEEK quitte ICI pour former Victrex plc.

Aujourd'hui, Invibio Biomaterial Solutions est la division biomédicale de Victrex qui comporte un département dentaire dénommé Juvora qui commercialise le PEEK-Optima®.

Le PEEK-Optima® se présente sous forme de disques à usiner. Il est composé uniquement de PEEK et ne comporte aucun additif.

Il est disponible uniquement sous la couleur naturelle du PEEK, à savoir gris blanc.

3.2 VESTAKEEP® - Evonik (39)

Evonik est un groupe Allemand, industriel de la chimie, issu en partie de la fusion avec Degussa. Le VESTAKEEP est composé de PEEK pur. Une gamme contenant du barium sulphate a été développée, dans le but de rendre le PEEK radio opaque avec l'avantage de ne produire aucun artefact.

Il est commercialisé sous plusieurs formes, granulés pour presse, lingots pour presse (pré pressés à partir de granulés) ou de disques prêts à l'usinage.

Le VESTAKEEP est disponible en différents coloris, ce qui est particulièrement intéressant dans les cas où celui-ci ne serait pas uniquement destiné à être utilisé en armature comme dans la fabrication de châssis de prothèse amovible ou bien en tant qu'unique matériau dans la fabrication de prothèses fixes provisoires.



Figure 14 : Les différents coloris de VESTAKEEP® disponibles (39)

3.3 BioHPP® - Bredent (40)

Le groupe Bredent introduit le PEEK sur le marché du dentaire pour la première fois en 2004 avec la gamme BioXs®. C'est en 2011 que le BioHPP® est commercialisé. Il est composé de PEEK renforcé avec 20% de charges en céramique de 0,3 à 0,5µm, ceci dans le but d'améliorer les propriétés de polissage du produit.

Le BioHPP® est disponible en granulés et pellets destinés à la pressée, ainsi qu'en disque usinable. Une seule couleur est disponible, la couleur naturelle grise blanche du PEEK.

Le laboratoire Bredent a par ailleurs développé une gamme de pilier implantaire hybride (base titane sans joint de collage) personnalisable : les piliers BioHpp elegance® et BioHpp elegance prefab® qui est la gamme usinable.

De même, Bredent possède une gamme complète pour le maquillage de ses produits en BioHPP (le primer visio.lign, l'adhésif combo.lign et les composites de restaurations crea.lign). Il est le seul parmi ses concurrents, à proposer une solution complète aux laboratoires de prothèse, qui va de la machine de pressée, jusqu'aux produits pour l'application d'une supra structure en composite cosmétique.

3.4 PEKKTON® ivory - Cendres et Métaux (38)

Le PEKKTON® ivory commercialisé par cendre et métaux est composé d'OXPEKK® (PEKK pur de grade implantaire, produit par le laboratoire Arkema) et de dioxyde de titane, dans le but d'améliorer sa teinte et ses propriétés mécaniques.

Le PEKKTON® ivory produit est de couleur blanc cassé. Il est conditionné sous forme de lingot de pressée ou de disque usinable.

Le tableau ci-dessous issu des différentes données des fabricants, présente les caractéristiques qui sont relativement proches des différents produits commercialisés.

Industriels	Marques	Teintes	Résistance traction	Résistance flexion	Module élasticité	Absorption	Solubilité
Bredent	BioHPP® (pressée) BreCAM.BioHPP® (CFAO)	B	–	180 MPa	4,6 GPa	6,5 µg/cm³	0,1 µg/cm³
Cendres+Métaux	Pekkton® (pressée) Pekkton® (CFAO)	I	115 MPa	200 MPa	5 GPa	8,7 µg/cm³	0,2 µg/cm³
Evonik	VESTAKEEP® PEEK (CFAO)	N B D G	110 MPa	175 MPa	4,8 GPa	0,4 %	–
Juvora	PEEK-OPTIMA™ (CFAO)	D	108 MPa	170 MPa	4,2 GPa	–	–

Tableau 5 : Tableau comparatif des différents produits commercialisés en odontologie (12)

III. Applications en prothèse

1. Prothèse amovible

1.1 Armature de prothèse adjointe partielle

Les prothèses amovibles partielles traditionnelles constituées d'une armature en cobalt – chrome jouissent d'un protocole de réalisation bien établi, et peu onéreux. En dépit de leurs résultats prédictibles, leur poids, le risque d'allergie, le goût métallique et leurs crochets très inesthétiques sont autant d'éléments parfois difficiles à accepter pour les patients.

De ce fait, certaines alternatives sont apparues telles que le nylon ou la résine Acétal.

Bien que la résine polyamide ou « nylon » remplisse convenablement les critères esthétiques et entraîne un faible effet scoliodontique du fait de son faible module d'élasticité, elle ne saurait être recommandée en tant qu'armature pour la fabrication de prothèses d'usages (63).



Figure 15 : Exemple de prothèse amovible partielle en résine polyamide (63)

La résine acétal ou polyoxyméthylène (POM) possède des propriétés mécaniques adéquates pour former une armature plus rigide que le nylon ainsi que des crochets rétentifs. Cependant, les crochets acétal manquent de translucidité et sont moins rétentifs que les crochets en alliage traditionnels (64,65).

Dans ce contexte, le PEEK apparait comme une alternative. En effet, son poids plus léger que les alliages cobalt chrome, son absence de goût en bouche, sa bonne résistance aux milieux humides, sa biocompatibilité et l'absence d'allergies en font un candidat idéal.

Le PEEK offre des propriétés mécaniques lui permettant d'être utilisé en tant que châssis et non simplement comme crochet. Cependant, les tracés et épaisseurs de châssis seront à adapter aux propriétés du matériau (42).

De plus son faible module d'élasticité (4 GPa) lui permet de moins solliciter les dents supports avec ses crochets. Tannous *et al.* ont montré *in vitro* que les crochets à base de PEEK étaient moins rétentifs que ceux en alliage cobalt – chrome. Cependant, ceux-ci ne subissent que très peu de déformation dans le temps et perdent donc très peu en rétention (66).

Par ailleurs la structure du PEEK lui permet une liaison chimique avec la résine acrylique (54).

De plus certains fabricants ont développé différentes gammes de couleurs permettant de s'adapter à la situation clinique, comme par exemple Evonik avec le VESTAKEEP®.



Figure 16 : Exemples d'utilisation de différentes teintes de PEEK (VESTAKEEP®) (39)

Parmi les indications proposées par les différents fabricants, figurent les armatures avec différents types d'attachements, comme par exemple des prothèses amovibles des couronnes télescopes (*figure 17*), attachements sur barres ou boules (*figure 18*) (38).



Figure 17 : Exemple de prothèse amovible complète s'intégrant sur des coiffes télescopes (38)

Un cas d'utilisation des PAEEKs en prothèse complète dento stabilisée a été rapporté. En effet, il est courant de renforcer les prothèses amovibles complètes avec une armature dans les cas où la faible dimension verticale ne permet pas un volume de résine acrylique suffisant pour en garantir la solidité. Pour cette indication, les alliages métalliques sont traditionnellement utilisés.

Cependant en cas d'allergie, les alliages nobles ou les alliages titanes leurs sont préférés. Leur utilisation au laboratoire pose des problèmes de coulée, d'usinabilité, de polissage et de coûts. De plus l'augmentation de l'adhésion de la plaque dentaire pose un problème, ainsi que les colorations gingivales et le goût métallique rapportés par les patients.

C'est pourquoi, Zoidis *et al.* (67) ont choisi d'utiliser le PEEK comme infrastructure d'une prothèse complète mandibulaire. L'armature en PEEK (BioHPP®, Bredent) vient se stabiliser par un système de coiffe de recouvrement supra-radulaire (coping) avec attachements boules réalisés en alliage précieux.

L'intrados de l'armature comporte une pièce rétentive en téflon (*figure 19*) en regard des attachements. Ensuite l'armature est classiquement recouverte de résine acrylique (67).

Les auteurs soulignent qu'il aurait pu être intéressant de réaliser des copings en PEEK, en émettant l'hypothèse d'une moindre perte de rétention, grâce à une usure de la pièce en téflon minorée par la souplesse du PEEK comparé aux alliages (67). Cependant, aucune étude ne relate l'emploi de coping en PEKK ou PEEK.

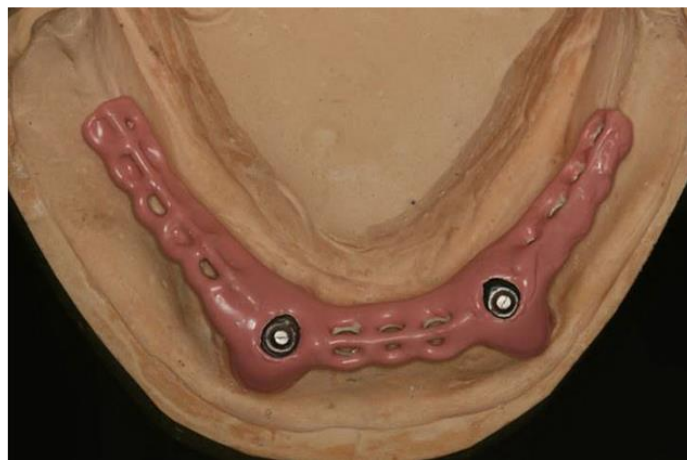


Figure 18 : Armature en PEEK (BioHPP®) avec teinte rose (67)



Figure 19 : Intrados de la prothèse amovible, où l'on distingue les deux attachements en téflon. (67)

1.2 Prothèse maxillo faciale

L'utilisation en prothèse maxillo faciale a été rapportée dans la littérature au travers d'un cas clinique (68).

Classiquement les prothèse maxillo faciales sont fabriquées en résine acrylique. Le volume des pertes de substance peut être conséquente. Dans ce cas, le poids de la prothèse peut alors poser problème, à fortiori en prothèse complète lorsqu'il y a peu de rétention.

Le design choisi pour la réalisation de la prothèse dans ce cas clinique correspond à la méthode de l'ampoule creuse. Elle consiste en la fabrication d'une partie prothétique antrale creuse en résine, qui est emportée dans une empreinte traditionnelle pour prothèse amovible. Cette empreinte a pour objectif la réalisation de la prothèse amovible et la liaison à la partie antrale par la réalisation d'un joint vélaire étanche, formant ainsi un seul bloc prothétique (figure 20).

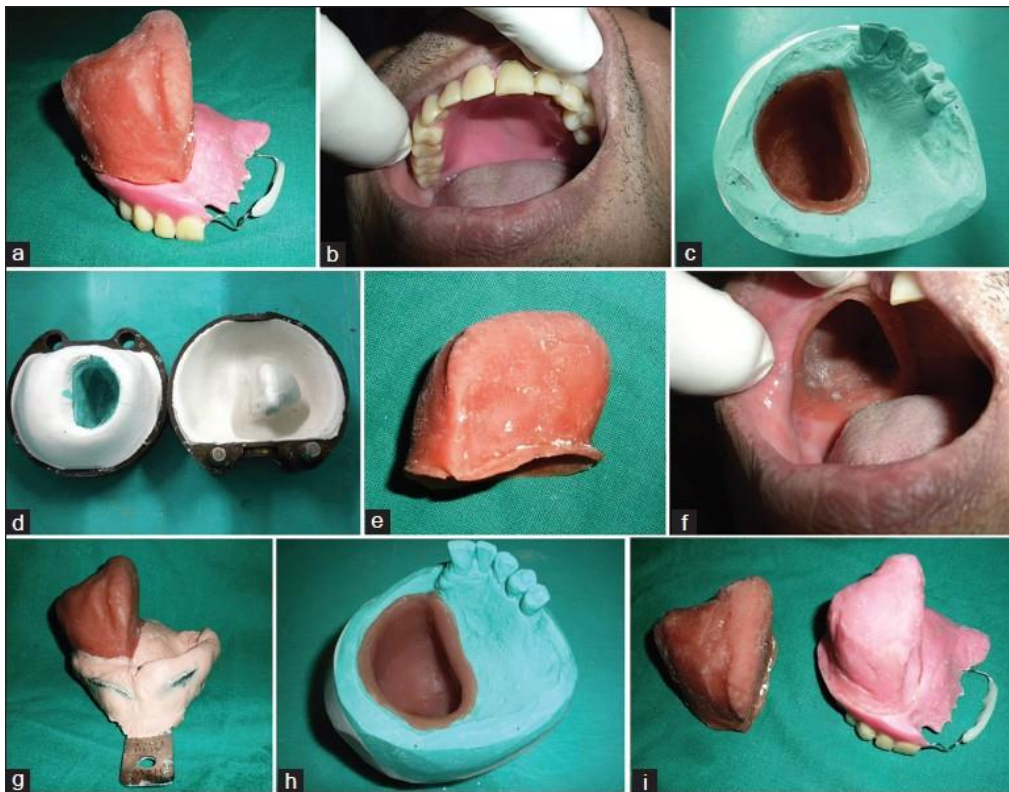


Figure 20 : Réalisation d'un obturateur selon la technique du « hollow bulb » (69)

Costa Palau *et al.* ont choisi de réaliser l'obturateur selon la méthode de l'ampoule creuse, et de réaliser la partie antrale de la prothèse en PEEK. En effet, la bonne résistance à la fracture du PEEK lui permet d'être utilisé avec une épaisseur de 0,5mm, réduisant ainsi l'épaisseur nécessaire et donc le poids total de la prothèse.

De plus, la bio compatibilité ainsi que la facilité du PEEK à être usiné et poli rend le protocole rapide et fiable.

Le précédent obturateur du patient a dans un premier temps été réajusté avec du Visco gel® (Dentsply, York, USA) puis dupliqué en résine acrylique à partir d'un moule en silicone. Dans un deuxième temps, l'obturateur a été scanné puis la partie antrale creuse a été usinée dans un disque en PEEK (*figure 21*).



Figure 21 : Essai de la section antrale en PEEK (68)

La réalisation de l'obturateur a ensuite été poursuivie selon technique du « hollow bulb ».

Compte tenu de l'absence de recul clinique pour cet usage et du peu de littérature concernant l'adhésion entre le PEEK et la résine acrylique, les auteurs ont choisi de réaliser une rétention en réalisant une rainure de 3mm de hauteur et 1,5mm de largeur autour de la base de la section antrale, dans la zone de liaison à la résine acrylique (*figure 22*).

La zone de liaison de la section antrale a été sablée au Rocatec® (3M ESPE, Saint Paul, USA) puis de l'adhésif biocompatible loctite 4013® a été appliquée (Henkel, Düsseldorf, Allemagne) reliant ainsi la section en résine acrylique à la section antrale en PEEK (*figure 23*).



Figure 22 : Section antrale de la prothèse avec une rainure augmentant la rétention à sa base (68)



Figure 23 : Obturbateur palatin en PEKKton® et résine acrylique (68)

Le PEEK présente une réelle alternative de par sa résistance mécanique, son poids, sa biocompatibilité et son usinabilité. Son utilisation doit faire l'objet de davantage de recherche clinique car il souffre de l'absence de recul clinique et de protocoles bien établis.

2. Prothèse fixe

En prothèse fixe, le PEEK est souvent employé comme matériau d'infrastructure du fait de son module d'élasticité proche de celui de la dentine. Ses propriétés cosmétiques ne lui permettent pas à l'heure actuelle d'être utilisé seul avec un résultat satisfaisant. C'est pourquoi il est recouvert secondairement d'une couche de composite de laboratoire.

L'assemblage des PAEKs aux différents matériaux de laboratoire a déjà été évoqué. Le praticien peut lui aussi être amené à coller des éléments prothétiques en PEEK ou PEKK, la plupart du temps au complexe émail dentine et plus rarement à de faux moignons en alliages métalliques ou en céramique.

En ce qui concerne l'adhésion au complexe émail dentine, Urhenbacher *et al*, n'ont pas observé de différences significatives avec une préparation de la surface du PEEK par air abrasion comparé à un mordantage à l'acide sulfurique. De plus, leur étude semble indiquer une résistance aux forces de tractions des couronnes en PEEK moindre que celle en zircone (53). Cependant, l'emploi de l'acide sulfurique au cabinet dentaire paraît peu approprié.

Il est donc nécessaire d'améliorer les protocoles de collage et de multiplier les études cliniques afin de valider une adhésion clinique au long terme.

2.1 Reconstitution corono-radriculaire

D'après Lee *et al.*, le PEKK utilisé comme matériau de reconstitution corono radriculaire permettrait une meilleur distribution des contraintes mécaniques du fait de son module d'élasticité proche de celui de la dentine. Cependant il semblerait également que son faible module de Young favorise le décollement de l'interface couronne – matériau (70).

Les avantages liés à l'utilisation des PAEKs dans la fabrication d'inlay core sont liés à la facilité de leur dépose en cas de réintervention sur la dent support et à leur teinte proche de la dent qui permet une alternative aux inlays cores céramisés. Toutefois aucune étude n'a été réalisée sur ces sujets.



Figure 24 : Exemple d'inlay core usiné en PEKK avec monoclavette (Co-Cr) (Laboratoire Biodentèse)

Notons l'existence d'une gamme de tenons calibrés en PEEK usiné à partir de PEEK Optima® commercialisé par Stabyl®(71). Ces tenons peuvent être utilisés dans le cadre de la fabrication d'un inlay core monoclavette avec un collage entre les deux pièces en PEEK pour la fabrication d'une pièce prothétique sans métal.

2.2 Reconstitution coronaire

2.2.1 Indications

Le PEEK et le PEKK sont indiqués pour la réalisation de couronnes unitaires ou bridge ne comportant pas plus d'un élément intermédiaire. Ils sont principalement utilisés en infrastructure avec une suprastructure en composite de laboratoire ou plus rarement, de par leurs propriétés mécaniques supérieures à celle du PMMA, en prothèse provisoire, pour les bridges notamment (38,39,44,62).

Récemment, un rapport de cas concernant une endo couronne avec infrastructure en PEEK a été publié (*figure 25*) (72). C'est le seul article relatant cet emploi du PEEK dans la littérature. L'intérêt de cette technique est de préserver et ménager la dent dépulpée. Or, les céramiques renforcées généralement employées possèdent un module d'élasticité élevé de l'ordre de 210 MPa, et transmettent donc pleinement les forces occlusales à la dent support. Le PEEK est donc ici employé dans une approche « biomimétique ».



Figure 25 : Endocouronne avant collage (gauche) vue clinique à 22 mois (droite) (72)

Cependant, comme la plupart des indications du PEEK et du PEKK en prothèse, leur utilisation souffre d'une absence de recul clinique.

2.2.2 Principes de préparation

Les principes de préparation amélo-dentinaire pour prothèse fixes restent identiques aux principes conventionnels. En accord avec les diverses recommandations des fabricants, il conviendra de ménager un espace prothétique d'au moins 0,6 à 0,8mm. Dans le cas d'un bridge les liaisons au pontique devront être d'au moins 10 à 12mm² (38,62).

2.2.3 Méthodes de scellement

Le choix entre les différents matériaux de collage et de scellement s'effectuera en fonction de la rétention de la préparation (*tableau 8*) et du matériau supportant restauration prothétique (*tableau 9*).

Dans le cadre de restaurations définitives unitaires, après air abrasion au laboratoire, Cendres et Métaux recommande au praticien de silicatiser, silaniser puis d'appliquer un primaire pour adhésif dans l'intrados lors de l'utilisation d'un système de collage.

Mode de scellement :	Classique (ciments verres ionomères)	Auto-adhésif	Adhésif
Moignon	Longueur de moignon > 4 mm Angle de préparation : 4–8°	Longueur de moignon > 4 mm Angle de préparation : 4–8°	Moignon court, < 4 mm Angle de préparation : > 8°

Tableau 6 : Critères de choix du mode de scellement du Pekkton® (38)

Type de fixation	Systèmes de fixation	Couronnes et bridges en BioHPP sur ...				
		Piliers en métal / alliages	Piliers en dioxyde de zirconium	Piliers en BioHPP	Substance dentaire dure (dentine / émail)	utiliser visio. link sur BioHPP
définitive	Adhésif – en utilisant le conditionnement / primaire à l'aide d'un ciment de scellement composite, par ex. Panavia F 2.0 (Kuraray), VarioLink II (Ivoclar), NX-3 (Kerr)	✓	✓	✓	✓	✓
	Sabler le ciment de scellement composite auto-adhésif à 110 µm, par ex. Rely X Unicem (Sté. 3M Espe)	✓	✓	✓	●	●
	Ciment au verre ionomère, par ex. Ketac Cem (Sté. 3M Espe)	●*	●*	●	●*	X
	Ciment au phosphate de zinc (par ex. Harvard)	●	●	●	●*	X
temporaire	Oxyde de zinc, ciment exempt d'eugénol (Tempbond, Sté.Kerr)	✓	✓	✓	●*	X
	Ciment de scellement à base de silicone A (Tempsil 2, Sté.Coltène Whaledent)	✓	✓	✓	✓	X

✓ = optimal K = à utiliser uniquement pour des couronnes ● = généralement possible X = déconseillé

*Uniquement utilisable pour un angle de préparation jusqu'à 5°

Tableau 7 : Critères de choix du scellement selon le matériau supportant la restauration pour le BioHPP® (Bredent) (44)

3. Prothèse supra implantaire

L'utilisation de PEEK ou de PEKK dans l'accastillage implantaire et les armatures de prothèses supra implantaires, pourrait permettre de réduire le « stress shielding » (6). Aucune étude n'a été réalisée à ce sujet, cependant la présence d'un implant dans l'os conduit à une redistribution des contraintes mécaniques (phénomène de « stress-shielding »). Une trop forte différence de rigidité entre l'os et l'implant entraîne l'apparition de zones de concentration de contraintes à l'origine de nécroses ou d'ostéolyses qui compromettent la tenue de l'implant. Les propriétés mécaniques des implants/prothèses, et particulièrement le module d'élasticité, doivent donc être soigneusement adaptées, car elles conditionnent la qualité du transfert de contrainte à l'interface implant/os (73).

3.1 Accastillage implantaire

3.1.1 Pilier provisoire

Comme vu précédemment, les PAEKs possèdent un module d'élasticité proche de l'os particulièrement intéressant du point de vue du phénomène de « stress shielding », aucun autre matériau ne s'approchant des propriétés des polymères.

	Modulus of elasticity (GPa)	Fracture toughness (MPa)	Vickers hardness nr. (Kg/mm ²)
Titanium	102-114	55	263
Gold	78-100	20-40	130-250
Zirconia	200	9-13	1300
Lithium Disilicate	96	2.2-3.3	560
PEEK	4.0	1-7	110
PEKK	4.5	1-7	25

Tableau 8 : Différents matériaux disponibles pour la fabrication de piliers implantaires (74)

Après avoir réalisé un essai clinique chez le chien, José *et al.* ont conclu que les piliers en PEEK renforcés au titane pouvaient améliorer la préservation de l'os et la stabilité des tissus mous péri implantaires. Par conséquent, ils présentent une alternative réelle aux piliers titane pendant la phase de cicatrisation (75).

Les piliers provisoires sont employés pour mettre en forme les tissus mous péri implantaires, et donc la plupart du temps lorsqu'une mise en charge immédiate est réalisée.

Les piliers provisoires en PEEK permettent d'améliorer l'esthétique grâce à leur couleur grise blanche car les couronnes provisoires en résines composites sont peu opaques. Ils sont également facilement modifiables au fauteuil, en fonction de la situation clinique post opératoire, et conviennent particulièrement à la technique de « compression dynamique » (76).

Enfin leur utilisation permet d'éviter l'emploi d'un pilier en titane de manière temporaire et donc de diminuer les coûts (77,78).

L'impact de la composition du pilier provisoire sur la fracture de la couronne provisoire reste à déterminer. Santing *et al.* n'ont pu observer aucune différence significative pour ce paramètre, hormis sur les incisives centrales maxillaires, où la résistance à la fracture est plus faible que le titane, dans le cas de couronnes provisoires unitaires (79).

De nombreuses marques d'implants proposent des piliers provisoires en PEEK dans leur catalogue tel que Zimmer, Nobel ou encore Straumann.



Figure 26 : Pilier provisoire en PEEK de la marque Zimmer (80)

Bredent propose à la vente une gamme de piliers provisoires hybrides usinables : le BioHPP elegance prefab. Le PEEK est directement pressé sur une base titane et il n'y a donc pas de joint de collage. Ensuite le pilier est usinable, pour un processus de fabrication numérique sur mesure.



Figure 27 : Pilier provisoire en PEEK BioHPP elegance prefab (44)

3.1.2 Vis de pilier implantaire

La fabrication de vis pour pilier implantaire en PEEK est à l'étude, dans le but de concevoir des systèmes de connectique implantaire sans métal. Il semblerait que des vis de pilier puissent être produites, à partir d'un diamètre de 1,6mm et si elles sont renforcées d'au moins 50% en fibre de carbone. En deçà, le diamètre doit être augmenté. D'autres études sont malgré tout nécessaires pour confirmer ces résultats (81).

3.1.3 Pilier de cicatrisation

Au regard de leur biocompatibilité, les piliers de cicatrisation peuvent être produits en PEEK ou PEKK (46,82,83). Lors de leur essai clinique, Koutouzis *et al.* n'ont obtenu aucune différence significative entre les piliers en PEEK et ceux en titane en terme de résorption osseuse et d'inflammation gingivale (82).

De plus l'attachement de la flore microbienne orale aux piliers en PEEK est comparable à celle observée sur les piliers en titane, zircone et polyméthylméthacrylate (46).

Les piliers de cicatrisation en PEEK sont vissés sur les implants par l'intermédiaire de vis de pilier implantaire. Ils ne sont pas vissés directement dans le pas de vis interne de l'implant. Il n'existe pas à ce jour de vis de pilier en PEEK.



Figure 28 : Pilier de cicatrisation de la marque Nobel Biocare (84)

3.2 Suprastructures implantaires

3.2.1 Prothèses fixes

Il n'existe pas d'études à proprement parler sur l'utilisation des PAEKs en tant que supra structure implantaire, mais uniquement quelques rapports de cas.

Ainsi, Zoidis *et al.* présentent un cas de bridge complet transvissé sur 4 implants (85). L'armature en PEEK est recouverte de facettes en PMMA et de résine composite simulant la gencive.

L'intérêt de cette reconstruction est de présenter un module d'élasticité proche de l'os grâce aux PAEKs et dans une moindre mesure au PMMA, afin de moins solliciter les implants en l'absence de proprioception. Néanmoins cette hypothèse n'a pas encore été validée scientifiquement.



Figure 29 : Essayage de l'armature en PEEK à gauche ; Bridge le jour de la pose à droite (85)

Le PEEK semble aussi pouvoir être employé dans la fabrication d'armatures pour bridge complet télescope provisoire comme le montre le cas clinique présenté Hahnel *et al.* (86).



Figure 30 : pilier télescope (à gauche), armature du bridge en PEEK (à droite) (86)



Figure 31 : Photo le jour de la livraison de la prothèse (86)

Le même principe a été appliqué, c'est-à-dire le collage de facettes PMMA ou céramiques (zircone dans ce cas) sur une armature en PAEK, puis le montage d'une couche de résine composite de laboratoire pour la partie gingivale a été effectué afin d'obtenir un bridge complet transvissé sur 6 implants (87).



Figure 32 : Conception par ordinateur de la prothèse et usinage distinct de l'armature en PEKK et des facettes zircons (87)

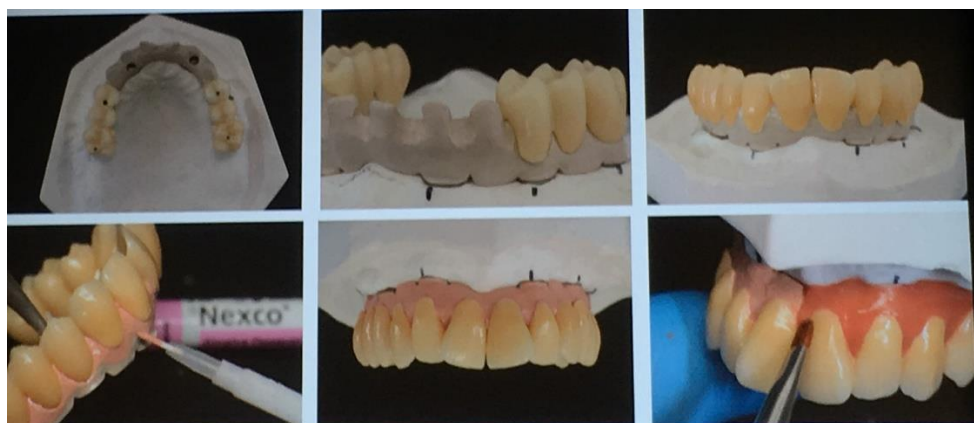


Figure 33 : collage des facettes zircons et maquillage de l'armature en PEKK avec du composite Nexco®(87)



Figure 34 : Prothèse finie (87)

3.2.2 Attachements pour prothèses amovible

Toujours selon les fabricants, il est possible d'usiner des barres d'attachements supra implantaires dans le cadre de prothèses complètes stabilisées sur implants (40).



Figure 35 : Barre implantaire et armature en BioHPP® (40)

La nature des clips de rétention est aussi un paramètre à prendre en compte : le PEEK s'avère posséder une rétention suffisante et peut donc être employé en alternative au polyoxyméthylène (POM) (88).

IV. Les PAEKs en implantologie orale

1. Introduction

A l'heure actuelle, le titane, avec la zircone, constitue l'un des matériaux de choix en chirurgie orthopédique et traumatologique ainsi qu'en implantologie dentaire grâce à ses propriétés mécaniques et biologiques remarquables. Cependant, le titane rencontre des limites dans son intégration biologique imputables à son allergénicité, aux phénomènes de « stress shielding » et de corrosion. La zircone, parfaite d'un point de vue biologique, est quant à elle limitée par ses propriétés mécaniques.

Les PAEKs ont rapidement suscité l'intérêt scientifique en implantologie, répondant au besoin d'un matériau au module d'élasticité proche de celui de l'os humain, évitant ainsi le risque de « stress shielding ».

Depuis, le PEEK est utilisé comme alternative au titane pour les implants orthopédiques.

Cependant, à l'inverse du titane, les PAEKs possèdent des propriétés ostéoconductrices limitées (89). De nombreuses recherches ont donc été menées afin de trouver des mécanismes permettant d'améliorer son ostéointégration (90–92).

2. Ostéointégration des implants en PEEK

2.1 Le phénomène de stress shielding

Selon la loi de Wolff, l'os se remodèle en fonction des forces qui s'appliquent à lui. Le phénomène de « stress shielding » consiste en une réduction de volume de l'os autour de l'implant. Une analyse par éléments finis comprenant des implants en PEEK renforcés en fibres de carbone suggère que le phénomène de stress shielding serait moins important qu'avec le titane (93). Cependant une autre étude par éléments finis plus récente, menée par Sarot *et al.* semble montrer qu'il n'y aurait pas de différences entre les distributions des contraintes des implants en PEEK et ceux en Titane (94).

Des essais cliniques sont donc actuellement indispensables afin de pouvoir affirmer que les implants en PEEK produisent un stress shielding moins important que les implants titane.

2.2 Bio activité

Lorsqu'un implant est placé dans le corps, les molécules d'eau sont les premières à atteindre la surface de l'implant. Cette adsorption est influencée par la structure de la surface implantaire, ses propriétés chimiques, ainsi que sa mouillabilité. L'adsorption dans un second temps des protéines à la surface du matériau est dépendante de l'adsorption initiale de molécules d'eau. Les protéines vont favoriser les interactions cellulaires et la croissance tissulaire. Par conséquent, les surfaces avec une bonne hydrophilie montrent les meilleures interactions cellulaires et avec les tissus voisins (95).

Le principal problème rencontré avec le PEEK est sa faible énergie de surface. Ses propriétés hydrophobes sont à l'origine d'une réduction de l'adhésion cellulaire. Ceci entraîne un manque de réponse biologique de la part des tissus environnants et classe le PEEK, et plus généralement les PAEKs dans la catégorie des matériaux bio inertes, ce qui limite leurs potentielles applications en implantologie (4).

Une des conséquences de cette bio inertie se traduit par la croissance des tissus mous autour des implants orthopédiques en lieu et place d'une croissance osseuse, aboutissant à une fibro intégration, synonyme d'échec implantaire (95).

Certaines études ont montré qu'il n'y avait pas de modifications significatives de la prolifération cellulaire *in vitro* (31). Cependant, une autre étude *in vitro*, a montré une augmentation du turnover des protéines dans les cellules en contact avec le PEEK pur ou renforcé en fibre de carbone (34).

Des études chez l'animal ont montré que le PEEK pouvait être maintenu 3 ans *in vivo* sans provoquer d'inflammation locale remarquable (96).

Selon Najeeb *et al.*, compte tenu de la bioinertie et de l'absence de preuve de l'osteo conductivité sous sa forme pure, le taux de survie au long terme des implants en PEEK est plus qu'incertain (6).

De nombreuses recherches ont été menées afin de trouver des mécanismes permettant d'améliorer leur ostéointégration, en modifiant notamment leur énergie de surface (90–92).

3. Procédés permettant d'améliorer la bio activité du PEEK (97)

Différents procédés ont été étudiés afin d'améliorer les propriétés biologiques des implants en PEEK.

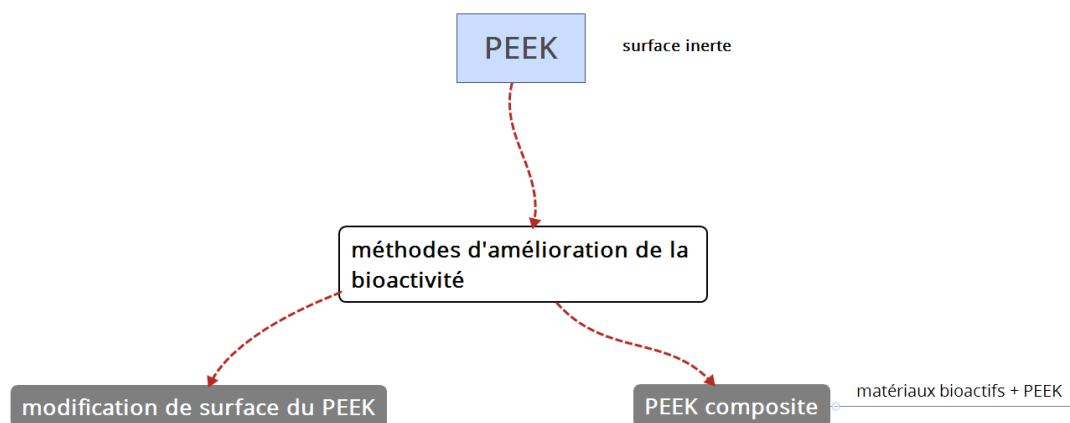


Figure 36 : Schéma des différents procédés permettant d'améliorer la bioactivité du PEEK d'après Ma et Tang (97)

Les procédés permettant d'augmenter l'énergie de surface du PEEK et par conséquent sa bio activité sont divisés en deux grandes catégories : l'incorporation de matériaux bio actifs dans une matrice en PEEK et la modification de la surface du PEEK implantaire.

Les différents procédés présentés dans les paragraphes ci-dessous concernent à la fois les implants orthopédiques et les implants dentaires. En effet, le nombre d'études dans le champ de l'implantologie orale est limitée. Cependant les procédés techniques de fabrications restent similaires.

3.1 Modifications de la surface implantaire : PEEK avec surface nano structurée

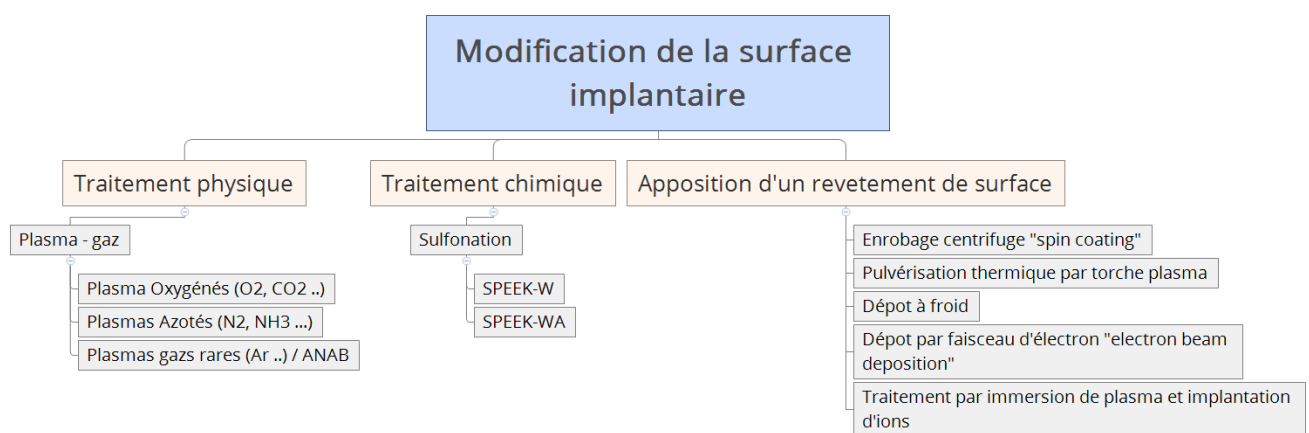


Figure 37 : Schémas représentant les différents procédés permettant la modification de la surface implantaire selon Ma et Tang. (97)

La figure 37 résume les différents principaux procédés permettant une modification de la nano structure de la surface implantaire, dans le but d'améliorer la bio activité.

3.1.1 Traitement physique par Plasma – gaz

Les plasmas sont des gazs ionisés obtenus dans des systèmes contenant le gaz à basse pression excité par ondes électromagnétiques. Les particules générées de cette manière peuvent interagir avec le matériau, en l'occurrence le PEEK et modifier les propriétés physiques et chimiques de surface sans en changer les propriétés mécaniques intrinsèques (97,98). Ce procédé permet la création de groupements chimiques fonctionnels dépendants de la nature de la phase gazeuse. On parle alors de fonctionnalisation ou activation de la surface. Les plasmas azotés (N₂, NH₃ ...), oxygénés (O₂, CO₂ ...) et de gazs rares (He, Ar ..) sont utilisés pour la création de groupements hydrophiles et/ou augmenter la mouillabilité. Ceci permet d'améliorer les interactions du PEEK dans son milieu environnant (6).

Waser *et al.* ont utilisé *in vitro* du plasma O₂ / Ar ou O₂/NH₄ pour traiter la surface du PEEK. Sur les surfaces de PEEK traitées, l'adhésion, la prolifération et la différenciation ostéogénique des cellules souches mésenchymateuses sont augmentées. De plus, un degré de

minéralisation doublé a été observé sur le PEEK traité à 50W par rapport au PEEK traité à 10W. La différenciation ostéogénique est donc dépendante de la puissance du plasma (99).

Cependant, *in vivo*, les implants traités par plasma gaz O₂ n'ont pas montré de contact os – implant significativement supérieur à ceux non traités.(100)

Les différents types de plasmas étudiés et les résultats biologiques obtenus d'après Almasi *et al.* sont résumés dans le *tableau 9* (95).

Type de plasma	Résultats
Oxygène	Amélioration de la mouillabilité Augmentation de la résistance aux forces de retrait et augmentation de la zone de contact os-implant
Air	Amélioration de la mouillabilité
Nitrogène	Amélioration de la mouillabilité
Ammonium	Amélioration de la mouillabilité
Argon	Amélioration de la mouillabilité L'utilisation de la vapeur en tant que ressource plasmatique a montré une amélioration de l'adhésion, diffusion, prolifération ostéoblastique et une différenciation ostéogénique précoce
N ₂ /O ₂	Une étude <i>in vitro</i> de culture de cellules ostéoblastiques sur une surface traitée a montré qu'il n'y avait pas d'effet négatif sur la viabilité cellulaire
NH ₃	Amélioration de la mouillabilité et augmentation de la croissance cellulaire
Ammonium / Argon	Amélioration du taux de prolifération cellulaire et de la mouillabilité
Hydrogen / Argon	Amélioration du taux de prolifération cellulaire et de la mouillabilité
CH ₄ /O ₂	Amélioration du taux de prolifération cellulaire et de la mouillabilité
O ₂ / Ar	Amélioration de l'adhésion, prolifération cellulaire et différenciation ostéogénique des adMSC (cellules souches mésenchymateuses dérivées du tissu adipeux)
NH ₄	Amélioration de l'adhésion, prolifération cellulaire et différenciation ostéogénique des adMSC (cellules souches mésenchymateuses dérivées du tissu adipeux)

Tableau 9 : Différents types de plasmas utilisés pour améliorer la bioactivité du PEEK (95)

Une nouvelle technique par « faisceau d'atomes neutres accélérés » (Accelerated Neutral Atom Beam) a été testé *in vitro* et *in vivo*. Khoury *et al.* ont employé cette méthode pour améliorer la bioactivité du PEEK sans modification chimique ou substance bio active. Ils ont obtenu une augmentation *in vitro* de la croissance des cellules ostéoblastiques fœtales humaines sur le PEEK traité, ainsi qu'une amélioration de l'ostéointégration *in vivo* sur un modèle de rat (101).

3.1.2 Traitement chimique

La chimie peut également être utilisée pour créer des groupements hydrophiles à la surface du PEEK (PEEK-OH, PEEK-NCO ..).

Une large variété de traitements chimiques modifiant la surface du PEEK en PEEK-ONa, PEEK-OH, PEEK-F ou encore en PEEK-OH(CFCl₃) permet de diminuer l'angle de contact eau – implant (soit une augmentation de la mouillabilité) et donc d'augmenter la bio activité du PEEK (95).

Le PEEK peut entre-autre être traité par sulfonation, on obtient alors du SPEEK-W ou du SPEEK-WA selon qu'il ait été rincé à l'eau après sulfonation ou rincé à l'eau puis à l'acétone.

Les résultats ont montré que le SPEEK-WA renforce les fonctions pré ostéoblastiques, y compris l'adhésion cellulaire, la prolifération et différenciation ostéogénique *in vitro*, ainsi que la capacité de formation d'apatite. Le SPEEK-W, montre cependant une cytocompatibilité inférieure, en raison de l'acide sulfurique résiduel (102).

Le tableau 10 présente un récapitulatif des différents groupes fonctionnels ajoutés par traitement chimique, ainsi que leurs effets sur la bioactivité.

Groupe fonctionnel	Résultats
-ONa	Amélioration de la mouillabilité Amélioration de la formation d'apatite
-OH	Amélioration de la mouillabilité Grefe de fibronectine impossible
-F	Amélioration de la mouillabilité
-OH(CFCl ₃)	Amélioration de la mouillabilité
Amine	Amélioration de l'adhésion et de la croissance cellulaire
Carboxyl	Amélioration de l'adhésion et de la croissance cellulaire
-NH ₂	Grefe de fibronectine impossible
-NCO	liaison covalente de la fibronectine au PEEK-NCO
Grefe de la fibronectine	Renforcement de l'adhésion et diffusion des cellules caco-2 en l'absence de serum en comparaison avec des substrats de PEEK, simplement revêtu de fibronectine
-SO ₃ H	Des études <i>In vitro</i> (culture cellulaire et formation d'apatite) et <i>in vivo</i> montrent un renforcement de la bioactivité

Tableau 10 : Groupes fonctionnels obtenus par activation chimique du PEEK et conséquences observées sur la bio activité (95)

3.1.3 Apposition d'un revêtement à la surface implantaire

Parmi les différents matériaux qui ont été déposés sur la surface des implants en PEEK, on trouve : l'hydroxyapatite (HA), le titane (Ti), l'or, le dioxyde de titane (TiO₂), le carbone de type diamant (DLC) et les tert-butoxydes (97).

Le matériau bioactif le plus couramment utilisé comme revêtement de PEEK est l'hydroxyapatite.

Cette biocéramique à base de phosphate de calcium est le plus proche équivalent synthétique pur au minéral osseux humain (103).

De nombreuses études ont montré que l'HA présente une excellente biocompatibilité, bioactivité et ostéoconduction in vivo (104,105).

Les méthodes de traitements physiques et chimiques permettant d'augmenter la mouillabilité et l'adhésion cellulaire décrites précédemment peuvent être combinées à l'ajout de matériaux bio actifs.

Il existe une multitude de techniques pour déposer les différents matériaux bio actifs à la surface du PEEK. Seules les principales seront détaillées ci-dessous.

3.1.3.1 Traitement de surface par pulvérisation thermique au plasma ou « plasma spray »

Le procédé de pulvérisation par torche de plasma est utilisé pour revêtir les implants de matériaux bio actifs tels que l'HA, le dioxyde de titane ou parfois même les deux combinés (35,106–108).

Nakahara *et al.* ont revêtu des implants en PEEK-CFR d'HA et de dioxyde de titane. Après implantation dans des hanches de lapin, une très bonne biocompatibilité et de très bonnes propriétés mécaniques, sans libération d'ions métalliques ont été rapportées (107).

Ces résultats suggèrent un fort potentiel quant à l'utilisation des implants en PEEK recouverts de biomatériaux en implantologie dentaire. Cependant aucun essai clinique chez l'homme n'a été mené (6).

De plus cette méthode semble présenter 2 inconvénients majeurs. En effet, les implants dentaires sont relativement plus petits que les implants orthopédiques et le revêtement produit est extrêmement rugueux et épais, ce qui peut conduire à la délamination et entraîner un échec implantaire (6,106). D'autre part, il s'avère que les températures élevées liées au procédé de plasma spray peuvent dégrader la structure du PEEK en raison de sa température de fusion faible (343°C) (6).

3.1.3.2 Enduction centrifuge ou « Spin coating »

Le « spin coating » est une méthode qui consiste à déposer dans le cas présent une fine couche d'hydroxyapatite sur la surface de d'implant en PEEK. L'apatite dissoute par des solvants organiques est lentement apposée à la surface de l'implant en rotation à haute vitesse.

Des études chez l'animal ont montré que la méthode de « spin coat » permettait d'obtenir une surface de contact os – implant plus grande comparativement aux implants en PEEK dont la surface n'avait pas été modifiée. Par ailleurs, la vitesse de rotation ou torque, auquel l'implant est enrobé, ne semble pas influencer sur le résultat obtenu (90–92).

3.1.3.3 Pulvérisation à froid ou « cold spray »

Certains auteurs ont également utilisé une méthode de projection à froid de l'HA. Après étude *in vitro* il s'avère que la prolifération et différenciation des cellules souches mésenchymateuses a été améliorée quand les implants en PEEK étaient recouvert d'HA. *In vivo*, après tomодensitométrie et analyse histomorphométrique, il a été démontré que l'HA favorisait l'ostéointégration des implants en PEEK (109).

3.1.4 Dépôt par faisceau d'électron « electron beam deposition »

L'électron beam deposition consiste à déposer une très fine couche rugueuse du matériau bio actif sur le substrat par un faisceau d'électrons (110). Les implants en PEEK couverts de titane avec cette méthode ont montré une augmentation de l'hydrophylie favorisant la prolifération cellulaire (111).

Cependant, aucune étude *in vivo* n'ayant été conduite leurs propriétés cliniques ne sont pas encore certaines (6).

3.1.5 Plasma ion immersion implantation (PIII)

La technique d'implantation par immersion dans un plasma consiste à déposer un substrat dans le plasma composé de particules de biomatériaux connectées par haute intensité. Ce procédé permet de déposer une fine couche de particules sur le substrat, l'implant en PEEK. Une fois revêtu de dioxyde de titane les implants ont montré une activité anti bactérienne partielle contre le *staphylocoque aureus* et *escherichia coli*. Cependant, aucune activité contre les pathogènes parodontaux n'a été mise en évidence pour le moment (112).

3.2 Nano composites bio actifs

Comme le rapportent Najeeb *et coll.*, des particules inorganiques bioactives peuvent être incorporées à une matrice PEEK grâce à des techniques de mélange et moulage par compression pour obtenir un composite bio actif (6).

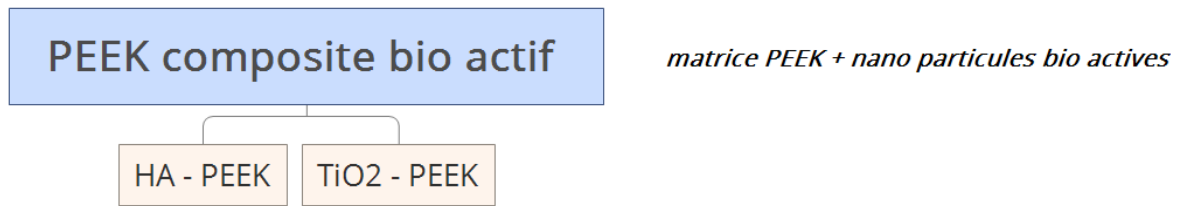


Figure 38 : Nano composites PEEK bio actifs

3.2.1 TiO2 - PEEK

Le dioxyde de titane a démontré sa capacité à augmenter la bioactivité des implants TiO₂/PEEK comparés à ceux en PEEK purs. Des tests *in vitro* ont également montré une meilleure adhésion cellulaire et prolifération des ostéoblastes (113,114).

3.2.2 HA - PEEK

L'HA est une céramique résorbable de phosphate de calcium, principale composante minérale de l'émail, la dentine et l'os. Ce bio matériau est couramment utilisé en orthopédie et en chirurgie pour ses propriétés d'ostéoconduction.

L'ajout d'HA dans le PEEK se fait par technique de moulage par injection, avec une proportion d'HA pouvant atteindre 40% du poids.

Une baisse générale des propriétés mécaniques du PEEK a été observé lors de l'incorporation de particules d'HA de l'ordre de 2 à 4 µm. A l'inverse l'emploi de nano particules (nHA) ne semble pas créer ce problème (113,115,116). Wang *et al.* ont obtenu des propriétés mécaniques satisfaisantes, même lorsqu'une forte teneur en nano particules d'HA était intégrée à la matrice en PEEK (115). Au regard de la bioactivité obtenue, il semble que le volume optimal d'nHA soit de l'ordre de 30% (117).

En plus d'améliorer le processus d'ostéo intégration *in vivo*, l'ajout de nano particules d'HydroxyFluoroApatite (nHAF) permet une action anti microbienne contre le *streptococcus mutans*, pathogène commun de la flore buccale (115).

La bio inertie du PEEK est un des obstacles majeurs à son utilisation, car source d'une ostéo intégration limitée.

La modification de la surface implantaire et la préparation de composites avec une matrice en PEEK sont les deux principaux axes d'amélioration de la bio activité. La stabilité de la modification de surface constitue le principal défi des recherches à venir. Aujourd'hui seul le dépôt d'HA par « plasma spray » est admis pour un usage commercial (95). La conservation des propriétés mécaniques du PEEK est aussi le point faible des composites PEEK comportant des matériaux bio actifs. En ce sens, l'utilisation de bio matériaux à l'échelle nanométrique semble être une voie de développement possible pour éviter ce problème (97).

Conclusion :

Ce tour d'horizon des diverses applications des PAEKs en odontologie nous a permis de mieux appréhender la polyvalence de cette nouvelle famille de matériaux.

Avec des propriétés biologiques neutres et des propriétés mécaniques semblables aux tissus durs, les PAEKs permettent la restaurations des tissus manquants de manière biomimétique.

D'ores et déjà adaptés aux flux numériques des laboratoires de prothèses, les éléments prothétiques en PAEKs sont prêts à intégrer notre pratique clinique mais leur utilisation au cabinet dentaire reste pour l'instant confidentielle. Cependant, leur coût en matière première et leurs propriétés cosmétiques brutes restent un frein à leur essor et les cantonnent pour le moment à servir d'infrastructures dans la majorité des indications.

Certaines innovations sont cependant à noter, comme en prothèse amovible partielle où le PEEK permet la réalisation de de châssis avec une teinte proche de celle des tissus mous environnants, dans une indication où les propriétés cosmétiques jouent un rôle déterminant dans l'acceptation de la prothèse par le patient.

De même, les piliers implantaires provisoires en PEEK permettent de simplifier le protocole du praticien dans les cas de mise en charge immédiate.

Au niveau implantaire, le titane et ses alliages restent le gold standard, malgré les phénomènes de galvanisation ou d'allergie décrits dans la littérature. Mais d'un point de vue mécanique, le PEEK est le candidat de choix dans cette indication puisqu'il semble répondre à la problématique du phénomène de stress shielding. Cependant de nouveaux essais cliniques restent nécessaires afin de valider cette hypothèse. De même, du point de vue biologique, nous avons pu constater qu'une multitude de procédés étaient étudiés afin d'améliorer la bio activité du PEEK. Néanmoins, il n'existe que très peu de recul clinique et la littérature au sujet des implants dentaires est très restreinte.

Toutefois les résultats qui semblent émerger des différentes études laissent entrevoir des résultats prometteurs. Au-delà du cadre purement implantaire, les avancés en matière de bio activité du PEEK seront peut-être utilisables un jour en odontologie prothétique pour la réalisation de reconstitutions intra ou extra coronaires indirectes.

Table des illustrations

Figure 1 : Schéma des différentes familles de polymères selon leur température d'usage (12)

Figure 2 : Représentation des matériaux par type de liaison (19)

Figure 3 : Éther aromatique (E) et Cétone aromatique (K) composants l'unité monomère des PAEKs (1)

Figure 4 : Représentation topologique des différents PAEKs (1)

Figure 5 : Influence du rapport N des nombres de motifs éther/cétone sur les températures de transitions vitreuses et températures de fusions des différents PAEKs (1)

Figure 6 : Exemple de substitution électrophile menant à la synthèse du PEK (3)

Figure 7 : Exemple de synthèse du PEEK (1)

Figure 8 : Représentation des chaînes moléculaires en phase amorphe et en phase semi cristalline

Figure 9 : Cristallisation des polymères thermoplastiques

Figure 10 : Diagramme des différents états du polymère

Figure 11 : Différentes étapes possibles de procédés de fabrication de la pièce prothétique

Figure 12 : Le système de presse « 2 press » développé par le laboratoire Bredent et un tube de granulés de PEEK (BioHPP, Bredent) (40)

Figure 13 : Plusieurs disques de BioHPP® de différentes teintes, commercialisés par Bredent (44).

Figure 14 : Les différents coloris de VESTAKEEP® disponibles (39)

Figure 15 : Exemple de prothèse amovible partielle en résine polyamide (63)

Figure 16 : Exemples d'utilisation de différentes teintes de PEEK (VESTAKEEP®) (39)

Figure 17 : Exemple de prothèse amovible complète s'intégrant sur des coiffes télescopes (38)

Figure 18 : Armature en PEEK (BioHPP®) avec teinte rose (67)

Figure 19 : Intrados de la prothèse amovible, où l'on distingue les deux attachements en téflon (67)

Figure 20 : Réalisation d'un obturateur selon la technique du « hollow bulb » (69)

Figure 21 : Section antrale de la prothèse avec une rainure augmentant la rétention à sa base (68)

Figure 22 : Essayage de la section antrale en PEEK (68)

Figure 23 : Obturateur palatin en PEKKton® et résine acrylique (68)

Figure 24 : Exemple d'inlay core usiné en PEKK avec monoclavette (Co-Cr) (Laboratoire Biodenthesse)

Figure 25 : Endocouronne avant collage (gauche), vue clinique à 22 mois (droite) (72)

Figure 26 : Pilier provisoire en PEEK de la marque Zimmer (80)

Figure 27 : Pilier provisoire en PEEK BioHPP elegance prefab (44)

Figure 28 : Pilier de cicatrisation de la marque Nobel Biocare (84)

Figure 29 : Essayage de l'armature en PEEK à gauche ; Bridge le jour de la pose à droite (85)

Figure 30 : Pilier télescope (à gauche), armature du bridge en PEEK (à droite) (86)

Figure 31 : Photo le jour de la livraison de la prothèse (86)

Figure 32 : Conception par ordinateur de la prothèse et usinage distinct de l'armature en PEKK et des facettes zircons (87)

Figure 33 : Collage des facettes zircons et maquillage de l'armature en PEKK avec du composite Nexco® (87)

Figure 34 : Prothèse finie (87)

Figure 35 : Barre implantaire et armature en BioHPP® (40)

Figure 36 : Schéma des différents procédés permettant d'améliorer la bioactivité du PEEK d'après Ma et Tang (97)

Figure 37 : Schémas représentant les différents procédés permettant la modification de la surface implantaire selon Ma et Tang (97)

Figure 38 : Nano composites PEEK bio actifs

Table des tableaux :

Tableau 1 : Propriétés physiques des PAEKs (1,21,22)

Tableau 2 : Propriétés thermiques des PAEKs (1,24)

Tableau 3 : Propriétés mécaniques des PAEKs (1,28,29)

Tableau 4 : Comparaison des différents modes de fabrication de maquettes en cire en fonction de la pièce prothétique (43)

Tableau 5 : Comparatif des différents produits commercialisés en odontologie (12)

Tableau 6 : Critères de choix du mode de scellement du PEKKton® (38)

Tableau 7 : Critères de choix du scellement selon le matériau supportant la restauration pour le BioHPP® (Bredent) (44)

Tableau 8 : Différents matériaux disponibles pour la fabrication de piliers implantaires (74)

Tableau 9 : Différents types de plasma utilisés pour améliorer la bioactivité du PEEK (95)

Tableau 10 : Groupes fonctionnels obtenus par activation chimique du PEEK et conséquences observées sur la bio activité (95)

Bibliographie :

1. FÜZESSÉRY S. Polyaryléthercétone PAEK. Tech Ing Matières Thermoplastiques Monogr [Internet]. 2017;base documentaire : TIB147DUO.(ref. article : a3395). Disponible sur: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermoplastiques-monographies-42147210/polyaryléthercétone-paek-a3395/>
2. PARDOS F. Polyaryléthercétone PAEK Aspects économiques. Tech Ing Matières Thermoplastiques Monogr [Internet]. 2017;base documentaire : TIB147DUO.(ref. article : am3395). Disponible sur: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermoplastiques-monographies-42147210/polyaryléthercétone-paek-am3395/>
3. VILLOUTREIX J, ACETARIN J-D. Polyétheréthercétone (PEEK). Tech Ing Matières Thermoplastiques Monogr [Internet]. 2017;base documentaire : TIB147DUO.(ref. article : am3394). Disponible sur: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermoplastiques-monographies-42147210/polyétheréthercétone-PEEK-am3394/>
4. Kurtz SM, Devine JN. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. Biomaterials. nov 2007;28(32):4845-69.
5. Schwitalla A, Müller W-D. PEEK dental implants: a review of the literature. J Oral Implantol. déc 2013;39(6):743-9.
6. Najeeb S, Zafar MS, Khurshid Z, Siddiqui F. Applications of polyétheréthercétone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics. J Prosthodont Res. jan 2016;60(1):12-9.
7. Oudet C. Polymères: structure et propriétés, introduction. Paris : Masson; 1994.
8. Etienne S, David L. Introduction à la physique des polymères - 2e éd. [Internet]. 2012 [cité 27 juin 2017]. Disponible sur: <http://www.numilog.com/140041/Introduction-a-la-physique-des-polymeres--2e-ed-.ebook>
9. Fontanille M, Gnanou Y. Chimie et physico-chimie des polymères [Internet]. 3e éd. Paris : Dunod, 2014; 2017 [cité 27 juin 2017]. (Sciences sup: cours). Disponible sur: <https://www.dunod.com/sciences-techniques/chimie-et-physico-chimie-polymeres>
10. Campbell IM. Introduction to Synthetic Polymers. Oxford : Oxford University Press; 2000. 221 p.
11. Combette P, Isabelle E. Physique des polymères. Hermann; 2005. 284 p.
12. Jacquot B. Le PEEK et le PEKK [Internet]. [cité 16 mai 2017]. Disponible sur: <http://www.information-dentaire.fr/011025-23652-Le-PEEK-et-le-PEKK.html>
13. Lamichhane A, Xu C, Zhang F. Dental fiber-post resin base material: a review. J Adv Prosthodont. feb 2014;6(1):60-5.
14. Churchley D, Rees GD, Barbu E, Nevell TG, Tsibouklis J. Fluoropolymers as low-surface-energy tooth coatings for oral care. Int J Pharm. mar 2008;352(1-2):44-9.
15. Ippolitov YA, Rusanova TA, Garkavets SA, Ippolitov IY, Aleshia EO, Plotnikova JA. [The possibility of increasing the tooth enamel caries in children and adolescents through an integrated remineralizes fluoropolymer coatings with tricalcium phosphate]. Stomatologiya (Sofia). 2015;94(5):71-5.

16. Liu W, Chen S, Liu Y, Ma Y, Wang N, Zhang Z, et al. Synthesis of a liquid-crystalline resin monomer with the property of low shrinkage polymerization. *Dent Mater J.* 2013;32(4):550-6.
17. Snappy Abutment 5.5 Healing Cap NP/RP - Capuchon de cicatrisation - Chape prov and capuchon de cicat - Instrument et accessoire [Internet]. [cité 23 juill 2017]. Disponible sur: <https://store.nobelbiocare.com/fr/fr/instrument-et-accessoire/chape-prov-capuchon-de-cicat/capuchon-de-cicatrisation/healing-cap-snappy-abutment-5-5-np-rp>
18. Boyd RH, Phillips PJ. The science of polymer molecules. Cambridge : Cambridge University Press; 1996.
19. Baïlon J-P, Dorlot J-M. Des matériaux. Montréal : Presses internationales Polytechnique; 2000.
20. Kurtz SM. PEEK biomaterials handbook. Paris : Elsevier; 2011.
21. Carrega M, Verney V. Matières plastiques. Propriétés, mise en forme et applications industrielles des matériaux polymères 3e éd [Internet]. [cité 30 juin 2017]. Disponible sur: <https://www.decitre.fr/livres/matieres-plastiques-9782100559978.html>
22. Sperling H. Wiley: Introduction to Physical Polymer Science, 4th ed [Internet]. [cité 25 sept 2017]. Disponible sur: <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-047170606X.html>
23. Deterre R, Froyer G. Introduction aux matériaux polymères. Collection tec et doc. Paris : Lavoisier; 1997.
24. Goodfellow (laboratoire). Polyméthacrylate de méthyle - catalogue en-ligne - fournisseur de matériaux en petites quantités pour la recherche [Internet]. [cité 8 oct 2017]. Disponible sur: <http://www.goodfellow.com/F/Polymethacrylate-de-methyle.html>
25. Stawarczyk B, Eichberger M, Uhrenbacher J, Wimmer T, Edelhoff D, Schmidlin PR. Three-unit reinforced polyétherétherketone composite FDPs: influence of fabrication method on load-bearing capacity and failure types. *Dent Mater J.* 2015;34(1):7-12.
26. Kolbeck C, Behr M, Rosentritt M, Handel G. Fracture force of tooth-tooth- and implant-tooth-supported all-ceramic fixed partial dentures using titanium vs. customised zirconia implant abutments. *Clin Oral Implants Res.* oct 2008;19(10):1049-53.
27. Stawarczyk B, Ender A, Trottmann A, Özcan M, Fischer J, Hämmerle CHF. Load-bearing capacity of CAD/CAM milled polymeric three-unit fixed dental prostheses: effect of aging regimens. *Clin Oral Investig.* déc 2012;16(6):1669-77.
28. Helsen JA, Breme HJ. Wiley: Metals as Biomaterials [Internet]. [cité 12 sept 2017]. Disponible sur: <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471969354.html>
29. Meyer J-M. Alliages nickel-chrome et cobalt-chrome pour la prothèse dentaire [Internet]. Paris : Elsevier Masson. [cité 12 sept 2017]. Disponible sur: <http://www.em-consulte.com/article/20392/alliages-nickel-chrome-et-cobalt-chrome-pour-la-pr>
30. Williams F, McNamara D, Turner R. Potential of poly éther éther ketone (PEEK) carbon-fiber-reinforced PEEK in medical applications. *J Mater Sci* 1987;6:188-190
31. Wenz LM, Merritt K, Brown SA, Moet A, Steffee AD. In vitro biocompatibility of polyétherétherketone and polysulfone composites. *J Biomed Mater Res.* feb 1990;24(2):207-15.

32. Petillo O, Peluso G, Ambrosio L, Nicolais L, Kao WJ, Anderson JM. In vivo induction of macrophage Ia antigen (MHC class II) expression by biomedical polymers in the cage implant system. *J Biomed Mater Res.* may 1994;28(5):635-46.
33. Hunter A, Archer CW, Walker PS, Blunn GW. Attachment and proliferation of osteoblasts and fibroblasts on biomaterials for orthopaedic use. *Biomaterials.* mar 1995;16(4):287-95.
34. Morrison C, Macnair R, MacDonald C, Wykman A, Goldie I, Grant MH. In vitro biocompatibility testing of polymers for orthopaedic implants using cultured fibroblasts and osteoblasts. *Biomaterials.* sep 1995;16(13):987-92.
35. Cook SD, Rust-Dawicki AM. Preliminary evaluation of titanium-coated PEEK dental implants. *J Oral Implantol.* 1995;21(3):176-81.
36. Katzer A, Marquardt H, Westendorf J, Wening JV, von Foerster G. Polyétherétherketone--cytotoxicity and mutagenicity in vitro. *Biomaterials.* apr 2002;23(8):1749-59.
37. Glass PEEK composite promotes proliferation and osteocalcin production of human osteoblastic cells - Lin - 1997 - *Journal of Biomedical Materials Research Part A* - Wiley Online Library [Internet]. [cité 9 sept 2017]. Disponible sur: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199708\)36:2%3C137::AID-JBM1%3E3.0.CO%3B2-L/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4636(199708)36:2%3C137::AID-JBM1%3E3.0.CO%3B2-L/abstract)
38. Cendres et Métaux (laboratoire). Brochure produit PEKKTON [Internet]. Disponible sur: <http://www.cmsa.ch/fr/Dental/Download-Center/Documents?product=96d2f4df-dca5-49b3-94b0-0fd9b40a33e1&lang=MediaArchive:7a7b6a7c-065f-4c3a-ba8f-e8d9d851680a>
39. Evonik industries (laboratoire). Brochure produit Vestakeep - Evonik [Internet]. [cité 18 janv 2018]. Disponible sur: <http://medical.vestakeep.com/sites/lists/re/documentshp/vestakeep%20dental.pdf>
40. Bredent (laboratoire). Brochure BioHPP for 2 press system [Internet]. [cité 21 janv 2018]. Disponible sur: <http://www.bredent.com/fr/bredent/download/27230/>
41. Heimer S, Schmidlin PR, Stawarczyk B. Discoloration of PMMA, composite, and PEEK. *Clin Oral Investig.* may 2017;21(4):1191-200.
42. PEEK vs Cr-Co : comparaison de deux types de châssis de prothèse amovible partielle [Internet]. [cité 19 mars 2017]. Disponible sur: http://www.information-dentaire.fr/011025-23436-.html_2
43. Centre National d'Innovation et Formation des Prothésistes Dentaires CNIFPD. Guide de la CFAO disponible sur : <http://www.cnifpd.fr/guidecfao/index.html>.
44. Bredent (laboratoire). Brochure BioHPP - La référence [Internet]. [cité 21 janv 2018]. Disponible sur: <http://www.bredent.com/fr/bredent/download/31207/>
45. An YH, Friedman RJ. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterial surfaces. *J Biomed Mater Res.* 1998;43(3):338-48.
46. Hahnel S, Wieser A, Lang R, Rosentritt M. Biofilm formation on the surface of modern implant abutment materials. *Clin Oral Implants Res.* nov 2015;26(11):1297-301.

47. Quirynen M, Bollen CM. The influence of surface roughness and surface-free energy on supra- and subgingival plaque formation in man. A review of the literature. *J Clin Periodontol.* janv 1995;22(1):1-14.
48. Heimer S, Schmidlin PR, Roos M, Stawarczyk B. Surface properties of polyétherétherketone after different laboratory and chairside polishing protocols. *J Prosthet Dent.* mar 2017;117(3):419-25.
49. Heimer S, Schmidlin PR, Stawarczyk B. Effect of different cleaning methods of polyétherétherketone on surface roughness and surface free energy properties. *J Appl Biomater Funct Mater.* jul 2016;14(3):e248-255.
50. Stawarczyk B, Keul C, Beuer F, Roos M, Schmidlin PR. Tensile bond strength of veneering resins to PEEK: impact of different adhesives. *Dent Mater J.* 2013;32(3):441-8.
51. Keul C, Liebermann A, Schmidlin PR, Roos M, Sener B, Stawarczyk B. Influence of PEEK surface modification on surface properties and bond strength to veneering resin composites. *J Adhes Dent.* aug 2014;16(4):383-92.
52. Stawarczyk B, Jordan P, Schmidlin PR, Roos M, Eichberger M, Gernet W, et al. PEEK surface treatment effects on tensile bond strength to veneering resins. *J Prosthet Dent.* nov 2014;112(5):1278-88.
53. Uhrenbacher J, Schmidlin PR, Keul C, Eichberger M, Roos M, Gernet W, et al. The effect of surface modification on the retention strength of polyétherétherketone crowns adhesively bonded to dentin abutments. *J Prosthet Dent.* dec 2014;112(6):1489-97.
54. Kern M, Lehmann F. Influence of surface conditioning on bonding to polyétherétherketon (PEEK). *Dent Mater Off Publ Acad Dent Mater.* déc 2012;28(12):1280-3.
55. Zhou L, Qian Y, Zhu Y, Liu H, Gan K, Guo J. The effect of different surface treatments on the bond strength of PEEK composite materials. *Dent Mater.* aug 2014;30(8):e209-215.
56. Sproesser O, Schmidlin PR, Uhrenbacher J, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B. Effect of sulfuric acid etching of polyétherétherketone on the shear bond strength to resin cements. *J Adhes Dent.* oct 2014;16(5):465-72.
57. Stawarczyk B, Bähr N, Beuer F, Wimmer T, Eichberger M, Gernet W, et al. Influence of plasma pretreatment on shear bond strength of self-adhesive resin cements to polyétherétherketone. *Clin Oral Investig.* jan 2014;18(1):163-70.
58. Attia A, Kern M. Effect of cleaning methods after reduced-pressure air abrasion on bonding to zirconia ceramic. *J Adhes Dent.* dec 2011;13(6):561-7.
59. Klosa K, Wolfart S, Lehmann F, Wenz H-J, Kern M. The effect of storage conditions, contamination modes and cleaning procedures on the resin bond strength to lithium disilicate ceramic. *J Adhes Dent.* apr 2009;11(2):127-35.
60. Azimian F, Klosa K, Kern M. Evaluation of a new universal primer for ceramics and alloys. *J Adhes Dent.* jun 2012;14(3):275-82.
61. Cendres et métaux (laboratoire). PEKKton ivory collar et cimenter [Internet]. [cité 29 janv 2018]. Disponible sur: <http://www.cmsa.ch/fr/Dental/Download-Center/Documents?product=96d2f4df-dca5-49b3-94b0-0fdb40a33e1&lang=MediaArchive:7a7b6a7c-065f-4c3a-ba8f-e8d9d851680a>

62. Juvora Ltd (laboratoire). Brochure produits Juvora [Internet]. [cité 18 janv 2018]. Disponible sur: <https://invivio.com/components/dental-disc>
63. Fueki K, Ohkubo C, Yatabe M, Arakawa I, Arita M, Ino S, et al. Clinical application of removable partial dentures using thermoplastic resin—Part I: Definition and indication of non-metal clasp dentures. *J Prosthodont Res.* jan 2014;58(1):3-10.
64. Zoidis P, Papathanasiou I, Polyzois G. The Use of a Modified Poly-Éther-Éther-Ketone (PEEK) as an Alternative Framework Material for Removable Dental Prostheses. A Clinical Report. *J Prosthodont.* oct 2016;25(7):580-4.
65. Reddy JC, Chintapatla SB, Srikakula NK, Juturu RKR, Paidi SK, Tedlapu SK, et al. Comparison of Retention of Clasps Made of Different Materials Using Three-Dimensional Finite Element Analysis. *J Clin Diagn Res JCDR.* may 2016;10(5):ZC13-ZC16.
66. Tannous F, Steiner M, Shahin R, Kern M. Retentive forces and fatigue resistance of thermoplastic resin clasps. *Dent Mater.* mar 2012;28(3):273-8.
67. Zoidis P. Polyétherétherketone Overlay Prosthesis over High Noble Ball Attachments to Overcome Base Metal Sensitivity: A Clinical Report. *J Prosthodont.* jan 2018 [epub ahead of print]
68. Costa-Palau S, Torrents-Nicolas J, Brufau-de Barberà M, Cabratosa-Termes J. Use of polyétherétherketone in the fabrication of a maxillary obturator prosthesis: a clinical report. *J Prosthet Dent.* sep 2014;112(3):680-2.
69. Dholam. Rehabilitation of large maxillary defect with two-piece maxillary obturators [Internet]. [cité 27 janv 2018]. Disponible sur: <http://www.cancerjournal.net/article.asp?issn=0973-1482;year=2015;volume=11;issue=3;page=664;epage=664;aulast=Dholam>
70. Lee K-S, Shin J-H, Kim J-E, Kim J-H, Lee W-C, Shin S-W, et al. Biomechanical Evaluation of a Tooth Restored with High Performance Polymer PEKK Post-Core System: A 3D Finite Element Analysis. *BioMed Res Int.* 2017;2017:1373127.
71. Stabyl (laboratoire). Tenons PEEK-OPTIMA Polymer [Internet]. [cité 17 déc 2017]. Disponible sur: <http://www.stabyl.net/?p=645>
72. Zoidis P, Bakiri E, Polyzois G. Using modified polyétherétherketone (PEEK) as an alternative material for endocrown restorations: A short-term clinical report. *J Prosthet Dent.* mar 2017;117(3):335-9.
73. Laheurte P, Elmay W, Prima F, Gloriant T. Titane et alliages - Des matériaux de choix pour les applications médicales [Internet]. [cité 4 déc 2017]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/metaux-et-alliages-materiaux-magnetiques-et-multimateriaux-42357210/titane-et-alliages-m4781/>
74. Al-Rabab'ah M, Hamadneh W, Alsalem I, Khraisat A, Abu Karaky A. Use of High Performance Polymers as Dental Implant Abutments and Frameworks: A Case Series Report. *J Prosthodont.* 17 mai 2017; [epub ahead of print]
75. Maté Sánchez de Val JE, Gómez-Moreno G, Pérez-Albacete Martínez C, Ramírez-Fernández MP, Granero-Marín JM, Gehrke SA, et al. Peri-implant tissue behavior around non-titanium material: Experimental study in dogs. *Ann Anat Anat Anz.* jul 2016;206:104-9.

76. Wittneben J-G, Buser D, Belser UC, Brägger U. Peri-implant soft tissue conditioning with provisional restorations in the esthetic zone: the dynamic compression technique. *Int J Periodont Rest Dent.* aug 2013;33(4):447-55.
77. Tetelman ED, Babbush CA. A new transitional abutment for immediate aesthetics and function. *Implant Dent.* mars 2008;17(1):51-8.
78. Mijiritsky E. Plastic temporary abutments with provisional restorations in immediate loading procedures: A clinical report. *Implant Dent.* 2006;15:236-247.
79. Santing HJ, Meijer HJA, Raghoobar GM, Özcan M. Fracture strength and failure mode of maxillary implant-supported provisional single crowns: a comparison of composite resin crowns fabricated directly over PEEK abutments and solid titanium abutments. *Clin Implant Dent Relat Res.* dec 2012;14(6):882-9.
80. Zimmer Dental. Pilier provisoire en PEEK [Internet]. [cité 5 févr 2018]. Disponible sur: <http://www.zimmerdental.fr/fr/accueil/implantologie-zimmer-dental/protheses/trabecular-metal-and-tapered-screw-vent/51e3e202dbf9ca4944000023/piliers-provisoires-en-PEEK>
81. Schwitalla AD, Abou-Emara M, Zimmermann T, Spintig T, Beuer F, Lackmann J, et al. The applicability of PEEK-based abutment screws. *J Mech Behav Biomed Mater.* oct 2016;63:244-51.
82. Koutouzis T, Richardson J, Lundgren T. Comparative soft and hard tissue responses to titanium and polymer healing abutments. *J Oral Implantol.* mar 2011;37:174-82.
83. Rea M, Ricci S, Ghensi P, Lang NP, Botticelli D, Soldini C. Marginal healing using Polyétherétherketone as healing abutments: an experimental study in dogs. *Clin Oral Implants Res.* Jul 2017;28(7):e46-e50
84. Nobel Biocare (laboratoire). Pilier de cicatrisation en PEEK [Internet]. [cité 5 févr 2018]. Disponible sur: <https://store.nobelbiocare.com/fr/fr/pilier/pilier-provisoire/pilier-provisoire-PEEK>
85. Zoidis P. The all-on-4 modified polyétherétherketone treatment approach: A clinical report. *J Prosthet Dent.* 2017 [epub ahead of print]
86. Hahnel S, Scherl C, Rosentritt M. Interim rehabilitation of occlusal vertical dimension using a double-crown-retained removable dental prosthesis with polyétherétherketone framework. *J Prosthet Dent.* 2017 [epub ahead of print]
87. Fonseca M, Katsoulis J. Cas clinique - Les nouveaux matériaux en implantologie - Paris : ADF 2017.
88. Bayer S, Komor N, Kramer A, Albrecht D, Mericske-Stern R, Enkling N. Retention force of plastic clips on implant bars: a randomized controlled trial. *Clin Oral Implants Res.* dec 2012;23(12):1377-84.
89. Rabiei A, Sandukas S. Processing and evaluation of bioactive coatings on polymeric implants. *J Biomed Mater Res A.* sep 2013;101(9):2621-9.
90. Barkarmo S, Wennerberg A, Hoffman M, Kjellin P, Breiding K, Handa P, et al. Nano-hydroxyapatite-coated PEEK implants: a pilot study in rabbit bone. *J Biomed Mater Res A.* feb 2013;101(2):465-71.

91. Barkarmo S, Andersson M, Currie F, Kjellin P, Jimbo R, Johansson CB, et al. Enhanced bone healing around nanohydroxyapatite-coated polyétherétherketone implants: An experimental study in rabbit bone. *J Biomater Appl.* nov 2014;29(5):737-47.
92. Johansson P, Jimbo R, Kjellin P, Currie F, Chrcanovic BR, Wennerberg A. Biomechanical evaluation and surface characterization of a nano-modified surface on PEEK implants: a study in the rabbit tibia. *Int J Nanomed.* 2014;9:3903-11.
93. Lee W-T, Koak J-Y, Lim Y-J, Kim S-K, Kwon H-B, Kim M-J. Stress shielding and fatigue limits of poly-éther-éther-ketone dental implants. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* may 2012;100(4):1044-52.
94. Sarot JR, Contar CMM, Cruz ACC da, de Souza Magini R. Evaluation of the stress distribution in CFR-PEEK dental implants by the three-dimensional finite element method. *J Mater Sci Mater Med.* juill 2010;21(7):2079-85.
95. Almasi D, Iqbal N, Sadeghi M, Sudin I, Abdul Kadir MR, Kamarul T. Preparation Methods for Improving PEEK's Bioactivity for Orthopedic and Dental Application: A Review. *Int J Biomater [Internet].* 2016 [cité 12 sept 2017];2016. Disponible sur: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4834406/>
96. Nieminen T, Kallela I, Wuolijoki E, Kainulainen H, Hiidenheimo I, Rantala I. Amorphous and crystalline polyétherétherketone: Mechanical properties and tissue reactions during a 3-year follow-up. *J Biomed Mater Res A.* 2008;84(2):377-83.
97. Ma R, Tang T. Current strategies to improve the bioactivity of PEEK. *Int J Mol Sci.* 2014;15(4):5426-45.
98. Briem D, Strametz S, Schröder K, Meenen NM, Lehmann W, Linhart W, et al. Response of primary fibroblasts and osteoblasts to plasma treated polyétherétherketone (PEEK) surfaces. *J Mater Sci Mater Med.* 2005;16(7):671-7.
99. Waser-Althaus J, Salamon A, Waser M, Padeste C, Kreutzer M, Piele U, et al. Differentiation of human mesenchymal stem cells on plasma-treated polyétherétherketone. *J Mater Sci Mater Med.* 2014;25(2):515-25.
100. Poulsson AHC, Eglin D, Zeiter S, Camenisch K, Sprecher C, Agarwal Y, et al. Osseointegration of machined, injection moulded and oxygen plasma modified PEEK implants in a sheep model. *Biomaterials.* 2014;35(12):3717-28.
101. Khoury J, Kirkpatrick SR, Maxwell M, Cherian RE, Kirkpatrick A, Svrluga RC. Neutral atom beam technique enhances bioactivity of PEEK. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B Beam Interact Mater At.* juill 2013;307(Supp C):630-4.
102. Zhao Y, Wong HM, Wang W, Li P, Xu Z, Chong EYW, et al. Cytocompatibility, osseointegration, and bioactivity of three-dimensional porous and nanostructured network on polyétherétherketone. *Biomaterials.* 2013;34(37):9264-77.
103. L HL, June W. *An Introduction To Bioceramics.* Singapour : World Scientific; 1993.
104. Jarcho M. Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics. *Clin Orthop.* 1981;(157):259-78.

105. Kane RJ, Converse GL, Roeder RK. Effects of the reinforcement morphology on the fatigue properties of hydroxyapatite reinforced polymers. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2008;1(3):261-8.
106. Suska F, Omar O, Emanuelsson L, Taylor M, Gruner P, Kinbrum A, et al. Enhancement of CRF-PEEK osseointegration by plasma-sprayed hydroxyapatite: A rabbit model. *J Biomater Appl.* 2014;29(2):234-42.
107. Nakahara I, Takao M, Goto T, Ohtsuki C, Hibino S, Sugano N. Interfacial shear strength of bioactive-coated carbon fiber reinforced polyétherétherketone after in vivo implantation. *J Orthop Res.* 2012;30(10):1618-25.
108. Nakahara I, Takao M, Bandoh S, Bertollo N, Walsh WR, Sugano N. In vivo implant fixation of carbon fiber-reinforced PEEK hip prostheses in an ovine model. *J Orthop Res.* 2013;31(3):485-92.
109. Lee JH, Jang HL, Lee KM, Baek H-R, Jin K, Hong KS, et al. In vitro and in vivo evaluation of the bioactivity of hydroxyapatite-coated polyétherétherketone biocomposites created by cold spray technology. *Acta Biomater.* 2013;9(4):6177-87.
110. Focused, Nanoscale Electron-Beam-Induced Deposition and Etching: Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences: Vol 31, No 3 [Internet]. [cité 23 déc 2017]. Disponible sur: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408430600930438>
111. Han C-M, Lee E-J, Kim H-E, Koh Y-H, Kim KN, Ha Y, et al. The electron beam deposition of titanium on polyétherétherketone (PEEK) and the resulting enhanced biological properties. *Biomaterials.* 2010;31(13):3465-70.
112. Lu T, Liu X, Qian S, Cao H, Qiao Y, Mei Y, et al. Multilevel surface engineering of nanostructured TiO₂ on carbon-fiber-reinforced polyétherétherketone. *Biomaterials.* 2014;35(22):5731-40.
113. Wu X, Liu X, Wei J, Ma J, Deng F, Wei S. Nano-TiO₂/PEEK bioactive composite as a bone substitute material: in vitro and in vivo studies. *Int J Nanomed.* 2012;7:1215-25.
114. Wang N, Li H, Lü W, Li J, Wang J, Zhang Z, et al. Effects of TiO₂ nanotubes with different diameters on gene expression and osseointegration of implants in minipigs. *Biomaterials.* 2011;32(29):6900-11.
115. Wang L, He S, Wu X, Liang S, Mu Z, Wei J, et al. Polyétherétherketone/nano-fluorohydroxyapatite composite with antimicrobial activity and osseointegration properties. *Biomaterials.* 2014;35(25):6758-75.
116. Abu Bakar MS, Cheng MHW, Tang SM, Yu SC, Liao K, Tan CT, et al. Tensile properties, tension-tension fatigue and biological response of polyétherétherketone-hydroxyapatite composites for load-bearing orthopedic implants. *Biomaterials.* 2003;24(13):2245-50.
117. Li K, Yeung CY, Yeung KWK, Tjong SC. Sintered hydroxyapatite/polyétherétherketone nanocomposites: mechanical behavior and biocompatibility. *Adv Eng Mater.* 2012;14(4):B155-65.

UNIVERSITÉ DE NANTES
UNITÉ DE FORMATION ET DE RECHERCHE D'ODONTOLOGIE

Vu le Président du Jury,



Vu et permis d'imprimer

Vu le Doyen,



Pr Bernard GIUMELLI

MERCIER (Quentin). – Les polyaryléthercétones en odontologie. 70f. ; ill ; tabl. ; 117 ref. ; 30cm (Thèse : Chir. Dent. ; Nantes : 2018)

RÉSUMÉ :

Les polyaryléthercétones sont une famille de polymères hautes performances apparus dans le milieu des années 1980. A l'inverse des principaux matériaux utilisés en prothèse et en implantologie, ils possèdent un module d'élasticité proche des tissus minéralisés de la cavité buccale et notamment de l'os. Leur biocompatibilité et leurs hautes propriétés chimiques et mécaniques en font des candidats idéaux pour une utilisation prothétique et implantaire. Cependant leur développement reste limité, du fait notamment de la bio inertie de ces polymères qui freine leur ostéo intégration. Ce travail présente les différentes applications existantes de ces matériaux en odontologie prothétique et en implantologie orale ; en s'intéressant particulièrement à leurs intérêts, limites et axes développement.

RUBRIQUE DE CLASSEMENT : Odontologie – Matériaux

MOTS CLÉS MESH

Matériaux dentaires - Dental materials

Polymères - Polymers

Prothèses dentaires - Dental prosthesis

Implants dentaires - Dental implants

JURY :

Président : Professeur GIUMELLI B.

Directeur : Professeur LE GUEHENNEC L.

Assesseur : Docteur LE BARS P.

Assesseur : Docteur JORDANA F.

ADRESSE DE L'AUTEUR :

12 Allée de l'île gloriante - 44000 NANTES

qmercier37@gmail.com