

UNIVERSITE DE NANTES

UNITE DE FORMATION ET DE RECHERCHE D'ODONTOLOGIE

Année : 2006

N°: 27

Les polymères utilisés dans les composites dentaires : concept, développement et perspectives

THESE POUR LE DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE

*Présentée
et soutenue publiquement par :*

Monsieur NGUYEN Pierre
Né le 03/06/1982

Le , devant le jury ci-dessous :

Président : M. le Professeur A. JEAN
Assesseur : M. le Professeur O. LABOUX
Assesseur : M. le Docteur D. MARION

Directeur de thèse : M. le Docteur P. WEISS

Table des matières

1. Introduction	6
2. Les composites dentaires : rappels sur la composition, la classification et les propriétés requises	7
2.1. Les composants des composites	7
2.1.1. La matrice organique.....	7
2.1.1.1. Les rôles de la matrice.....	7
2.1.1.2. Le système de monomères	7
2.1.1.3. Système initiateur pour la polymérisation radicalaire.....	8
2.1.1.4. Stabilisateurs/inhibiteurs	10
2.1.2. Charges inorganiques	10
2.1.2.1. Propriétés mécaniques et physiques.....	10
2.1.2.2. Types de charges	10
2.1.3. Agent de couplage.....	11
2.2. Classification des composites.....	12
2.2.1. Composites conventionnels ou traditionnels.....	12
2.2.2. Composites microchargés ou microfins	12
2.2.2.1. Généralités.....	12
2.2.2.2. Composites microchargés homogènes	13
2.2.2.3. Composites microchargés hétérogènes	13
2.2.3. Composites hybrides ou bichargés	13
2.2.3.1. Composition	13
2.2.3.2. Composites hybrides simples	13
2.2.3.3. Composites hybrides complexes	14
2.2.4. Classification selon la consistance du composite : composites condensables, fluides.	
2.2.4.1. Composites condensables.....	14
2.2.4.2. Composites fluides	15
2.2.5. Composites particuliers : les compomères	15
2.2.5.1. Composition	15
2.2.5.2. Réaction de formation	15
2.2.5.3. Inconvénients	16
2.3. Cahier des charges et propriétés des composites	16
2.3.1. Propriétés mécaniques.....	16
2.3.1.1. Dureté, résistance à l'abrasion	16
2.3.1.2. Module d'élasticité.....	16
2.3.1.3. Résistance à la compression.....	17
2.3.1.4. Résistance à la traction.....	17
2.3.2. Propriétés physiques.....	17
2.3.2.1. Expansion thermique, conductibilité thermique.....	17
2.3.2.2. Contraction de polymérisation	18
2.3.2.3. Absorption hydrique.....	18
2.3.2.4. Porosité.....	18
2.3.2.5. Adhésion.....	18
2.3.3. Propriété esthétiques	19
2.3.3.1. Couleur	19

2.3.3.2.	Indice de réfraction.....	19
2.3.3.3.	Translucidité et opacité	19
2.3.3.4.	Aptitude au polissage	20
2.3.3.5.	Facteurs cliniques de modulation.....	20
2.3.4.	Propriétés de radioopacités.....	20
2.3.5.	Propriétés biologiques	21
2.3.5.1.	Toxicité directe.....	21
2.3.5.2.	Toxicité indirecte.....	21
2.3.5.3.	Tolérance parodontale	22
2.3.6.	Résumé des principales propriétés physiques, mécaniques et chimiques des composites, exemples de valeurs	22
3.	Mécanismes de polymérisation	23
3.1.	Définitions.....	23
3.1.1.	Monomère	23
3.1.2.	Polymère.....	23
3.1.3.	Polymérisation.....	23
3.1.4.	Copolymère	23
3.2.	Types de polymérisation	23
3.2.1.	Polymérisation par étape	24
3.2.1.1.	Généralités.....	24
3.2.1.2.	Polymérisation par étapes par condensation	24
3.2.1.3.	Polymérisation par étapes par polyaddition	24
3.2.2.	Polymérisation par croissance de chaînes	25
3.2.2.1.	Généralités.....	25
3.2.2.2.	Mécanisme de polymérisation.....	25
3.2.2.3.	Polymérisation radicalaire.....	25
3.2.2.4.	Polymérisation ionique.....	26
3.2.2.5.	Polymérisation par ouverture de cycles	27
4.	Les monomères utilisés habituellement dans les composites.....	29
4.1.	Monomères utilisés dans les formes commerciales actuelles	29
4.1.1.	Bis-GMA et diluants (EGDMA, TEGDMA).....	29
4.1.1.1.	Bis-GMA	29
4.1.1.2.	Les diluants	30
4.1.2.	Uréthane Diméthacrylate (UDMA).....	31
4.1.3.	Bis-EMA, Bis-MA, Bis-PMA.....	32
4.1.4.	Autres monomères.....	33
4.2.	Limites des monomères actuellement utilisés.....	34
4.2.1.	Conséquences et limites au niveau clinique.....	34
4.2.1.1.	Conséquences de la contraction de polymérisation et de la contrainte associée	34
4.2.1.2.	Problèmes cliniques.....	34
4.2.2.	Limites au niveau du matériau	35
4.2.2.1.	Contraction de polymérisation et fracture du composite	35
4.2.2.2.	Dégradation, stabilisation du polymère.....	36
4.2.2.3.	Effets hygroscopiques et hydrolytiques dans le réseau polymère.....	38
4.2.2.4.	Degré de conversion, libération de monomères et toxicité	40
5.	Les nouveaux monomères et composants des composites	43
5.1.	Objectifs des améliorations	43
5.1.1.	Réduction de la contraction de polymérisation et de la contrainte de polymérisation.....	44

5.1.2.	Augmentation de la résistance à l'usure et à la dégradation	44
5.1.3.	Obtention de propriétés adhésives.....	44
5.1.4.	Obtention de propriétés anti-bactériennes, anti-cariogènes et anti-plaque	47
5.1.5.	Respect des exigences physico-chimiques.....	47
5.2.	Les facteurs déterminant le comportement du matériau	47
5.2.1.	Influence de facteurs sur la contraction et la contrainte de polymérisation	48
5.2.1.1.	Taux de diluants	48
5.2.1.2.	Fonctionnalité des monomères.....	48
5.2.1.3.	Volume des charges et le volume de contraction de polymérisation	48
5.2.1.4.	Type d'activation de polymérisation.....	48
5.2.1.5.	Méthodes de photoactivation	48
5.2.1.6.	Comportement viscoélastique	49
5.2.1.7.	Cinétique de polymérisation.....	49
5.2.1.8.	Mise en place clinique.....	49
5.2.2.	Relation entre les différentes propriétés des composites	50
5.2.2.1.	Concentration d'initiateur/actif et degré de polymérisation.....	50
5.2.2.2.	Densité de réticulation.....	50
5.2.2.3.	Résistance à la flexion, module de flexion, dureté.....	50
5.2.2.4.	Volume des charges et contrainte résiduelle	50
5.3.	Les composites et monomères récents	52
5.3.1.	Monomères non réducteurs	52
5.3.1.1.	Monomères polymérisant par ouverture de cycles.....	52
5.3.1.2.	Monomères polymérisants par cyclopolymérisation.....	58
5.3.1.3.	Dendrimères, monomères cristallin-liquides.....	59
5.3.2.	Analogues et substitués du Bis GMA	62
5.3.2.1.	Analogues du Bis-GMA fluorés.....	62
5.3.2.2.	Les substitués du Bis-GMA	65
5.3.3.	Monomères radio-opaques	67
5.3.4.	Systèmes de monomères « anti-cariogènes ».....	67
5.3.4.1.	Généralités.....	67
5.3.4.2.	Modifications du système de résine	68
5.3.4.3.	Le MDPB	68
5.3.4.4.	Modifications des charges : utilisation de l'argent et du MDPB comme agent anti-bactérien	69
5.3.5.	Système de monomères incluant des fluorures	70
5.3.5.1.	Généralités.....	70
5.3.5.2.	Problèmes actuels et objectifs de recherche.....	70
5.3.5.3.	Monomères fluorés étudiés récemment.....	71
5.3.6.	Systèmes de monomères résistants et à haute conversion.....	73
5.3.6.1.	Généralités.....	73
5.3.6.2.	Différentes méthodes utilisées	73
5.3.7.	Céramiques modifiées organiquement (Ormocer®)	74
5.3.7.1.	Généralités.....	74
5.3.7.2.	Composition et structure	74
5.3.7.3.	Formation	75
5.3.7.4.	Propriétés générales des Ormocers®	76
5.3.7.5.	Propriétés des composites utilisant la technologie Ormocer®.....	77
5.3.7.6.	Objectifs de des travaux de recherche.....	78
5.3.8.	Autres types de monomères	78
5.3.8.1.	Polysiloxanes.....	78

5.3.8.2.	Siloranes	79
5.3.8.3.	Méthacrylates trifonctionnels	80
5.3.8.4.	Monomère de BTDMA	81
5.3.8.5.	Monomère de beta-cyclodextrine méthacrylé	82
5.3.8.6.	Monomère de POSS méthacrylé	82
5.4.	Renforcements des charges	83
5.4.1.	Renforcement des charges par de l'hydroxyapatite	83
5.4.2.	Composite renforcés par des fibres	84
5.4.3.	Composite renforcés par des « whiskers »	84
5.4.4.	Renforcement par des nanocharges - Nanocomposites.....	85
5.5.	Brevets de nouveaux composites	85
5.5.1.	Description des brevets	86
5.5.2.	Discussions.....	95
6.	Conclusions et perspectives	97

1. Introduction

Un composite est un matériau hybride, souvent composé de matériau organique ou polymère et de matériau inorganique pour obtenir des propriétés particulières allant au-delà de celles de chaque composant. Les premiers composites dentaires utilisant le Bis-GMA et de la silice, ont été commercialisés vers le milieu des années 1960 pour la restauration des dents antérieures [75]. Ces matériaux offrent un avantage cosmétique indéniable par rapport à l'amalgame traditionnel ou aux silicates [25]. Cependant, la longévité de ces matériaux n'est pas aussi performante que celle d'un amalgame dans les restaurations dentaires, ce qui pose un problème d'utilisation pratique dans les actes de soins.

Pour apporter des solutions à ce problème, des travaux de recherche ont été entrepris de façon intensive dans les laboratoires et industries et des solutions ont été trouvées et proposées. Cependant, malgré de nombreuses améliorations qui ont permis d'étendre leurs indications, les composites actuels montrent encore des inconvénients limitant leurs utilisations dans les soins pratiques [75]. Les principaux problèmes des matériaux composites sont leur faible résistance à l'usure sous l'effet de la mastication, entraînant une perte de la forme anatomique originelle et le scellement marginal imparfait dû au phénomène de contraction de polymérisation, responsable d'une infiltration secondaire et de l'échec de la restauration.

Le développement de nouveaux composites durant ces dernières années s'est essentiellement porté sur l'optimisation des mécanismes d'initiation et sur le développement des charges alors que le système de monomères est resté presque inchangé [75]. La plupart des composites commerciaux contiennent encore aujourd'hui du Bis-GMA, monomère qui a été inventé en 1956 par Bowen, et qui a été le précurseur de nombreuses formulations et variations de composites qui existent aujourd'hui. D'autres axes de recherche récents sur les monomères/polymères utilisés dans les composites ont été entrepris, aboutissant à des résultats particulièrement intéressants qui pourraient être utilisés dans les composites commerciaux dans un avenir proche.

Dans ce travail, nous présentons dans un premier temps, un rappel sur la composition générale des composites et sur leur classification. Ensuite les différents mécanismes de polymérisation qui ont lieu lors de la formation des composites seront détaillés. Dans la section suivante, nous présenterons les polymères habituellement utilisés dans les composites commerciaux. Les problèmes spécifiques, liés à leur utilisation, seront évoqués, et les polymères à l'état expérimental ou en cours d'investigation pour une utilisation future probable dans des formes commerciales, ainsi que certains composants présentant un intérêt potentiel seront également présentés. Enfin, les tendances actuelles, en matière de recherche et de développement, au regard de brevets récemment déposés, seront décrites et analysées.

2. Les composites dentaires : rappels sur la composition, la classification et les propriétés requises

En odontologie, les composites sont définis comme des matériaux de reconstitution plastiques, cosmétiques, adhésifs aux tissus dentaires calcifiés grâce à l'utilisation d'un adhésif après traitement des surfaces à coller [107]. Ils durcissent après leur insertion dans une cavité dentaire due à une perte de substance, afin de reconstituer durablement la morphologie et la fonction de l'organe traitée. D'un point de vue chimique, les composites sont définis comme une combinaison tridimensionnelle d'au moins deux matériaux de nature chimique différente avec une interface distincte séparant les composants [75]. Le principe des composites repose sur la sommation des performances de chaque matériau constitutif du composite afin de faciliter la mise en œuvre et d'améliorer la résistance physico-chimique et mécanique du matériau final [107].

Les composites dentaires sont constitués de trois composants principaux : une matrice organique, un renfort et un liant. D'autres composants peuvent être inclus tels que des ingrédients catalytiques, des pigments, des inhibiteurs de prise [107]. Etant donné l'existence de nombreux types de composites liée à leur composition extrêmement variable, une classification reposant essentiellement sur leur type de charges a été établie afin de faciliter le choix et l'indication lors la phase de restauration.

2.1. Les composants des composites

2.1.1. La matrice organique

La matrice organique est constituée d'un système de monomères, d'un système initiateur de la polymérisation et de stabilisateurs.

2.1.1.1. Les rôles de la matrice

La matrice joue plusieurs fonctions [107] :

- Assurer la liaison entre les éléments du renfort
- Protéger la structure contre les agressions chimiques, mécaniques et l'abrasion
- Assurer les propriétés transverses du matériau.
- Répartir et transmettre les contraintes vers les charges inorganiques

Toutefois, la matrice engendre certains inconvénients d'utilisation tels que la contraction de polymérisation et la prise d'eau [75].

2.1.1.2. Le système de monomères

Le système de monomères utilisé dans les composites durant ces dernières années a peu évolué [75]. On retrouve essentiellement :

- des monomères mono/di-méthacrylates (comme le Bis-GMA, l'UDMA). La matrice de Bis-GMA ou matrice de Bowen est la plus répandue [16].
- des diluants : le EGDMA et le TEGDMA sont les plus répandus. Ils ont pour rôle de diminuer la viscosité du système et de permettre l'insertion du composite dans les cavités dentaires [16].

Les monomères utilisés en odontologie sont généralement sous forme liquide, ils sont transformés en forme solide pendant la polymérisation, processus permettant la formation du polymère à partir des monomères [26, 107].

2.1.1.3. Système initiateur pour la polymérisation radicalaire

Le système d'initiation permet d'engendrer la polymérisation. Il existe deux types d'amorçages de la polymérisation selon la composition utilisée : l'amorçage chimique et l'amorçage photochimique.

2.1.1.3.1. Amorçage chimique

L'amorçage chimique a été utilisé dans les tous premiers composites dentaires qui se présentent sous la forme de deux pâtes [13]. Une pâte contient un *accélérateur* (ou activateur) et l'autre pâte contient un *amorçeur* (ou initiateur)[107].

Les amorçeurs sont par exemple des hydroperoxydes et des peroxydes (peroxyde de benzoyle) (0,3-2%) ou bien des composés azotés. Ils sont capables d'induire des radicaux libres qui agissent sur les monomères en provoquant l'ouverture de la double liaison vinylique et l'allongement du polymère [13].

L'accélérateur est une amine tertiaire (comme le N,N-dihydroxyethyl-p-toluidine) (0,75%). Elle entraîne la décomposition de l'amorçeur ce qui déclenche la polymérisation (Figure 01).

- Les inconvénients de ce système sont les suivants [78] :
- le malaxage des deux pâtes ne donne pas une répartition parfaite
 - la polymérisation est souvent incomplète
 - la réaction est inhibée par l'oxygène de l'air (concrétisée par une couche superficielle légèrement collante qu'il faut supprimer par polissage) et par des molécules telles que les phénols (ce qui contre-indique l'utilisation d'oxyde de zinc eugénol sous les composites).

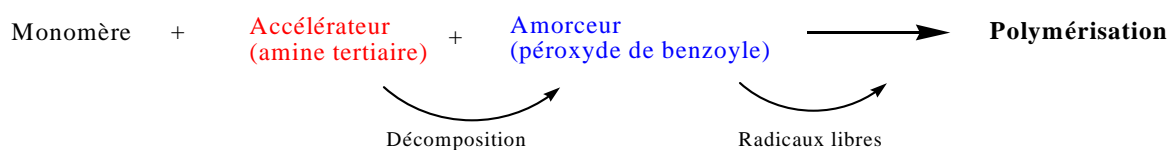


Figure 01 : Principe de l'amorçage chimique

2.1.1.3.2. Amorçage photo-chimique

L'amorçage photo-chimique repose sur l'utilisation des photons lumineux et ultraviolets véhiculant l'énergie [78]. Sous l'effet du rayonnement, les photo-initiateurs sont dégradés et engendrent des radicaux libres qui vont déclencher la réaction.

Les photo-initiateurs les plus utilisés sont les dérivés de la benzoïne, la benzophénone, l'acétophénone et la dicétone [78].

Il existe deux types d'activation par la lumière :

- lumière ultraviolette (UV) (10-400nm) : elle n'est plus utilisée en raison de nombreux inconvénients (risques de nocivité au niveau des yeux, épiderme etc...). Les composites photopolymérisant par les UV contiennent de l'éther méthylique de benzoïne qui est décomposé en radicaux libres sous l'effet des rayons [102].

- lumière blanche (450nm) : elle est plus performante et dénuée des effets de photosensibilisation propres aux UV. Les composites qui photopolymérisent par cette lumière nécessite l'incorporation d'un *photoinitiateur* comme la camphoroquinone le plus souvent (à 0,2%) et d'une amine organique comme le DMAEMA (diméthylaminoethyl methacrylate) ou le diméthyl-p-toluide (à 0,1%) [16]. Sous l'action du rayonnement lumineux (450-500nm), la camphoroquinone (CQ) se combine à l'amine ; il s'effectue ensuite une dissociation en deux radicaux libres qui initient la réaction [78] (Figure 02).

Les avantages d'utiliser l'amorçage photo-chimique résident dans l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques (absence de malaxage du matériau) et dans l'obtention d'une meilleure stabilité et d'une conservation du matériau (absence de peroxyde) [78].

Les inconvénients viennent de la sensibilité aux lampes chirurgicales lorsque l'exposition à la lumière est prolongée, entraînant une polymérisation partielle qui elle-même augmentent la viscosité des composites et diminue la fluidité [16, 102].

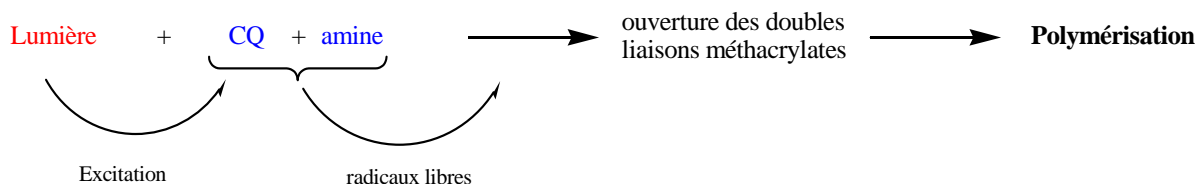


Figure 02 : Principe du photo-amorçage

2.1.1.4.Stabilisateurs/inhibiteurs

Ils permettent le contrôle des périodes d'induction et assurent ainsi une meilleure conservation du produit. Les inhibiteurs les plus utilisés sont les hydroquinones et les phénols [78].

Les quantités utilisées sont infimes (300-1000 ppm) pour diminuer la possibilité d'une pré-polymérisation de la matrice [16].

Des stabilisateurs aux UV peuvent être aussi utilisés pour prévenir les effets de la décoloration par des sources UV (discothèques...). L'utilisation de pigments d'oxydes de fer permet d'améliorer la stabilité chimique et de maintenir la couleur du matériau dans la cavité buccale [16].

2.1.2. Charges inorganiques

Les charges sont des éléments renforçant les composites [107]. Elles assurent les propriétés mécaniques et physiques des composites [78].

2.1.2.1.Propriétés mécaniques et physiques

Les charges permettent d'augmenter la viscosité, la densité, la rigidité, la dureté, la stabilité dimensionnelle et la résistance à la compression. Elles diminuent la résistance à la traction et à la flexion [107].

Elles jouent également un rôle dans l'amélioration des propriétés de manipulation, de la radioopacité, de la diminution du coefficient d'expansion thermique des composites mais en aucun cas elles ne permettent, en tant que telles, de minimiser la contraction de polymérisation [16]. L'association de plusieurs types de charges permet d'obtenir une grande variété d'améliorations des propriétés des composites.

Les propriétés suivantes sont requises pour les charges [16] :

- Une résistance à l'environnement chimique de la cavité buccale
- Une correspondance de l'indice de réfraction des charges avec la matrice polymère, il ne doit pas y avoir de différence entre les 2 indices. Habituellement, l'indice de réfraction de la matrice polymère est proche de 1.5. Si l'indice des charges est très différent de cette valeur, le composite apparaîtra opaque, ce qui pose un problème esthétique et une difficulté à la polymérisation [33].
- Une dureté acceptable avec un effet renforçant sur la matrice.

2.1.2.2.Types de charges

Il existe de nombreux types de charges pouvant être utilisées dans les composites telles que les charges en céramiques, les charges de verre et les charges de quartz et de silice.

2.1.2.2.1. Charges en céramiques

On peut citer l'oxyde de silicium SiO_2 (ou silice), l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 (ou alumine) dont la stabilité est bien connue.

2.1.2.2.2. Charges de verres

Ce sont des mélanges amorphes de silice de chaux de soude. On peut citer [107]:

- Les silicates d'aluminium
- Les silicates de lithium
- Les verres de borosilicate
- Les verres contenant du baryum et strontium (ayant des propriétés de radio-opacité).

2.1.2.2.3. Charges de quartz, silice

Elles peuvent se présenter soit sous forme de macrocharges (de 1 à 5 μm) de forme irrégulière soit sous forme de microcharges (de 0,04 à 0,1 μm) de forme sphérique. La combinaison des microcharges et macrocharges donne un composite dit « hybride » [78].

2.1.3. Agent de couplage

L'agent de couplage assure la liaison entre la matrice organique et les charges inorganiques [107]. Il permet la répartition des contraintes subies par le composite et assure son bon comportement physique et mécanique [78]. Il réduit aussi la dégradation hydrolytique qui se produit à l'interface entre les deux phases [16].

Il existe deux types d'ancrages des charges à la matrice :

- *L'ancrage mécanique* : il repose sur la rugosité et l'imperfection des particules de charges, qui créent des zones d'ancrage dans la résine de monomère une fois que celle-ci est polymérisée. L'ancrage est réalisé soit par le mordantage des particules de charge par un acide fort comme l'acide chlorhydrique, soit par le frittage des particules entre elles [16].

- *L'ancrage chimique* : il est réalisé par l'utilisation d'un vinyle-silane ou du méthacrylate oxypropyle triméthyle silane qui est déposé à la surface des charges sous forme de solution aqueuse avec une concentration de 0,025-2% pour pouvoir créer au moins un monocouche. Il fait le lien chimique entre la matrice et les charges par réaction entre le groupe vinyle et les groupes méthacryliques. Il a été montré qu'il fallait plusieurs couches d'agents de couplages pour assurer des propriétés mécaniques sur le long terme [16].

2.2. Classification des composites

La classification des composites peut être faite selon le type de charges utilisées et leur consistance. Une catégorie de composites à part peut être mise en évidence. Il s'agit des composites, qui se distinguent des composites habituellement utilisés par leur composition et leurs propriétés différentes.

2.2.1. Composites conventionnels ou traditionnels

Les composites conventionnels ou traditionnels contiennent des macrocharges de diamètre allant de 5 à 30 μm pour les plus anciens et de 1 à 5 μm pour les plus récents [78].

Leurs qualités physiques et mécaniques sont bonnes. Cependant, leur résistance à l'abrasion et leur qualité de polissage sont insuffisantes. Leur porosité est importante et est source de rétentions et de décolorations.

Il existe des composites modifiés [78, 102] qui contiennent des particules de taille plus réduites (8 μm) et des microcharges de silice de 0,04 μm mais leurs qualités sont peu améliorées. D'autres sont à base de diuréthane.

Ces composites sont indiqués pour des reconstitutions molaires postérieures du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques et propriétés esthétiques faibles [107].

2.2.2. Composites microchargés ou microfins

2.2.2.1. Généralités

Les composites microchargés sont caractérisés par la dimension sub-micronique de leurs particules de charge appelées aérosils (0,04 μm), obtenues par hydrolyse et précipitation à haute température de particules d'oxyde de silice (d'où l'appellation d'oxyde de silice pyrogène ou pyrolytique pour les aérosils) [102].

Ils ont l'avantage d'être esthétiques, leurs particules étant de dimension inférieure à la longueur d'onde visible. Ils sont indiqués pour les reconstitutions antérieures.

Cependant, les propriétés mécaniques sont moins bonnes, et ils sont généralement non radio-opaques. Récemment, de faibles concentrations de charges de trifluoride ytterbium ont été rajoutées pour obtenir une radioopacité [33]. La résistance à la compression varie en moyenne de 255 à 335 MPa, elle est supérieure à celle des composites conventionnels (210-290 MPa) [78, 102]. La résistance à l'usure vis-à-vis des aliments est bonne mais le module d'élasticité est très inférieur aux composites traditionnels et hybrides [78]. Ils présentent une usure et une dégradation marginale plus importante par rapport à des composites comportant plus de charges [33].

La quantité de charge doit être extrêmement réduite lors de la fabrication du composite, du fait de l'augmentation importante de la viscosité du matériau par les aérosils. De ce fait le pourcentage de résine matricielle est très important ce qui entraîne une dégradation des propriétés du composite (avec un coefficient d'expansion thermique et une rétraction de prise défavorables) [102].

2.2.2.2.Composites microchargés homogènes

Ils sont constitués de charges d'aérosils réparties de façon homogène dans la matrice [107]. Ils permettent d'avoir des surfaces extrêmement lisses et une excellente qualité de polissage [16]. Cependant, du fait de la difficulté d'incorporer de si petites charges (0,04-0,2 μm) dans le matériau, les composites microchargés homogènes n'ont pas été commercialisés [16, 102].

2.2.2.3.Composites microchargés hétérogènes

Ils sont constitués de particules d'aérosils pures (0,04 μm) et de particules pré-polymérisées (25 μm) [33]. On peut les répartir en trois sous-groupes [78, 102] :

- Les composites à particules pré-polymérisées en forme de copeaux : ils sont les plus utilisés dans les régions antérieures et constituent la grande majorité des composites microchargés [16, 102].
- Les composites à particules pré-polymérisées sphériques : la forme sphérique des particules permet d'augmenter le volume de charges dans le composite et ainsi de diminuer la contraction de prise [11, 16].
- Les composites à particules d'aérosils agglomérées : ils ont une excellente qualité de surface et de finition mais ils ont été peu développés [16].

Ils sont caractérisés par une excellente qualité de polissage et leurs surfaces restent lisses au cours du temps. Leur résistance à l'usure est bonne. Cependant, du fait que le volume de charges soit inférieur à celui des composites traditionnels et hybrides, la contraction de polymérisation est plus importante. De plus, ils peuvent se fracturer s'ils sont soumis à des forces occlusales importantes [16]. Ils sont contre-indiqués dans les cavités de classe IV et des cavités modérées à larges de classe I et II [33].

2.2.3. Composites hybrides ou bichargés

2.2.3.1.Composition

Ils sont composés d'un mélange de macrocharges (1 μm) et de microcharges [16, 107]. Ils ont l'avantage d'être généralement radio-opaques. Leur résistance à la compression est de 350-400 MPa. La résistance à l'usure est bonne [102].

2.2.3.2.Composites hybrides simples

Ils sont constitués de macrocharges de composites traditionnels et de microcharges. Ces matériaux possèdent une haute densité de charges et des qualités physico-chimiques et mécaniques améliorées. Ils sont indiqués pour les restaurations postérieures.

On peut les classer en trois sous-groupes [78, 102] :

- charge <65% en volume, macroparticules de dimension moyenne
- charge <65% en volume, macroparticules <2 µm, représentant bon compromis entre les qualités des microchargés et hybrides hautement chargés pour les restaurations de classe IV
- charge >65%, charges variées en forme et en dimension

2.2.3.3.Composites hybrides complexes

Ils contiennent des charges très diversifiées : des micro-particules d'aérosils seules ou agglomérées, des charges conventionnelles de petite dimension ou des particules pré-polymérisées en copeaux ou sphériques [102].

2.2.4. Classification selon la consistance du composite : composites condensables, fluides.

La consistance d'un composite est un facteur important de choix et d'utilisation. En effet, selon le cas, le praticien doit adapter le composite dans les soins et doit pouvoir rectifier la consistance du composite. Les composites disponibles sur le marché peuvent être de consistance « normale » ou « fluide ». D'autres composites appelés composites « postérieurs » ou « condensables » ayant une consistance plus visqueuse que les précédents.

2.2.4.1.Composites condensables

Les composites condensables constituent une alternative aux amalgames pour la restauration de cavités dentaires postérieures. Le terme *condensable* est employé pour faire référence aux propriétés de manipulation de ces composites qui sont comparables à celles de l'amalgame. Cependant, les composites ne sont pas à proprement parler « condensables » car ils n'ont pas les mêmes caractéristiques de prise que l'amalgame. Le terme de composite « compactable » est alors de plus en plus employé [64].

Ces composites possèdent une viscosité plus élevée que les composites conventionnels et sont moins collants, ce qui permet de les compacter plus facilement et d'obtenir des points de contacts plus serrés dans les cavités de classe II [1]. Leur composition est similaire, mais ils possèdent un contenu en charges plus élevé et peuvent contenir des fragments de fibres ou des charges de grosse granulométrie. Leur résistance à la flexion est par conséquent un peu plus élevée que les composites conventionnels [64]. Cependant, il existe une grande variabilité au niveau des propriétés mécaniques des composites commercialisés. Par conséquent, leur utilisation ne doit pas se limiter à une seule indication. Plusieurs facteurs (usure, type de charges, absorption d'eau) doivent être pris en compte avant de les utiliser sur les dents postérieures [1].

2.2.4.2. Composites fluides

Les composites fluides contiennent des charges de l'ordre de 52 à 68% en poids [64] et moins de 50% en volume [18]. La plupart d'entre eux sont des composites de type hybrides à particules fines. Ils sont indiqués pour la restauration de petites cavités, et peuvent être utilisés comme couche initiale de restauration dans les grandes cavités. Cependant, à cause de leur faible teneur en charges, leur contraction de polymérisation est plus élevée que celle des composites conventionnels ou condensables (jusqu'à 5% de contraction en volume) [18, 64].

2.2.5. Composites particuliers : les compomères

Les compomères ont été développés depuis 1993 [54]. Les premiers commercialisés ont été le Dyract® et le Composglass® comportant la résine TCB (figure 03) [67]. Ce sont des matériaux de restauration dentaire photopolymérisables. Ils sont également appelés « composites modifiés par des polyacides ». Le terme « compomère » vient de la contraction de deux termes : « composite » et « verre ionomère » [64]. Ce sont des matériaux de reconstitution cosmétiques, plastiques et adhésifs qui ont été conçus dans la perspective d'obtenir les avantages des composites et des ciments de verre ionomère, à savoir des capacités de libération de fluor, une facilité d'utilisation et des propriétés d'adhésion [107].

2.2.5.1. Composition

Ils sont constitués d'une matrice constituée de monomères diméthacrylés avec des photoamorceurs avant polymérisation. Il n'y a pas d'eau dans la formulation.

Un des monomères diméthacrylés est caractérisé par la présence de groupements acides carboxyliques sur son squelette carboné.

Les charges sont à potentiel basique comme les verres utilisés dans les CVI (verres d'aluminosilicates de calcium et strontium)[107].

2.2.5.2. Réaction de formation

La réaction commence par une polymérisation radicalaire, comme celle des matrices de composites dentaires traditionnels. La polymérisation aboutit après la propagation et la terminaison, à un réseau tridimensionnel insoluble et infusible du même type que celui des composites [107].

Ensuite, une réaction de type acide base a lieu en présence du mélange de monomères, des charges et de l'eau.

L'eau à la périphérie de la reconstitution ou à la surface de la dentine va pénétrer lentement dans le composite durci. L'eau absorbée va entraîner une ionisation des acides carboxyliques. Ce processus libère des protons, qui vont réagir avec les charges de verres et former des cations di ou trivalents et du fluor. Les interactions électrostatiques développées par les cations avec les anions des monomères et également avec les atomes de calcium de la dentine permettent de les connecter ensemble. Une adhésion du compomère aux structures minérales de la dent est donc obtenue [107] mais celle-ci n'est pas identique à celle d'un CVI.

La différence réside dans le fait que, d'une part le nombre de groupes d'acides carboxyliques est faible et d'autre part, les liaisons mises en jeu ne sont pas des liaisons ioniques comme dans le cas des CVI [67].

2.2.5.3. Inconvénients

Bien que les compomères aient été conçus pour combiner les avantages des composites (bonnes propriétés mécaniques, facilité de manipulation, faible sensibilité de l'eau sur la dureté du matériau) et ceux des CVI (absence de contraction de polymérisation, adhésion naturelle aux structures dentaires, libération de fluor) [64], leurs propriétés mécaniques restent inférieures à celles des composites mais supérieures à celles d'un CVI. De plus, la résistance à l'usure évaluée *in vitro* est moins bonne par comparaison aux composites conventionnels [67]. Les problèmes de rétraction de prise et de biocompatibilité n'ont également pas été forcément résolus par les fabricants de ces matériaux [107].

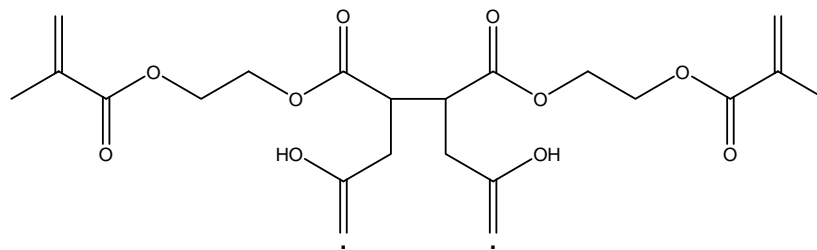


Figure 03 : monomère de TCB

2.3. Cahier des charges et propriétés des composites

2.3.1. Propriétés mécaniques

2.3.1.1. Dureté, résistance à l'abrasion

La dureté est la résistance du composite à la déformation plastique, elle conditionne en partie l'usure de la surface. Elle varie selon la concentration de charges, le type de matrice, la méthode de polymérisation.

L'usure est due à la perte de substance matricielle à la surface du composite, suivie de l'exfoliation des charges. Elle s'accélère dans le temps sous l'effet des contraintes diverses qui engendrent des fissures et des fractures, favorisées par les porosités du matériau. Plusieurs facteurs cliniques accélèrent le processus d'usure : occlusion traumatogène, situation postérieure de la restauration, grande étendue, qualité de la manipulation et finition du composite.

2.3.1.2. Module d'élasticité

Le module d'élasticité ou module de Young est le rapport entre la contrainte et la déformation. Il traduit la rigidité du matériau. Les composites microchargés présente le module le plus bas.

2.3.1.3. Résistance à la compression

C'est la comportement du matériau lorsqu'il est soumis à une force de compression.

Elle entre en jeu lors de la mastication car la plupart des forces produites sont compressives [26]. Les composites hybrides présentent une résistance à la compression la plus proche de celle de l'amalgame et de la dentine. Elle atteint rapidement sa valeur maximale (90% au bout d'une heure) contrairement à l'amalgame (33% au bout d'une heure), ce qui constitue un avantage clinique évident à condition que le composite ait été manipulé en l'absence d'humidité lors de sa mise en place [78].

2.3.1.4. Résistance à la traction

C'est la qualité du matériau lorsqu'il est soumis à une force de traction.

Les composites hybrides apparaissent être les plus performants. Leur bonne résistance à la traction autorise une réduction des largeurs des préparations occlusales [78].

2.3.2. Propriétés physiques

2.3.2.1. Expansion thermique, conductibilité thermique

Ce coefficient peut être déterminé expérimentalement par la mesure des déformations du composite en fonction de la température.

La dilatation thermique représente la variation de volume V d'un matériau porté à une température T élevée Elle est définie par le coefficient de dilatation [101] :

$$\alpha(T) = \frac{dV}{dT}$$

Le coefficient d'expansion thermique des composites est deux à six fois plus élevé que celui de l'émail ($11 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) et de la dentine ($8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [16]. Il augmente avec la quantité de résine dans le matériau.

Une dilatation non compensée du composite se produit lorsque le patient boit ou mange des substances de température différente de la cavité buccale. La température des aliments peut varier entre 0°C à 67°C [70]. Bien que les variations volumiques soient faibles, la répétitions des contractions et dilatations dans le temps entraînent la formation de hiatus périphériques, de fissures, favorisant la pénétration des bactéries et des fluides buccaux responsables de l'apparition de caries secondaires [16].

Les composites microchargés du fait de leur haut contenu en monomère présentent un coefficient d'expansion thermique supérieur à celui des composites hybrides et macrochargés [78].

Dans les résines dentaires utilisant les monomères de méthacrylate (Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, Bis-EMA, PCDMA), il a été montré que ce coefficient dépend de la concentration des charges (silice, verre, baryum, zirconium) mais également de la structure chimique de la matrice polymère [84].

2.3.2.2. Contraction de polymérisation

Après la polymérisation, une contraction (ou retrait) du matériau a lieu. Elle se traduit par une diminution des dimensions du composite. Au cours de la polymérisation, les molécules de monomères équidistantes de 0,3 à 0,4 nm (distances de Van der Waals) se redistribuent dans l'espace formant un réseau de chaînes macromoléculaires ayant des distances covalentes de 0,15 nm de longueur environ [75, 78]. L'importance de la contraction dépend du nombre de liaisons covalentes formées et de la taille des monomères [33].

La contraction peut être compensée par l'environnement oral, car au cours du temps, le composite absorbe des solvants, ce qui augmente son volume. Les composites microchargés absorbent 2,5 fois plus d'eau que les composites macrochargés à cause du volume plus important de résine. L'expansion est limitée par le fait que les liquides absorbés viennent occuper les espaces vides laissés par les molécules de monomères ou oligomères libres éluées, ce qui ne compense pas totalement le volume total de contraction [16]. La contraction de polymérisation a été estimée entre 1,67 à 5,68 % pour les composites microchargés.

2.3.2.3. Absorption hydrique

Elle est déterminée principalement par la possibilité de pénétration des molécules d'eau dans le polymère. Elle est favorisée par les porosités et les fissures et constitue un facteur de dégradation des composites dans les fluides buccaux. Cependant elle peut compenser le retrait de polymérisation par imbibition du composite et augmente par conséquent son volume. L'équilibre hydrique est atteint au bout de 1 à 2 semaines. Sur le plan de l'absorption hydrique, les composites hybrides présentent le meilleur comportement car ils ne contiennent qu'un faible volume de matière organique [78].

2.3.2.4. Porosité

La porosité est peu importante pour les composites photopolymérisants. Elle dépend surtout de la manipulation, du protocole clinique et du conditionnement du composite [78].

2.3.2.5. Adhésion

L'adhésion d'un revêtement à un substrat est due aux forces intermoléculaires sur toute la surface de contact des matériaux. En général, les forces de liaison ionique ou covalente sont énergétiquement importantes, et assurent une bonne adhésion. Du point de vue macroscopique, l'adhésion représente la force mécanique nécessaire pour séparer le

revêtement du substrat. Pour s'assurer d'une bonne adhésion entre deux matériaux, on peut favoriser la formation des liaisons énergétiques entre atomes ou l'accrochage mécanique aux surfaces par des traitements adéquats.

Plusieurs techniques de mesure sont disponibles pour évaluer la qualité de l'adhésion : i) *test de traction* exercée sur l'ensemble revêtement/substrat. Le collage des matériaux sur les plots est nécessaire ; ii) *test de pelage* à l'aide d'un ruban adhésif en mesurant la force nécessaire au pelage ; iii) *tests de rayure* (scratch test) par application d'une force sur une pointe se déplaçant sur la surface du revêtement et déterminer la force qui provoque la rupture de l'adhésion.

En dentaire, l'adhésion des matériaux à la dentine est importante pour s'assurer du maintien du revêtement. Des techniques de préparation de la surface de la dentine sont bien connues : mordantage (etching), apprêt dentinaire (primer) permettant d'obtenir des force de liaison de l'ordre de 20-30 MPa [72]. Pour améliorer encore l'adhésion des films polymères à une surface inorganique, on utilise également des silanes pour promouvoir les liaisons entre atomes de natures différentes [60].

2.3.3. Propriété esthétiques

2.3.3.1. Couleur

La couleur propre du polymère, quand il est transparent, est donnée par le spectre d'absorption dans le visible, qui est lié à la structure chimique des macromolécules. La couleur évolue quand la longueur d'onde des séquences augmente. Le changement de structure du polymère entraîne un changement de couleur [21].

Les pigments jouent un rôle primordial dans la couleur. Ils constituent un obstacle à la pénétration de la lumière [78].

2.3.3.2. Indice de réfraction

L'indice de réfraction doit se rapprocher des tissus dentaires avoisinants pour obtenir un effet esthétique correct [78].

2.3.3.3. Translucidité et opacité

La translucidité permet la pénétration diffuse de la lumière, l'opacité l'empêche. Elles doivent être comparables aux tissus dentaires avoisinants [78].

L'opacité provient de la présence des charges qui donnent une teinte au matériau et absorbent le rayonnement ultraviolet [21].

Si le composite est très clair ou translucide, certains photoinitiateurs tels que le PPD (pheny propane dion) peuvent être utilisés à la place de la camphoroquinone, qui donne une teinte légèrement jaune au matériau polymérisé [13].

2.3.3.4. Aptitude au polissage

La surface du matériau doit apparaître lisse comme l'émail pour garantir un résultat esthétique. Les composites présentant de petites charges permettent d'obtenir des surfaces plus lisses et esthétiques au polissage [78].

2.3.3.5. Facteurs cliniques de modulation

Les facteurs cliniques de modulation comprennent [78] :

- le choix de la teinte
- la connaissance incertaine de la translucidité du matériau. Les composites microchargés du fait d'une grande teneur en matériau organique sont plus translucides que les autres catégories.
- les modifications de teinte dans le temps. Elles peuvent être provoquées par deux phénomènes distincts :
 - la réactivité incomplète des amines, qui modifie la structure du polymère et par conséquent la couleur. Les matériaux récents sont moins sensibles à cette modification
 - la modification des propriétés de surface du matériau obtenues après polissage. L'hydrophilicité de la matrice est un élément défavorable.
- le recours à des éléments modificateurs ou correcteurs comme la superposition de matériaux de couleur ou translucidité différentes, ou l'apposition en sous couche d'opacifiants.

2.3.4. Propriétés de radioopacités

L'obtention de propriétés radio-opaques au niveau des composites permet de déceler les reprises éventuelles de caries, les défauts marginaux et également d'évaluer la bonne adaptation des points de contacts et du contour interproximal [64].

La radio-opacité est obtenue par l'utilisation de verres contenant du baryum et du strontium. Certaines charges métalliques telles que l'étain, le titane et le niobium rendent également les matériaux radioopaques. Les composites hybrides destinés aux reconstitutions postérieures présentent une radioopacité suffisante. Le baryum semble donner la meilleure radio-opacité mais plusieurs éléments avec un numéro atomique élevé ont été récemment adoptés : Zinc, zirconium, strontium, lanthane et ytterbium[16]. L'utilisation de trifluorure d'ytterbium dans les composites permet également une libération de fluor au cours du temps.

L'utilisation de verres de baryum pose des problèmes de toxicité à cause de leur instabilité dans un environnement humide, ce qui a pour conséquence une diffusion des ions baryum et une dégradation du composite [16].

2.3.5. Propriétés biologiques

2.3.5.1. Toxicité directe

La toxicité directe est liée à la matrice polymère employée. Les composites pauvres en charges inorganiques sont donc considérés comme les plus « dangereux » [78]. En effet :

- les fonctions cétone et alcool du Bis-GMA sont les plus irritantes
- les groupements époxy inertes sont les mieux tolérés
- les polyuréthanes semblent dotés d'une meilleure tolérance biologique
- une polymérisation incomplète favorise cette toxicité, par la libération de monomères résiduels

La prévention de la toxicité doit se faire par :

- la mise en place d'une protection dentino-pulpaire si le composite est placé à proximité de la pulpe,
- et par une méthode de polymérisation adéquate.

2.3.5.2. Toxicité indirecte

La toxicité indirecte est liée à un défaut de méthodologie clinique. Elle est plus déterminante que la toxicité directe [78]. Un manque d'herméticité entre le composite et la dent est responsable de la création d'espaces accessibles par les bactéries et les toxines issues du milieu buccal, pouvant parvenir à la pulpe par les tubuli dentinaires.

La prévention consiste à préparer des cavités adhésives et à mettre en place un champ opératoire étanche.

D'autres éléments contribuent également à la toxicité lors de la mise en place du composite [15]:

- *la technique de collage utilisée*: une technique de mordantage total dans des cavités profondes proches de la pulpe peut entraîner une réaction inflammatoire pulpaire. L'utilisation de systèmes automordantants peut être alors indiquée [15].
- *les lampes à photopolymériser* : si le spectre d'énergie émis dépasse celui nécessaire pour activer les photo-initiateurs, il y a un risque d'endommagement thermique de la pulpe. L'utilisation de lampes à diodes électroluminescentes (LED) émettant dans le bleu peut constituer une alternative car elles ne génèrent pas de chaleur.

2.3.5.3. Tolérance parodontale

La tolérance parodontale est liée à la qualité de surface du matériau et celle de l'interface dent-matériau. La prévention d'agression du parodonte par le composite se fait au niveau du polissage qui doit être parfait, et la réalisation de cavités supragingivales qui ne doivent pas déborder sur les zones radiculaires. Dans le cas de cavités infragingivales, on pourra être amené à réaliser une préparation chirurgicale parodontale préalable.

2.3.6. Résumé des principales propriétés physiques, mécaniques et chimiques des composites

Propriétés	Composite hybride	Composite micro-chargé
Propriétés physiques		
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	30-53	50-70
Conductibilité thermique ($\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1.0	1.1
Coefficient de diffusion thermique ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	0,68	0,69
Radioopacité (% Al)	200-250	-
Propriétés mécaniques		
Module de Young (GPa)	11-20	3-7
Résistance à la flexion (MPa)	100-170	70-90
Résistance à la traction (MPa)	45-70	25-40
Résistance à la compression (MPa)	250-400	300-400
Dureté (VHN-Vickers)	60-120	20-50
Ténacité ($\text{MNm}^{-3/2}$)	1.1-1.8	0,8-1.0
Propriétés chimiques/biologiques		
Volume de contraction (%)	2.5-3.7	3.0-8.1
Coefficient de diffusion dans l'eau ($T = 37^\circ\text{C}$)		
Sorption ($10^{-6} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$)	1.9-3.1	3.4-8.1
Désorption ($10^{-6} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$)	2.8-9.1	10-30
Equilibre de prise hydrique (%)	0,8-2.3	3.5-5.1

Tableau 01 : Propriétés physiques, mécaniques et chimiques des composites hybride et micro-chargés, exemples de valeurs (d'après Braden [16])

3. Mécanismes de polymérisation

Dans cette partie, nous examinons les mécanismes de polymérisation, c'est-à-dire les processus chimiques de conversion de monomères en polymères. Après avoir défini les termes fréquemment utilisés en chimie des polymères, nous présenterons les mécanismes généraux de polymérisation.

3.1. Définitions

3.1.1. Monomère

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres molécules pour donner des polymères. Le terme *-mère* représente la plus simple unité structurale chimique répétitive à partir de laquelle le polymère est constitué [26].

3.1.2. Polymère

Le terme polymère désigne une molécule composée de plusieurs (poly) parties (mère). C'est une macromolécule constituée de plus petites appelées monomères [26].

Les polymères sont préparés à partir d'un type de monomère ou d'un mélange de différents types de monomères.

3.1.3. Polymérisation

La polymérisation est un processus de réaction chimique des molécules de monomères pour former des chaînes linéaires ou un réseau tridimensionnel de chaînes polymères par liaisons de celles-ci.

3.1.4. Copolymère

Un copolymère est un polymère constitué de plusieurs monomères différents. Selon le placement du monomère, on distingue quatre types de copolymères : copolymère aléatoire, copolymère alternatif, copolymère bloc et copolymère greffé [66].

3.2. Types de polymérisation

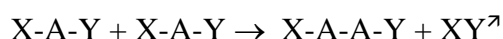
Il existe deux types de polymérisation : polymérisation par étapes et polymérisation par croissance de chaînes. Les composites actuellement utilisés en odontologie sont formés par polymérisation par croissance de chaînes de type radicalaire. Avec le développement de nouveaux polymères, d'autres types de polymérisation sont également utilisés.

3.2.1. Polymérisation par étapes

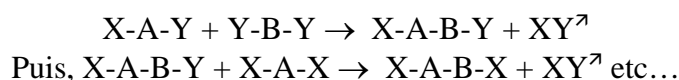
3.2.1.1. Généralités

La polymérisation par étapes est un processus réactionnel dans lequel deux entités moléculaires A-X et B-Y portant des fonctions antagonistes X et Y interagissent pour unir A et B au moyen d'une liaison covalente [36]. Deux familles de monomères peuvent conduire à un polymère :

- les molécules de monomères dans lesquelles les fonctions antagonistes sont portées par une même entité (X-A-Y). La polymérisation est schématisée par :



- les systèmes de type X-A-X et Y-B-Y pour lesquels une première réaction entre deux unités constitutives du système, ramène au cas précédent. -A-B- est l'unité monomère générée. La polymérisation est schématisée par :



3.2.1.2. Polymérisation par étapes par condensation

Dans ce processus, la croissance d'une chaîne procède par réactions de condensation entre molécules de tous degrés de polymérisation (ou nombre d'unités de monomères d'une macromolécule) [45].

Au cours de la polymérisation, des produits de réaction de faible masse moléculaire sont formés [21, 26]. La polymérisation par condensation a lieu lorsque les monomères se lient entre eux par des réactions de condensation, qui peuvent être typiquement réalisées à partir de la réaction des groupements alcool, amine ou de groupe fonctionnel acide carboxylique.

3.2.1.3. Polymérisation par étapes par polyaddition

Dans ce processus, la croissance d'une chaîne procède par des réactions d'addition entre molécules de tous degrés de polymérisation [45].

Contrairement au cas de condensation, les polymérisations par polyaddition sont des processus où rien n'est éliminé lors de la construction de la chaîne moléculaire. Elles conduisent aux polyvinyliques, aux polydiènes, aux polyacétals et aux polysiloxanes[21].

3.2.2. Polymérisation par croissance de chaînes

3.2.2.1. Généralités

Cette polymérisation est une réaction en chaîne dans laquelle la croissance d'une chaîne polymère procède exclusivement par réaction entre le monomère et le site réactif de la chaîne qui crée un autre site réactif de même nature à la fin de chaque étape de croissance [45].

Ce processus résulte de réactions d'amorçage et de propagation mais peut aussi comprendre des réactions de terminaison et de transfert de chaîne.

La propagation en chaîne se produit généralement sans formation de petites molécules. Cependant, il existe des cas où un produit de faible masse molaire est éliminé comme dans la polymérisation des oxazolidine-2,5-diones dérivées des acides aminés. Quand un produit secondaire est ainsi éliminé, on désigne le processus par « polymérisation en chaîne avec condensation ». Il existe, exceptionnellement des polymérisations qui procèdent par réaction en chaîne mais qui ne sont pas des polymérisations en chaînes. Elles sont appelées « polyaddition par réaction en chaîne ».

3.2.2.2. Mécanisme de polymérisation

La polymérisation par croissance de chaînes implique la liaison de monomères incorporant des liaisons chimiques double ou triple. Ces monomères insaturés possèdent des liaisons internes supplémentaires capables de se rompre et de se lier aux autres monomères pour former une chaîne de molécules répétitives.

Au début, un catalyseur amorce la réaction et provoque la formation d'un intermédiaire réactif [40]. Celui-ci se fixe alors rapidement sur une molécule de monomère en donnant un nouvel intermédiaire qui à son tour se fixe sur une autre molécule de monomère et ainsi de suite. Le monomère réagit rapidement, toujours par la même addition à la chaîne qui s'allonge. Le processus peut s'interrompre à cause d'une réaction de terminaison, mais en pratique la totalité du monomère disparaît dans la polyaddition. La polymérisation par croissance de chaînes peut mettre en jeu plusieurs types d'intermédiaires réactifs : radicaux libres, cations et anions qui sont impliqués respectivement dans la polymérisation radicalaire, cationique et anionique.

3.2.2.3. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire a lieu habituellement avec des molécules insaturées contenant des doubles liaisons. Elle fait intervenir des radicaux libres comme intermédiaires réactifs. Dans ce type de réaction, aucun produit de réaction n'est obtenu.

La réaction a lieu en trois étapes appelées initiation, propagation et terminaison. Elle peut être accélérée par la chaleur, la lumière et divers composés chimiques [26].

1. Etape d'initiation

Elle correspond à la création de radicaux libres nécessaires à la propagation. Les radicaux peuvent être créés à partir d'initiateurs de radicaux. Dans les composites dentaires, il y a création de radicaux libres à partir de la dégradation d'un activateur qui va fournir des radicaux libres au mélange [107].

2. Etape de propagation

L'initiation est suivie par l'addition rapide d'autres molécules de monomères au radical libre et le transfère d'un électron libre à la fin de la chaîne croissante, qui décrit l'étape de la propagation [26].

3. Etape de terminaison

Le radical libre agit avec un matériau (eugénol, hydroquinone, oxygène), qui arrête ou retarde le processus de croissance de chaînes. Le degré de polymérisation ou le poids moléculaire du polymère varie selon la réaction précédente. La diminution du taux d'initiation a pour conséquence un retardement de la polymérisation. L'augmentation du taux de terminaison diminue le degré de polymérisation ou le poids moléculaire du polymère final [26].

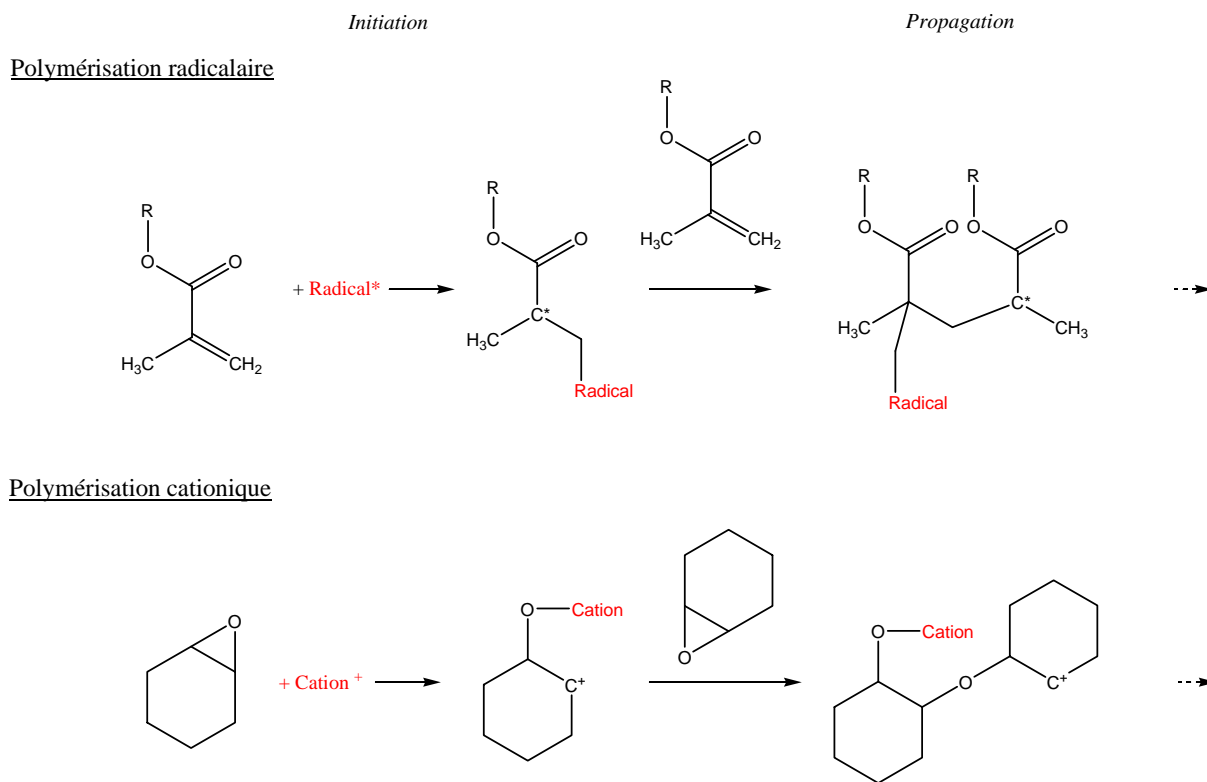
3.2.2.4. Polymérisation ionique

La polymérisation ionique est comparable à la polymérisation radicalaire. A la place des radicaux libres permettant la polymérisation, on a affaire à des espèces propagatrices ioniques. On distingue la polymérisation cationique et la polymérisation anionique.

3.2.2.4.1. Polymérisation cationique

Dans la polymérisation cationique, l'espèce propagatrice de la chaîne cinétique est un cation [45].

La polymérisation cationique a lieu par exemple dans le cas des monomères d'oxirane, molécules présentant un faible degré de contraction de polymérisation et polymérisant par ouverture de cycles. Elle commence par l'étape de l'initiation d'un cation acide qui ouvre le cycle d'oxirane et génère un nouveau centre acide (appelé carbocation) (Figure 04) [106]. Après l'addition d'un monomère d'oxirane, le cycle d'époxy est ouvert pour former une chaîne ou un réseau où il y a deux ou plusieurs monomères multifonctionnels.



*Figure 04 : Différences entre polymérisations radicalaire et cationique
(d'après Weinmann et al. [106])*

3.2.2.4.2. Polymérisation anionique

L'espèce propagatrice de la chaîne cinétique est un anion. Certains alcènes porteurs de substituants attracteurs d'électrons peuvent polymériser par ce mécanisme. Le catalyseur doit être organométallique comme l'alkyllithium [40].

3.2.2.5. Polymérisation par ouverture de cycles

Dans ce processus, un monomère cyclique conduit à une unité monomère qui est acyclique ou contient moins de cycles que le monomère [45] (Figure 05).

La chaîne polymère s'allonge par une propagation cationique ou anionique. Le centre réactif de la chaîne peut être un carbocation ou un carbanion.

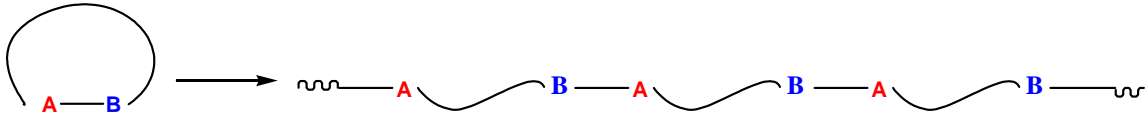


Figure 05: Représentation schématique de la polymérisation par ouverture de cycle

En odontologie, ce processus s'effectue dans des réactions d'époxy et d'imine d'éthylène utilisées dans les matériaux à empreinte [26]. Cette polymérisation est également utilisée dans certains composites expérimentaux pour diminuer la contraction de polymérisation [64]. La polymérisation par ouverture de cycle est caractérisée par deux processus antagonistes qui conduisent à une expansion ou à une contraction de prise quasi-nulle après polymérisation [64] : i) l'expansion quand la liaison covalente carbone-oxygène du cycle époxy est transformée en liaison de Van der Waals et ii) la contraction due à la transformation d'une liaison de Van der Waals entre les monomères en liaison covalente dans le polymère [99] (Figure 06).

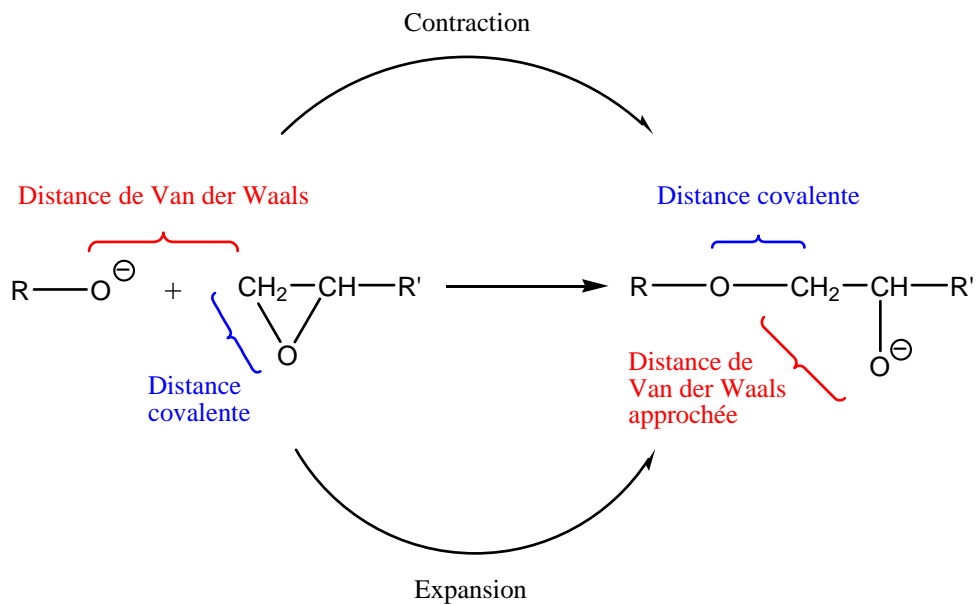


Figure 06 : Contraction de prise pendant la polymérisation par ouverture de cycles (d'après Thompson et al. [99])

4. Les monomères utilisés habituellement dans les composites

Les monomères habituellement utilisés dans les composites dentaires sont tous de type R-diméthacrylés où R représente un radical variable selon la molécule utilisée. Les groupements fonctionnels méthacryliques permettent l'assemblage de ces monomères en polymères. Les polymères les plus fréquemment utilisés sont le Bis-GMA et ses diluants (TEGDMA, EGDMA), l'UDMA et les Bis-EMA/MA/PMA qui sont des évolutions du Bis-GMA [16]. En faisant varier les concentrations de polymères et en choisissant un type de charges adéquat, il est possible d'obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques différentes, et ainsi d'étendre le champ d'indications des composites [7].

4.1. Monomères utilisés dans les formes commerciales actuelles

4.1.1. Bis-GMA et diluants (EGDMA, TEGDMA)

4.1.1.1. Bis-GMA

○ Généralités

Le Bis-GMA (Figure 07) a été synthétisé par Bowen en 1956. Il constitue de nos jours le monomère le plus répandu dans les composites dentaires (dans environ 80-90%) [33]. Ce n'est pas un monomère à proprement parler, mais un oligomère [26].

○ Synthèse

Le Bis-GMA est obtenu à partir soit du bisphénol A et du méthacrylate de glycidyl ou soit de l'éther de diglycidyl du bisphénol A et de l'acide méthacrylique [78].

○ Formule chimique

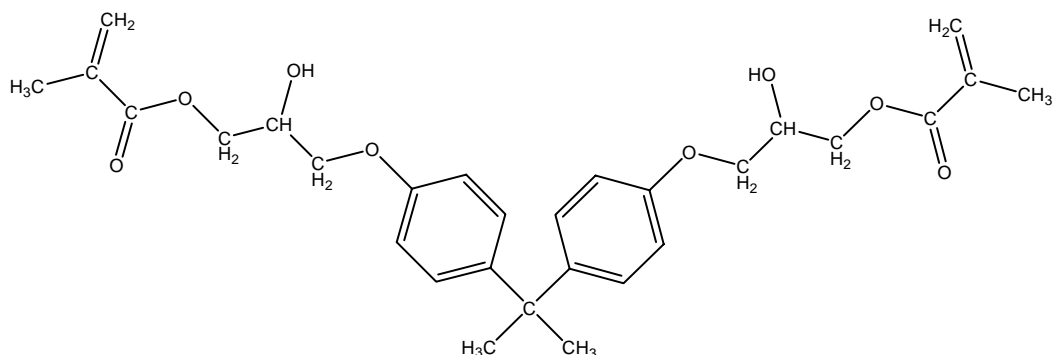


Figure 07 : Bis-GMA (2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl)phenyl]-propane)

Au niveau de la structure chimique, on remarque les particularités suivantes :

- 2 cycles aromatiques volumineux sur la partie centrale faisant obstacle à la rotation autour des liaisons et conférant une rigidité à la molécule [75, 78, 102]
- 2 radicaux hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogène occasionnant une viscosité élevée (du fait d'une restriction de mouvements entre les chaînes polymères [9]) et aussi favorisant l'absorption d'eau [35, 78].
- 2 radicaux méthacryliques en bout de chaîne impliquant une réticulation faible [78].
- La présence de liaisons doubles réactives aux deux extrémités de la molécule. L'ajout de monomères de faibles poids moléculaires (diluants) permet d'obtenir un polymère fortement réticulé.

○ *Caractéristiques chimiques*

Le Bis-GMA est un monomère difonctionnel volumineux par sa taille et sa structure chimique, ce qui le rend peu volatil. Il présente une contraction de polymérisation plus faible que le méthacrylate de méthyle (PMMA), un durcissement plus rapide et une production de résine plus dure [75].

Il possède une haute viscosité (1.0-1.2kPa.s à 23°C) [64] que l'on peut diminuer par l'addition de monomères de diméthacrylate de faible poids moléculaire. La contraction de prise du Bis-GMA est d'environ 6% [64]

Il présente un faible degré de conversion des doubles liaisons, et est peu sensible à l'eau, à l'usure, à la fracture et à la cassure.

4.1.1.2. Les diluants

L'ajout de diluants au polymère a pour but de diminuer la grande viscosité du Bis-GMA et de pouvoir incorporer plus de charges dans le mélange [75].

Le plus souvent, les monomères utilisés comme diluants sont l'EGDMA (Figure 08) et le TEGDMA (Figure 09) [75]. Ce sont des monomères difonctionnels de faibles poids moléculaires, qui présentent une rigidité inférieure au Bis-GMA du fait de l'absence de cycles aromatiques [78]. Le TEGDMA possède une viscosité et des caractéristiques de copolymérisation excellentes [33]. Cependant les liaisons éther hydrophile présentes dans sa structure entraînent une absorption d'eau plus importante par rapport au Bis-GMA/UDMA [34].

D'autre part, l'ajout de diluants a des conséquences néfastes sur les propriétés du matériau, par une augmentation de sa contraction de polymérisation et une diminution de sa dureté [16].

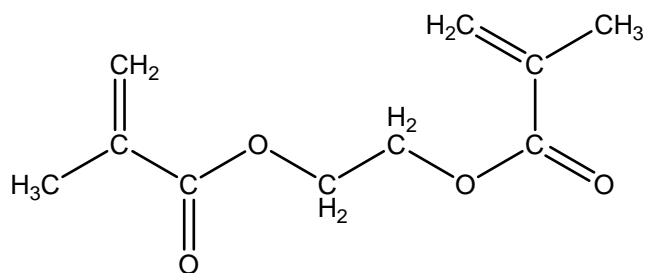


Figure 08 : monomère d'éthylèneglycol diméthacrylate (EGDMA)

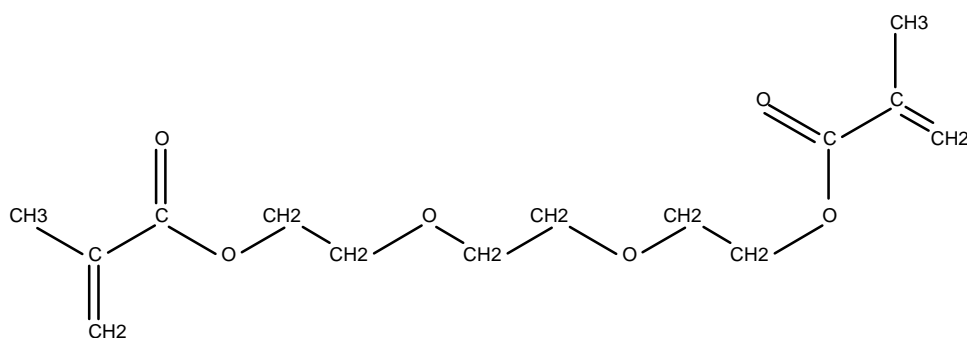


Figure 09 : monomère de triéthylèneglycol diméthacrylate (TEGDMA)

4.1.2. Uréthane Diméthacrylate (UDMA)

Les molécules d'uréthanes (appelées aussi carbamates) sont des composés chimiques organiques obtenus par la réaction entre un isocyanate et un alcool selon la réaction de la figure 10,

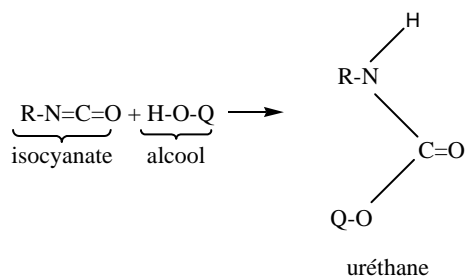


Figure 10 : formation des uréthanes

Les monomères d'uréthane diméthacrylate (UDMA) ont été inventés en 1974 par Foster et Walker. Ce sont des diméthacrylates aliphatiques formés par la réaction entre le di-isocyanate et l'hydroxylalkyl méthacrylate (figure 11). Ils ont été utilisés dans le premier composite dentaire photopolymérisable commercialisé (Fotofil ® par ICI/Johnson et Johnson) en combinaison avec de l'EGMDA[16, 75].

Le monomère d'UDMA (Figure 05) a été utilisé soit seul soit en combinaison avec d'autres monomères tels que le Bis-GMA et le TEGDMA [75].

Les avantages de l'UDMA sont :

- sa faible viscosité (1,1 Pa.s à 23°C) [75] : elle permet une meilleure polymérisation que celle du Bis-GMA, mais la profondeur de polymérisation est inférieure dans certains composites, en raison d'une incompatibilité entre les indices de réfractions de l'UDMA et des charges [33]
- sa grande flexibilité au niveau des liaisons uréthane qui augmente la dureté [7]

L'UDMA a des propriétés mécaniques améliorées par rapport au Bis-GMA. En outre, l'UDMA présente une meilleure biocompatibilité, par le fait que moins de groupes méthacrylate et moins de monomères résiduels sont oxydés en formaldéhyde ou en acide méthacrylique. Contrairement au Bis-GMA, le risque de formation de Bisphénol A (qui a un effet oestrogénique sur l'organisme) est inexistant [75].

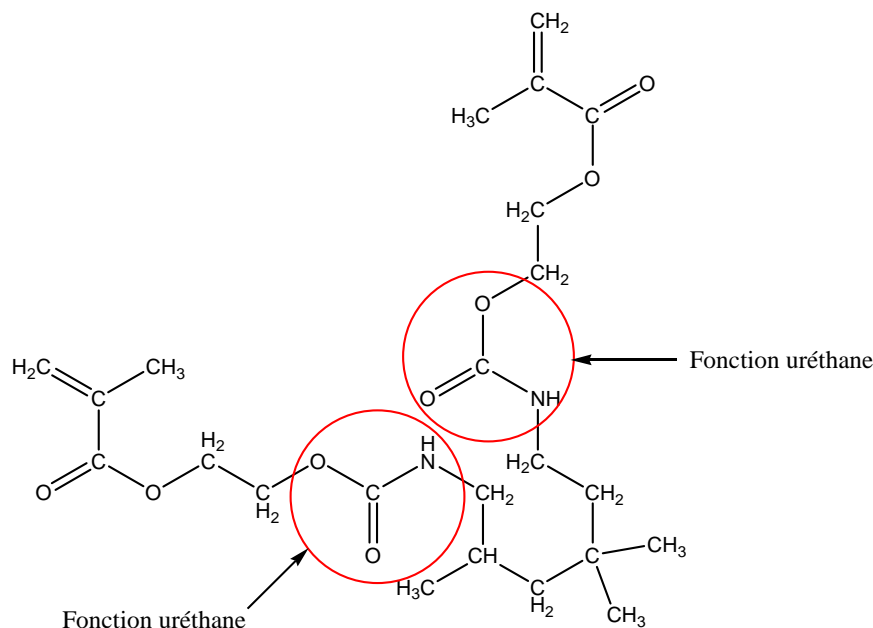
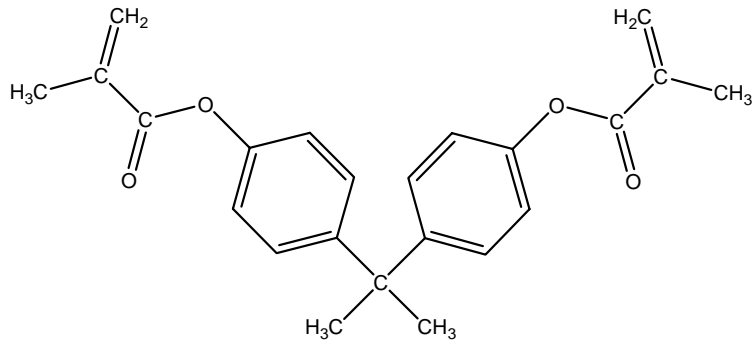


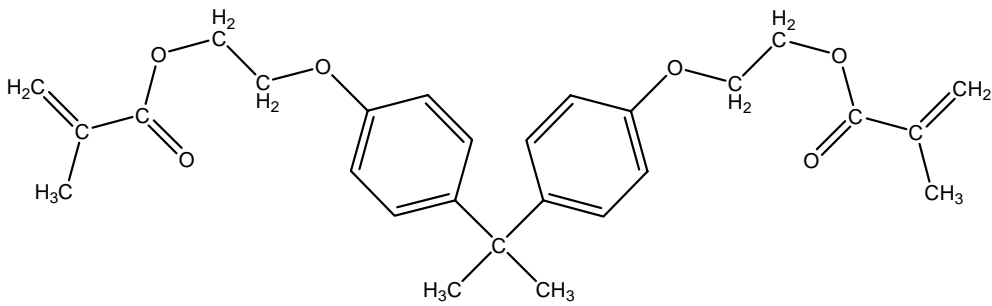
Figure 11 : monomère d'UDMA

4.1.3. Bis-EMA, Bis-MA, Bis-PMA

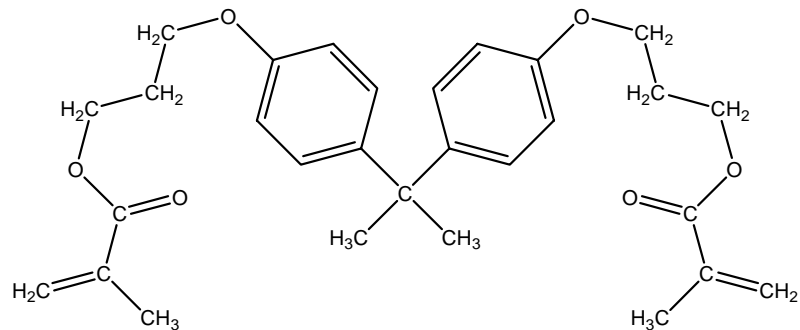
Les monomères de Bis-MA, Bis-EMA et Bis-PMA sont également appelés des résines de Bowen modifiées (Figure 12). Ils constituent une alternative au Bis-GMA. Au niveau de leur structure chimique, ils sont caractérisés par l'absence de groupes OH, ce qui a pour conséquence de diminuer leur viscosité et de réduire l'absorption d'eau [16, 78].



Bis-MA : 2,2-bis-4-(3-methacryloyl) phenyl propane



Bis-EMA : 2,2-bis-4-(3-methacryloyl-oxoethoxy) phenyl propane



Bis-PMA : 2,2-bis-4-(3-methacryloyl-oxypropoxy) phenyl propane

Figure 12 : monomères de Bis-MA, Bis-EMA et Bis-PMA

4.1.4. Autres monomères

Plusieurs monomères ont été utilisés dans les formes commerciales. On peut citer :

- ✓ UTMA : urethane tetramethacrylate (Clearfil Photoposterior ®) [33]
- ✓ Bis(methacryloyloxmethyl) tricyclodecane (ESPE-Premier : Pertac Hybrid ®) [33]

- ✓ Polyurethane linéaire (Bis-GMA+hexaméthylène diisocyanate : Prisma APH et TPH®) [33]
- ✓ D₃DMA : Decanediol diméthacrylate [63]

4.2. Limites des monomères actuellement utilisés

Au niveau clinique, les problèmes rencontrés dans l'utilisation des composites concernent la contraction de polymérisation excessive, le taux de conversion des monomères et la réticulation du réseau polymère incomplètes, et l'absorption d'eau [33]. Les problèmes sont directement corrélés aux propriétés des monomères utilisés.

4.2.1. Conséquences et limites au niveau clinique

4.2.1.1. Conséquences de la contraction de polymérisation et de la contrainte associée

La contraction de polymérisation se produit quel que soit le composite utilisé. Comme elle a lieu dans un espace confiné par les parois cavitaires auxquelles le composite adhère [18], des contraintes importantes sont développées. Ces deux phénomènes constituent un des problèmes majeurs de l'utilisation clinique des composites et sont responsables de plusieurs effets [106] :

- une réduction de l'intégrité marginale de la restauration entraînant une infiltration marginale et d'éventuelles caries secondaires
- sensibilités post-opératoires, dues aux mouvements des parois dentaires
- une diminution de la longévité de la restauration

4.2.1.2. Problèmes cliniques

Il existe plusieurs problèmes cliniques associés à la contraction de polymérisation [81]:

- La déformation de la dent

La contraction du polymère crée une tension interne du fait du raccourcissement des liaisons entre les molécules. Cette contrainte est faible et provoque une déformation élastique (dans le domaine de validité de la loi de Hooke) et lorsqu'elle cesse pour des raisons diverses, la dent reprendra sa forme initiale.

La contrainte entraîne la déformation des tubulis dentinaires et des fractures amélaire autour de la restauration. Par conséquent, elle entraîne des sensibilités dentaires. L'absorption d'eau par le composite compense la contraction de polymérisation et la dent reprend sa forme initiale.

- *La dégradation de l'adhésion entre le composite et la couche adhésive (bonding).* Cette dégradation est responsable à long terme de micro hiatus, de phénomène de percolation et de caries secondaires

- *La dégradation de la cohésion du composite* : les contraintes internes créent des espaces et des micro-fractures dans le composite lui-même, entraînant des phénomènes de micro-fuites [16]
- *La fracture du matériau*, occasionnée par les contraintes développées

4.2.2. Limites au niveau du matériau

4.2.2.1. Contraction de polymérisation et fracture du composite

Au cours du temps, les composites peuvent se fracturer selon plusieurs mécanismes [81] :

- Craquelures osmotiques
- Perte de liaison entre la matrice et les charges par hydrolyse des liaisons siloxanes entre les charges et l'agent de couplage silane [53]
- Dégâts mécaniques entre les phases
- Craquelures de la matrice dues aux effets thermiques
- Micro-fractures dues aux pressions mécaniques

La fracture est provoquée par l'annulation soudaine de la contrainte suite à la polymérisation. Les dégâts sont initiés par des défauts de surface ou internes et par les forces occlusales. La contrainte atteint la valeur la plus élevée juste avant que le composite soit complètement polymérisé.

Les contraintes dépendent de plusieurs facteurs :

- Changements thermiques et contact avec les aliments (mastication)
- Fatigue et dureté du matériau
- Absorption d'eau
- Forces appliquées
- Comportement visco-élastique du composite, différent juste après la polymérisation et sur le long terme [18, 81]
- Volumes de charges : les charges participent à l'augmentation de la résistance aux fractures en renforçant la matrice, mais un volume trop important de charges entraînerait des contraintes interfaciales importantes et résiduelles dans des parties localisées de la matrice [18]
- Nature des charges [18] : par exemple, les composite micro-chargés développent moins de contrainte par rapport aux composites hybrides
- Préparation de la cavité [18]
- Cinétique de la polymérisation : une diminution du taux de polymérisation entraînerait des contraintes significativement plus faibles [81]. Le taux de conversion serait un facteur majeur dans la genèse des contraintes dans les composites [18]

En outre, la contrainte résiduelle participe de façon importante à la propagation des craquelures au sein du composite.

Pour résumer, la contraction de prise peut être considérée comme un phénomène multifactoriel et complexe.

4.2.2.2. Dégradation, stabilisation du polymère

Les polymères subissent au cours du temps deux types de phénomènes : les processus de dégradation et de stabilisation.

La *dégradation* du polymère est un processus irréversible reflétant la détérioration des propriétés physiques et mécaniques du matériau. Elle est provoquée par des facteurs externes tels que la lumière, la chaleur et les contraintes mécaniques.

La *stabilisation* est la protection des matériaux polymères contre les mécanismes de dégradation.

La figure 13 illustre les différentes étapes et processus de dégradation et de stabilisation[71].

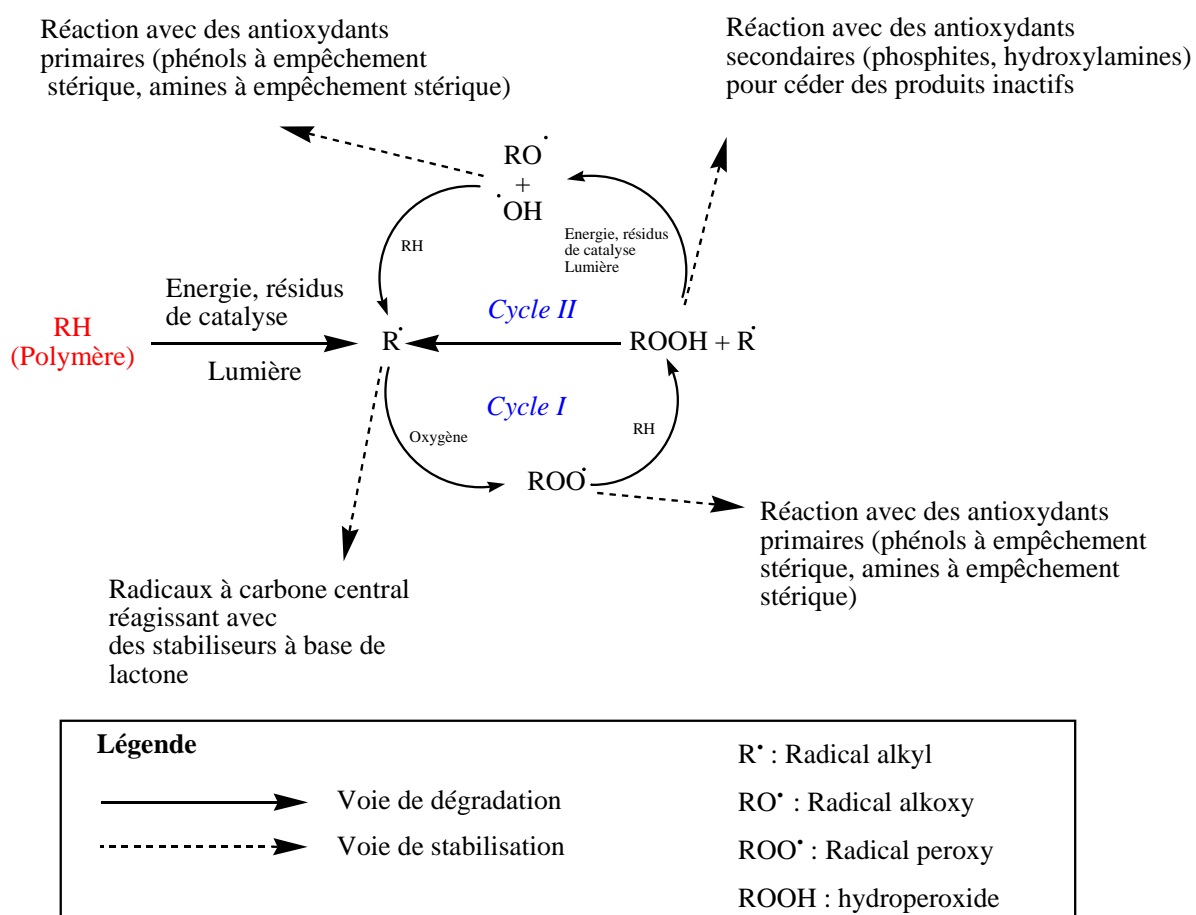


Figure 13 : Les différentes voies de dégradation et de stabilisation des polymères

Les polymères (RH) peuvent réagir avec une molécule d'oxygène dans un processus de dégradation appelé « autooxydation » entraînant une décoloration et une perte des propriétés physiques du matériau. Le processus d'autooxydation peut être initié par la chaleur, des irradiations d'énergie élevée (lumière UV), des résidus de catalyse, des contraintes mécaniques ou par des réactions avec d'autres impuretés. Des radicaux libres (R*) sont alors

généérés. Ils réagissent rapidement avec l'oxygène pour former des radicaux peroxy (ROO*). Ces derniers peuvent ultérieurement réagir avec les chaînes du polymère (RH), ce qui conduit à la formation d'hydroperoxydes (ROOH). Sous l'effet de la chaleur ou de la lumière, les hydroperoxydes se décomposent en fabriquant des radicaux qui peuvent de nouveau initier le processus de dégradation. Les antioxydants interrompent le processus de dégradation de plusieurs façons selon leur structure, et stabilisent ainsi le polymère.

Il existe plusieurs processus de dégradation et de stabilisation des polymères selon les sources à l'origine du phénomène (figure 14) [71].

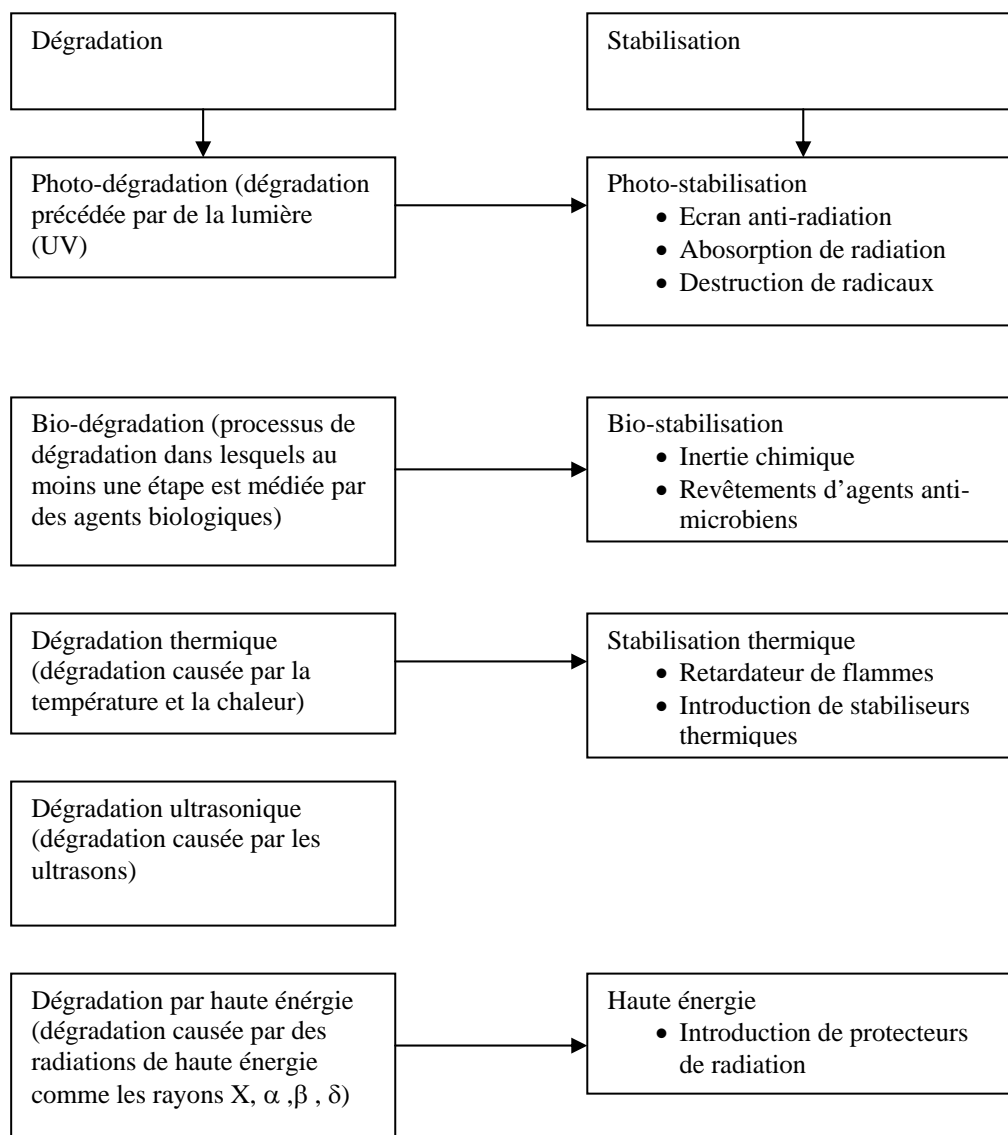


Figure 14 : Différents processus de dégradations et stabilisation des polymères (d'après Pandey et al. [71])

4.2.2.3.Effets hygroscopiques et hydrolytiques dans le réseau polymère

Les composites dentaires sont exposés aux fluides buccaux, comme la salive ou les boissons apportées par l'alimentation, et sont susceptibles de subir des dégradations directement liées à l'eau et aux solvants. La dégradation des composites par les phénomènes aqueux soulève un véritable problème en pratique clinique, puisque la durée de vie des composites diminue sous l'effet de l'eau [34]. En effet, ces dégradations peuvent influencer les propriétés mécaniques, la stabilité dimensionnelle et la biocompatibilité des composites.

Les principaux effets hygroscopiques et hydrolytiques qui se produisent au sein du composite exposé dans le milieu buccal sont les suivants [34] :

a) Prise d'eau

Dans les réseaux polymères, la prise d'eau et de solvants se produit jusqu'à atteindre une limite du poids du polymère. Une prise d'eau excessive peut entraîner une perte de liaisons entre la matrice et les charges mais elle peut compenser la contraction de prise et améliorer l'adaptation marginale, en diminuant les contraintes dans la matrice [85].

En pratique, la saturation en eau est réalisée en 1 à 2 mois après la mise en place du composite. La prise d'eau est moins élevée pour les composites hautement chargés du fait qu'elle se produit dans la matrice principalement [85]. En tout état de cause, elle dépend fortement de la nature chimique des monomères. Elle est plus forte pour le Bis-GMA comparé à l'UDMA ; elle est la plus faible pour le Bis-EMA qui ne contient pas des groupements hydroxyles. Le TEGDMA favorise l'absorption d'eau de par les liaisons éther hydrophile de sa structure.

b) Gonflement

Le gonflement est dû à la prise d'eau. Il entraîne des changements volumétriques au niveau de la restauration. Les solvants pénètrent dans le réseau polymère, entraînent une séparation des chaînes et créent une expansion du matériau. Théoriquement, il est possible que l'eau soit absorbée sans entraîner de variation de volume, du fait de la présence d'espace libre et des porosités entre les chaînes polymères. D'autre part, une perte de matière par la prise d'eau entraîne une diminution du volume du composite.

c) Plasticisation

La plasticisation est la conséquence de l'action des solvants sur le réseau polymère. En effet, ceux-ci peuvent introduire des molécules entre les chaînes et diminuer leur interaction. En conséquence, la dureté du matériau diminue.

La présence de monomères résiduels après polymérisation a un effet plastifiant sur le polymère [33, 75].

d) Dégradation hydrolytique

Les polymères peuvent être dégradés en milieu aqueux par 2 mécanismes : l'hydrolyse passive et la réaction enzymatique.

Il peut y avoir une production de petites molécules par oxydation, une attaque des groupes fonctionnels ou une scission de chaînes. Les molécules de méthacrylates peuvent être dégradées au cours du temps et peuvent produire par oxydation du formaldéhyde, de l'acide méthacrylique et du Bis-HPPP (dialcool) par hydrolyse ou estérification. L'intensité de la dégradation enzymatique dépend de l'intensité de la polymérisation, car les groupes esters sont plus facilement attaqués dans les réseaux peu réticulés. Cependant la composition des monomères est déterminante dans la dégradation, surtout lorsque les enzymes sont responsables. Le TEGDMA est plus susceptible à l'hydrolyse enzymatique que le Bis-GMA. Elle se traduit par une diminution de la dureté de surface et de la résistance à l'usure.

e) **Dissolution de composants**

La polymérisation radicalaire produit non seulement un réseau polymère fortement réticulé, mais laisse aussi des composants résiduels dissous dans le réseau, qui peuvent ensuite diffuser dans la cavité buccale. Il peut y avoir :

- Des monomères (selon les études 2 à 10% diffuseraient dans un environnement aqueux),
- Des promoteurs de polymérisation
- Des oligomères
- Des ions issus des particules de charges
- Des produits de dégradations (acide méthacrylique, formaldéhyde, molécules de méthacrylate spécifiques...)
- Des photoinitiateurs etc...

La dissolution des composants pose des problèmes biologiques, et certaines études ont montré la libération possible du Bis-Phénol A qui a un effet oestrogénique sur l'organisme. Une photopolymérisation incomplète entraîne aussi une élution beaucoup plus importante des composants.

Une étude a montré qu'une quantité de Bis-Phénol A atteignant 950 µg était retrouvé dans la salive une heure après polymérisation [87]. L'exposition aux oestrogènes naturels constitue un risque pour la santé à plusieurs niveaux :

- Chez l'adulte mâle, il existe un risque de développer une gynécomastie, des perturbations de la fonction de l'axe gonado-hypothalamo-hypophysaire
- Si l'exposition a lieu *in utero*, il existe un risque de malformations et cancers de l'appareil génital.

De nombreux facteurs contribuent aux effets hygroscopiques et hydrolytiques. Ils sont résumés dans l'organigramme de la figure 15.

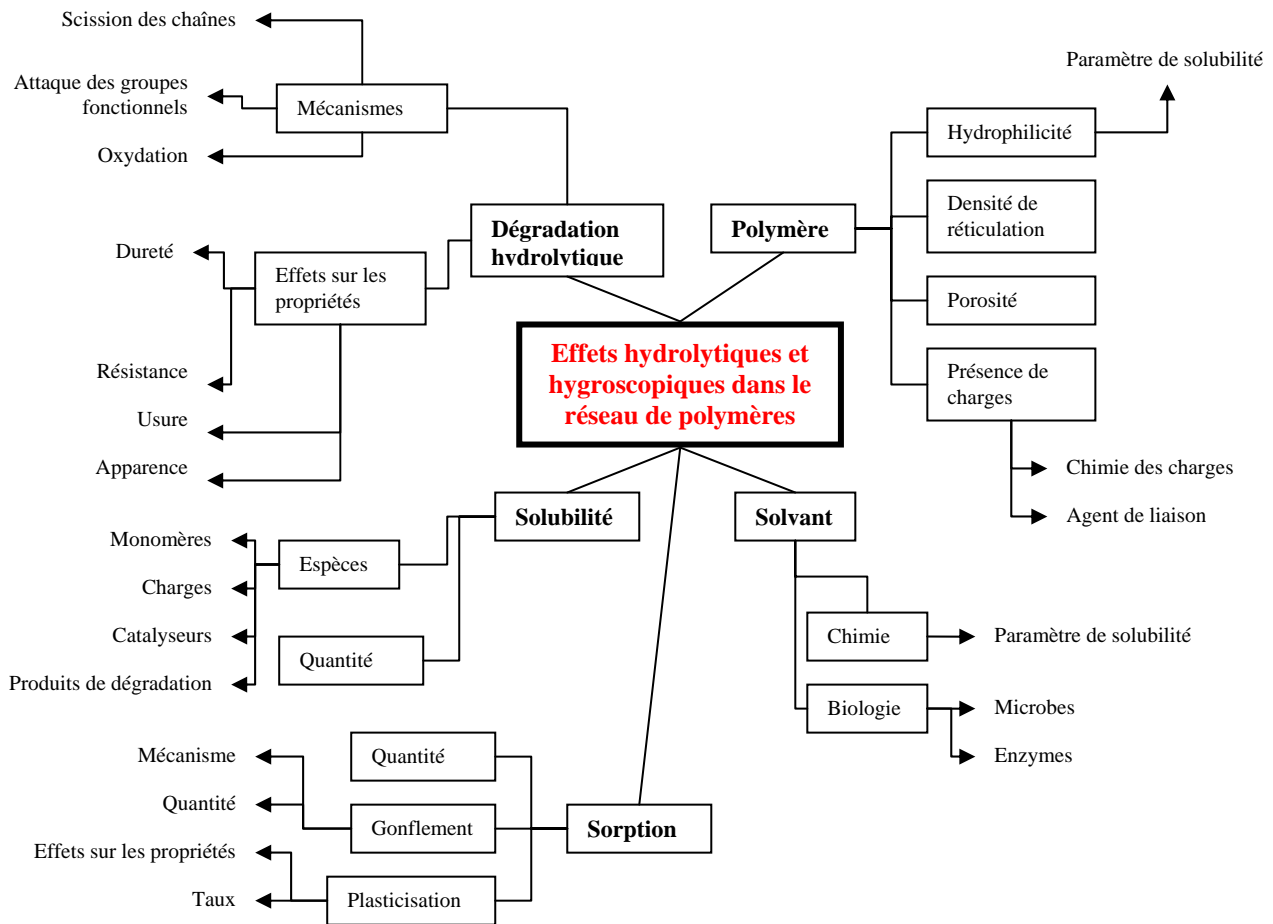


Figure 15 : Facteurs contribuant aux effets hygroscopiques et hydrolytiques (d'après Ferracane [34])

4.2.2.4. Degré de conversion, libération de monomères et toxicité

4.2.2.4.1. Degré de conversion

Le degré de conversion correspond au pourcentage de transformation des liaisons doubles C=C en liaisons simples C-C dans le processus de polymérisation. En pratique, on peut déterminer ce taux en mesurant l'intensité des bandes d'absorption en infrarouge de ces liaisons et calculer ensuite le taux de conversion par la formule suivante :

$$\tau = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100.$$

où A_0 correspond à l'intensité de la bande d'absorption de liaisons C=C (1637 cm^{-1}) en début de la polymérisation et A_t correspond à son intensité à l'instant t (qui peut être la fin de la

polymérisation). Un taux de conversion élevé indique que la plupart des monomères sont transformés en polymère. Comme ce taux ne s'annule pratiquement jamais, il existe toujours des monomères résiduels non transformés [86]. Dans les composites commerciaux actuels, le taux de groupes méthacrylates non transformés a été évalué à 25-55%, dont 10% appartiennent à des monomères libres pouvant diffuser, et 90% appartiennent à des monomères qui n'ont réagi que par une extrémité. Ces derniers agissent en tant que plastifiants [33].

Le degré de conversion influence fortement la micro-dureté et la résistance à la flexion des composites [73]. Une augmentation du degré de conversion entraîne une amélioration des propriétés mécaniques [8], de la résistance à l'usure [53], de la stabilité et du degré de réticulation [16]. L'utilisation de diluants augmentent le degré de conversion [16, 18]. Par contre, le degré de conversion n'est pas affecté par la réactivité des monomères (en terme de vitesse de polymérisation). En effet, il a été démontré que le Bis-GMA polymérise plus rapidement que le TEGDMA, mais le Bis-GMA possède un degré de conversion inférieur à celui du TEGDMA [86].

Le degré de conversion dépend de la flexibilité, de la viscosité et de la température de transition vitreuse T_g du matériau (température à laquelle le polymère passe d'un état caoutchouteux à un état solide) :

- le degré de conversion augmente avec la flexibilité [73]
- un plus grand degré de conversion est observé dans les systèmes à faible viscosité et à faible T_g [73]

Les propriétés optiques du matériau jouent un rôle important sur le degré de conversion. D'une part, la translucidité, l'opacité et la teinte ont une influence sur la transmission de la lumière photopolymérisante, et donc sur la profondeur de polymérisation et le degré de conversion [76]. Par exemple, des matériaux de teintes très sombre ou très claire à cause de leur opacité ne permettent pas une bonne transmission de la lumière. D'autre part, lorsque la taille des particules de charges est faible (0,04 μm), la dispersion de la lumière est importante, ce qui ne permet pas une bonne polymérisation dans les couches les plus profondes [76].

Par ailleurs, le degré de conversion dépend également des conditions de polymérisation [76] :

- la distance entre l'extrémité de la lampe à photopolymériser et la surface du composite
- l'épaisseur de chaque couche de composite
- le protocole propre à chaque type de composite : le temps d'exposition, l'intensité et la compatibilité du spectre de la lumière polymérisante avec le système photoinitiateur [93]. Les lampes à photopolymériser utilisant des énergies élevées sont sujettes à polémiques, car l'énergie pourrait ne pas être totalement absorbée par les photoinitiateurs et donc la polymérisation est incomplète [15].

L'augmentation du degré de conversion entraîne l'augmentation du volume de contraction de polymérisation et du module d'élasticité [18]. Les composites fabriqués au laboratoire dans les techniques restauratrices indirectes subissent une polymérisation totale qui se traduit par un degré de conversion élevé. L'augmentation du degré de conversion dans ce type de technique limite les possibilités de collage couche-couche, du fait qu'il n'y a plus de chaînes de monomères libres pour que les couches suivantes puissent s'accrocher au matériau [38].

4.2.2.4.2. Libération de monomères et toxicité

La libération de monomères résiduels est due à plusieurs phénomènes [82] :

- une polymérisation incomplète entraînant un degré de conversion faible
- la dégradation du composite (usure, élution...)

Les monomères résiduels présents dans la salive peuvent être véhiculés dans l'organisme de deux façons [77]:

- par ingestion lors de la déglutition de la salive jusqu'à leur passage dans l'intestin
- par inhalation des vapeurs de monomères qui pénètrent dans les poumons. Le danger est une inflammation chronique des poumons qui a été démontrée chez le lapin. Cependant chez l'homme, le risque d'avoir des effets toxiques sur les cellules pulmonaires est faible ou inexistant [77].

Parmi les monomères souvent libérés, on peut citer le TEGDMA et l'HEMA qui sont les deux composants majeurs de la plupart des composites et des adhésifs dentinaires (25-50 % pour le TEGDMA, 30-55% pour l'HEMA) [55, 104]. Ces derniers peuvent être ingérés ou inhalés.

- La toxicité biologique du TEGDMA a été démontrée à plusieurs niveaux *in vitro* [55]:
 - il affecte le turnover des lipides et l'état métabolique des cellules
 - il peut effacer de grandes séquences d'ADN dans les cellules des mammifères
 - il peut induire l'apoptose des fibroblastes gingivaux
 - il entraîne la déplétion de l'ATP et du glutathion (GSH) dans les mitochondries, qui joue un rôle majeur dans la défense contre le stress oxydatif.

L'utilisation d'antioxydants comme le Trolox ® et les vitamines antioxydatives (C) pourraient éviter les complications potentielles de la libération du TEGDMA dans la cavité buccale [55, 104]

- L'HEMA est 10 fois moins cytotoxique que le TEGDMA *in vitro* [10, 104]

La cytotoxicité et le potentiel mutagénique de plusieurs composites commerciaux ont également été testés *in vitro*. Certains se sont révélés plus toxiques que d'autres. La substitution des composants cytotoxiques par des substances biocompatibles éviterait d'exposer les patients et les dentistes aux risques potentiels de ces matériaux sur leur santé [82].

Le tableau 02 résume les principaux polymères utilisés dans les composites et leurs caractéristiques essentielles.

Polymères	Propriétés mécaniques	Réactivité [86]	Viscosité[86]	Biocompatibilité	Absorption d'eau [34]	Contraction de prise	Degré de conversion [86]	Poids moléculaire	Indice de réfraction[86]
Bis-GMA	++	+++	+++ (1200 Pa)	+	++	+ (5.2% [18])	+ (50-75%) [53]	512	1.55
Bis-EMA/MA/PM A	+++	-	- (0,9Pa)	+	-	?	++	452	1.53
UDMA	+++	++	++ (7.054/23.1Pa)	+++	+	+ [64]	+++ (50-75%) [53]	470	1.49
TEGDMA	-	+	--	-	+++	+++ (12.5% [18])	++++	286	1.46

Tableau 02 : Polymères utilisés dans les composites dentaires et leurs caractéristiques principales

5. Les nouveaux monomères et composants des composites

Les composites et monomères décrits dans la section précédente constituent des moyens de restauration dentaire globalement fiable. Bien qu'ils soient plus esthétiques que les amalgames, les composites dentaires ont une longévité inférieure dans le milieu buccal. Le développement de nouveaux composites a pour but d'améliorer les propriétés des composites actuels, d'en créer de nouvelles, d'atténuer ou de supprimer les propriétés défavorables des matériaux existants.

La fiabilité d'un composite dépend des conditions dans lesquelles il a été posé : le respect du protocole avec l'absence de contamination salivaire, et l'indication judicieuse selon la taille, la localisation de la restauration, ainsi que le type de lumière utilisé (irradiation, distance, temps...) [80] mais le succès repose aussi et surtout sur la nature du matériau utilisé, ses propriétés chimiques, physiques et mécaniques. De plus, la compréhension des relations existant entre les différentes propriétés est nécessaire pour une approche analytique réfléchie et par conséquent, la création de composites performants en pratique quotidienne [80].

5.1. Objectifs des améliorations

Pour remédier aux problèmes des composites exposés dans la section précédente, plusieurs solutions ont été proposées visant à améliorer leurs caractéristiques.

5.1.1. Réduction de la contraction de polymérisation et de la contrainte de polymérisation

Il existe principalement deux stratégies pour réduire la contraction de polymérisation et la contrainte associée [106]:

- La réduction de sites réactifs par l'augmentation de la masse moléculaire par groupe réactif ou par l'augmentation du taux de charges. Cependant, l'utilisation de monomères de masse moléculaire élevée est limitée par leur viscosité. Leur caractère gluant et leur rhéologie inadaptée rendent la manipulation plus délicate.

- L'utilisation de nouvelles résines : l'utilisation de monomères cristallins peut également être envisagée pour diminuer la contraction de polymérisation, puisque les matériaux cristallins possèdent une structure plus compacte que les matériaux non cristallins, et par conséquent ils subiront moins de contraction [99].

D'autres solutions sont envisageables pour diminuer la contraction de polymérisation : i) l'augmentation des porosités microscopiques avant la polymérisation qui permet la formation d'espaces vides importants dans le polymère, ii) l'introduction de micro ou nanocharges pour contrôler la porosité de la structure, iii) la séparation des phases induites par la polymérisation par l'utilisation de comonomères spécifiques ou d'additifs, iv) l'ajout de plastifiants [93].

5.1.2. Augmentation de la résistance à l'usure et à la dégradation

Pour des raisons d'économie et de confort, il est souhaitable que les composites possèdent une longévité suffisante. Cependant, la nature organique des composites conduit à leur usure de façon inéluctable. La durée de vie des restaurations adhésives dans des conditions optimales a été évaluée de 3 à 5 ans [74].

L'usure des composites dans la cavité buccale est essentiellement corrélée à la taille des charges et aux espaces entre les particules. En effet, lors des phénomènes d'abrasion, étant donné que la matrice est moins résistante que les charges, elle se dégrade en premier et expose les charges qui vont être arrachées. L'utilisation de charges de petites tailles permet une diminution de l'espace entre les particules et par conséquent une diminution du nombre de charges arrachées lors de la mastication [33]. La dégradation est essentiellement liée aux phénomènes hydrolytiques et hygroscopiques exposés dans la section précédente. L'utilisation de monomères possédant des propriétés hydrophobes pourrait résoudre ces problèmes [34].

5.1.3. Obtention de propriétés adhésives

Les composites n'adhèrent pas naturellement aux tissus dentaires, exception faite des comonomères. Ceci est dû au fait que les composites sont hydrophobes. Le Bis-GMA composant important des composites, est faiblement hydrophile [67, 75]. Pour obtenir l'adhésion du composite, l'émail et la dentine doivent être mordancées par de l'acide phosphorique puis rincés. Cela permet la création des microrétentions mécaniques et

l'élimination de la boue dentinaire et amélaire (smear-layer) [15, 38]. L'application d'un apprêt dentinaire (primer) puis d'un adhésif (bonding) sur la surface à traiter est ensuite réalisée. Le primer contient des agents de couplage possédant des groupes hydrophiles et hydrophobes tels que l'HEMA [15] qui peuvent pénétrer dans la dentine et copolymériser par la suite avec les monomères du bonding. L'adhésion à la dentine est due à la formation d'une couche dite hybride [107], constituée de la résine polymérisée infiltrée dans la dentine.

Actuellement, il existe 3 méthodes cliniques pour obtenir une adhésion entre le composite et la dent [74] :

- 1. Utilisation de la méthode « mordantage + rinçage » en 3 ou 2 temps.** La différence entre les deux méthodes réside dans le nombre d'étapes nécessaires pour réaliser le collage :
 - en 3 temps : i) application d'acide phosphorique (30-40%), rinçage, ii) mise en place de l'apprêt dentinaire (primer) qui est séché ou laissé séché (acétone), iii) et de l'adhésif en dernier qui est polymérisé
 - 2 temps : i) application d'acide phosphorique, puis rinçage, ii) mise en place du primer et de l'adhésif contenu dans le même produit (mélange de solvants organiques et de résines comme l'HEMA, Bis-GMA, TEGDMA, UDMA [15])
- 2. Utilisation d'adhésifs « automordant » en 2 ou 1 temps** selon l'utilisation ou non d'un agent de couplage bonding sans solvant. Ils contiennent des monomères acides et le rinçage de la dent n'est plus nécessaire. Deux types d'adhésifs automordants (AAM) sont utilisés selon leur acidité :
 - AAM forts de pH < 1 : le mécanisme d'adhésion est similaire à la méthode 1
 - AAM faible de pH ~2 : l'hybridation de la dentine est peu profonde
- 3. Utilisation de verres ionomères.** Ces matériaux adhèrent naturellement à la dent. Un traitement de la dent à l'acide polyalkénoïque est recommandé pour supprimer la smear-layer et exposer les fibres de collagène, ce qui permet d'établir un clivage mécanique entre le verre ionomère et la dentine.

A la faveur des études publiées [74], les adhésifs à base de verres ionomères sont les plus performants cliniquement. Leur taux de rétention est de 88-100% à 3 ans et 84-100% à 5 ans. Le Fuji Bond LC (GC) ® à base de verre ionomère modifié par adjonction de résine, est actuellement le seul adhésif amélo-dentinaire disponible commercialement. Néanmoins, des tests ont montré que leur adhésion était inférieure à celle des adhésifs à base de résine au fil du temps.

Ensuite, vient la technique de « mordantage+rinçage » en 3 temps, qui présente un taux d'échec annuel moyen de 4.8% et un taux de rétention de 85-100% selon les marques[74]. Cette bonne performance s'explique par la mise en place d'un clivage optimal à l'émail et d'une couche hybride optimale à la dentine. De plus, les adhésifs utilisés dans cette méthode sont chargés, et peuvent absorber les chocs pendant la polymérisation et lors de la mise en fonction. Cependant, cette technique implique une application stricte du protocole ; la phase de séchage notamment est très délicate et conditionne la qualité de l'adhésion à la dentine [38].

Pour simplifier la procédure, la technique de « mordantage+rinçage » en 2 temps a été conçue mais elle est moins efficace cliniquement que la précédente, avec un taux d'échec

annuel moyen de 6.2%. En effet, la couche hybride créée dans cette méthode pourrait être plus sensible à la dégradation hydrolytique.

Les adhésifs automordançants en 2 temps constituent une avancée significative dans le domaine du collage [38]. L'utilisation d'un acide faible donne de très bonnes performances cliniques (taux de rétention de 91-100% sur 1 an à 10 ans selon les marques). Bien que l'hybridation soit superficielle, l'infiltration de la dentine par la résine est uniforme, et l'adhésion est favorisée par la présence d'hydroxyapatite résiduel dans la couche hybride. Par contre, l'utilisation d'acide fort donne des résultats médiocres, du fait de la persistance de monomères résiduels acides et d'une infiltration hétérogène de la résine, compromettant l'adhésion.

Enfin, les adhésifs automordançants en 1 temps (7^{ème} génération d'adhésif) sont les moins performants cliniquement avec un taux d'échec annuel moyen de 8.1%. L'échec serait dû à un manque d'efficacité du mordançage et une sensibilité à l'hydrolyse élevée.

En résumé, malgré une simplification des protocoles durant ces dernières années qui a contribué à diminuer le risque d'erreurs lors du collage, la trop grande simplification a parfois abouti des résultats médiocres en terme d'adhésion. Même lors de l'utilisation d'adhésifs automordançants de dernière génération, il est recommandé de réaliser un mordançage préalable de l'émail avec de l'acide orthophosphorique lorsque la surface d'émail à coller est importante [38]. En outre, la sélection du type d'adhésif doit se faire en regard des risques biologiques potentiels et des conditions cliniques (tableau 03) [15]. La conception de composites possédant des propriétés adhésives intrinsèques pourrait venir favoriser l'adhésion déjà créée par les adhésifs dentaires ou même la supplanter pour simplifier davantage le protocole.

Technique	Indications	Avantages	Inconvénients/risques
<i>Mordançage total (total etch)</i>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Cavités superficielles ❖ Dentine sclérotique 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Clavetage et hybridation optimale 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Inflammation pulpaire si proche de la pulpe ❖ Contrôle de l'humidité délicate ❖ Protocole long
<i>Auto-mordançage (self-etch)</i>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Cavité profonde proche de la pulpe ❖ Dentine jeune, perméable 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Résidus de boue dentinaire dans les tubules limitant la diffusion des monomères vers la pulpe ❖ Technique moins sensible au contrôle de l'humidité ❖ Simplification du protocole 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Qualité de la liaison dentine/émail inférieure à celle du mordançage total ❖ Hybridation superficielle

Tableau 03 : Sélection du type d'adhésif en fonction des indications, avantages et risques

5.1.4. Obtention de propriétés anti-bactériennes, anti-cariogènes et anti-plaque

La création de composites dotés de nouvelles fonctions comme la libération d'ions fluor ou pouvant exercer une action anti-cariogène et anti-plaque pourrait compenser les problèmes d'adaptation marginale due à la contraction de polymérisation [64].

5.1.5. Respect des exigences physico-chimiques

Le développement de nouveaux composites doit répondre à certaines exigences physiques et chimiques déjà prises en compte dans la fabrication des composites actuels, pour qu'ils soient cliniquement intégrables et acceptables (tableau 04).

Exigences physiques/chimiques	Conséquences en pratique dentaire
Faible volume de contraction ou expansion pendant la polymérisation	Pas de hiatus marginal, facilité d'emploi des composites
Vitesse de photopolymérisation élevée	Temps de polymérisation faible
Propriété de réticulation	Propriétés mécaniques suffisantes de la restauration
Tg > 60°C et faible prise d'eau du polymère formé	Durabilité à long terme de la restauration
Excellente résistance aux conditions de la cavité buccale	Taux d'échec faible de la polymérisation du composite
Stabilité de stockage en présence de charges dentaires	Utilisation de charges à longue durée de vie
Haute stabilité de luminosité et de couleur du polymère formé	Esthétique à long terme
Toxicité buccale faible, sans effet mutagénique ou cancérogénique	Risque toxicologique minimal pour le patient et le dentiste

Tableau 04 : qualités requises pour les monomères utilisés dans les composites (d'après Moszner et al. [64])

5.2. Les facteurs déterminant le comportement du matériau

Les comportements mécaniques et physico-chimiques des composites sont régis par plusieurs facteurs. Leur connaissance permet de mieux comprendre les problématiques soulevées par les recherches sur les composites, ce qui permettra d'obtenir des propriétés adéquates pour leur utilisation. Ce sont principalement :

- des facteurs ayant une influence sur la contraction de polymérisation : le taux de diluants, la fonctionnalité des monomères, le volume des charges, le comportement visco-élastique...
- des facteurs ayant une influence sur les propriétés mécaniques : la quantité d'initiateur/activateur, la densité de réticulation, le volume des charges

5.2.1. Influence de facteurs sur la contraction et la contrainte de polymérisation

5.2.1.1. Taux de diluants

Pour diminuer la viscosité des monomères et pour augmenter le volume des charges dans les composites, on utilise un volume de diluant plus important [75]. Or l'augmentation de ce volume induit une contraction de polymérisation plus importante par la présence des doubles liaisons carbone [18] et également une diminution des propriétés mécaniques [9].

5.2.1.2. Fonctionnalité des monomères

Plus les monomères possèdent de liaisons fonctionnelles, plus la contraction de polymérisation sera importante [75].

5.2.1.3. Volume des charges et le volume de contraction de polymérisation

Le volume de contraction de la polymérisation est proportionnel au degré de conversion[18].

L'augmentation de la concentration des charges conduit généralement à une diminution de la contraction de polymérisation et en même temps à une amélioration des propriétés mécaniques du composite [73]

5.2.1.4.Type d'activation de polymérisation

Les composites polymérisant par amorçage chimique se contractent vers le centre du matériau tandis que ceux polymérisant par amorçage photochimique se contractent vers la surface exposée à la lumière photopolymérisante. Dans les deux cas, il y a naissance de contraintes internes dans la restauration qui sont responsables de microfractures et de d'imperfections au niveau du scellement marginal [16] Dans le cas d'une photopolymérisation, le matériau a tendance à se contracter depuis les bords marginaux cervicaux. Les composites autopolymérisant développent des contraintes de polymérisation inférieures à celles des composites photopolymérisants, du fait d'une réaction plus lente [18].

5.2.1.5.Méthodes de photoactivation

Pour réduire la contrainte de polymérisation, plusieurs méthodes de photoactivation sont proposées :

- photoactivation « soft-start » ou à impulsion : l'intensité lumineuse est faible pendant les premières secondes et elle devient forte ensuite [18].
- photoactivation exponentielle : la lumière est émise de façon continue avec des intensités augmentant de façon exponentielle [15].

L'utilisation des lampes à xénon (plasma), émettant des intensités variant de 2000 à 2500mW/cm² soulève quelques problèmes. En effet, les contraintes développées pendant la polymérisation sont probablement plus importantes du fait que le point de gélification soit rapidement atteint [15].

5.2.1.6. Comportement viscoélastique

Le comportement viscoélastique du composite joue un rôle importante dans le développement de la contrainte de polymérisation [18]. Un matériau viscoélastique est un matériau possédant les caractéristiques d'un matériau solide élastique et celles d'un matériau fluide ou visqueux [26].

Lorsqu'un composite est soumis à une force qui génère une contrainte inférieure à la limite d'élasticité, il subit une *déformation élastique*, qui disparaît lorsque la force est supprimée [18]. Si la limite d'élasticité est atteinte et la force est maintenue, le composite subit alors une *déformation viscoélastique* qui est la combinaison d'une *déformation élastique* et une *déformation visqueuse* permanente.

Le comportement viscoélastique joue un rôle important pendant la polymérisation. En effet, au début de la réaction, les composites ont un comportement principalement visqueux, et progressivement, ils deviennent rigides (comportement élastique). La contrainte de polymérisation, générée pendant la réaction, dépend de deux paramètres [18]:

- de la vitesse à laquelle la rigidité du composite est atteinte (cf 5.2.1.7 Cinétique de polymérisation)
- de la viscosité du composite : une faible viscosité permet une atténuation de la contraction.

5.2.1.7. Cinétique de polymérisation

La déformation plastique des composites est un processus dépendant du temps. Lorsque la vitesse de polymérisation est réduite, les contraintes développées sont absorbées progressivement par le matériau et par conséquent, leur intensité diminue [18].

5.2.1.8. Mise en place clinique

Lorsque le composite est mis en place dans une cavité, pour limiter la contraction on doit prendre en compte deux paramètres [18] :

- *le confinement du composite*, évalué par le pourcentage de surface de composite en contact avec la cavité à la surface totale du composite.
- *la compliance de la cavité*, caractérisée par la mobilité des parois et sa rigidité

Pour réduire les effets dus à la compliance de la cavité (par exemple la déflexion cuspidienne dans une cavité MOD), il existe deux solutions applicables cliniquement :

1. la technique d'insertion incrémentale (ou couche par couche) permet d'obtenir une polymérisation uniforme et complète, car la lumière photopolymérisante peut agir sur les couches les plus profondes du composite [76]. Par rapport à une technique d'insertion en

bloc, il y a peu de différence au niveau des contraintes générées et au niveau de l'adaptation marginale de la restauration [18].

2. l'interposition d'une couche intermédiaire de composite « fluide » de faible viscosité entre la couche adhésive et la restauration composite sus-jacente [18]. Cette couche permet une augmentation de la compliance de la cavité et une distribution des contraintes plus uniforme grâce au faible module d'élasticité. La dissipation des contraintes est plus importante lorsque la couche intermédiaire est épaisse et que son module d'élasticité est faible.

5.2.2. Relation entre les différentes propriétés des composites

5.2.2.1. Concentration d'initiateur/activateur et degré de polymérisation

L'augmentation des concentrations d'activateurs et d'initiateur augmentent le degré de conversion de polymérisation et donc les propriétés mécaniques des composites [103].

5.2.2.2. Densité de réticulation

Les polymères ayant une densité de réticulation élevée sont en général cassants et ont un module de flexion élevé [103]. Les plastifiants comme les phtalates ou les monomères résiduels ou les chaînes secondaires appendues peuvent diminuer la résistance et le module de flexion. La densité de réticulation influence également la diffusion de l'eau dans le réseau du polymère, et donc la prise d'eau par le composite [8, 24].

5.2.2.3. Résistance à la flexion, module de flexion, dureté

Il a été montré que les composites ayant les taux de charges les plus élevés (environ 80% de leurs poids) présentent la résistance à la flexion, le module de flexion et la dureté les plus élevés [73].

5.2.2.4. Volume des charges et contrainte résiduelle

Les charges participent à l'augmentation de la résistance aux fractures en renforçant la matrice mais un volume trop important de charges entraîne des contraintes interfaciales importantes et résiduelles dans des parties localisées de la matrice polymère [18]. Cependant, les charges diminuent la contrainte de polymérisation [33].

Légende

<p>↗ : augmentation +/- : influence variable - : non renseigné</p>	<p>↘ : diminution ↗↗ : augmentation forte</p>
--	--

	Contraction de polymérisation	Contrainte de polymérisation	Propriétés mécaniques	Degré de conversion
Constituants				
Volume de charges ↗/↗↗	↘	↘ ↗	↗ ↘	-
Diluants ↗	↗	↗	↘	↗
Initiateurs/activateurs ↗	-	-	↗	↗
Caractéristiques chimiques				
Sites fonctionnels ↗	↗	-	-	-
Degré de conversion ↗	↗	-	↗	
Viscoélasticité	+/-	-	-	-
Densité de réticulation	-	-	+/-	-
Type d'activation				
Système photo-polymérisable	-	↗	-	-
Système auto-polymérisable	-	↘	-	-
Techniques cliniques				
Technique incrémentale	-	+/-	-	-
Technique laminée (couche composite fluide)	-	+/-	-	-

Tableau 05 : relations entre les différentes propriétés des composites

5.3. Les composites et monomères récents

L'insuffisance des performances des composites a suscité des recherches pour améliorer les propriétés physiques et mécaniques en vue de leur utilisation en clinique. Les travaux récents concernent principalement les modifications des monomères. Si certains semblent prometteurs par leurs propriétés, d'autres nécessitent des investigations supplémentaires pour pouvoir aboutir à une véritable application clinique. Selon les propriétés et la nature chimique des matériaux employés, nous distinguons :

- Les systèmes de monomères non réducteurs
- Les analogues et substituts du Bis-GMA
- Les monomères radioopaqes
- Les systèmes anticariogènes
- Les systèmes incluant des fluorures
- Les monomères résistants à haute conversion
- Les Ormocers

5.3.1. Monomères non réducteurs

Les monomères non réducteurs regroupent les monomères dont la polymérisation entraîne une contraction de prise nulle ou faible.

5.3.1.1. Monomères polymérisant par ouverture de cycles

5.3.1.1.1. Spiro-orthocarbonates ou SOC

Ces monomères ont été inventés dans les années 1970 [25]. Ils possèdent une contraction ou une expansion de prise quasiment nulle durant la polymérisation, et peuvent être utilisés dans la fabrication de composites indéformables, d'adhésifs de grande résistance ou dans les coulées de précision [64].

Ils ont été expérimentés dans des composites dentaires en association avec des résines à base de diméthacrylates polymérisant par radicaux libres et avec des résines époxy polymérisant de façon cationique [17]. Cependant, plusieurs obstacles rencontrés selon le type de monomère de SOC empêchent encore une incorporation de ces monomères dans les formulations de composite, notamment une polymérisation lente et l'instabilité des produits de polymérisation [25]. Plusieurs monomères ont été développés :

- ✓ Spiro-orthocarbonates synthétisés pour les applications dentaires : il existe deux formes de ce matériau : la forme cristalline et la forme liquide.
- Les SOC de forme cristalline (Figure 16) présentent une dissolution et une réaction partielle dans le composite polymérisé.

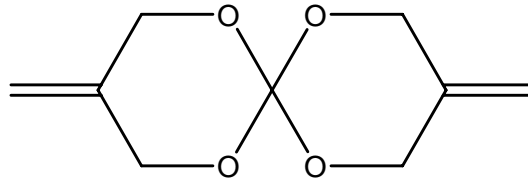


Figure 16 : Spiroorthocarbonate (SOC) - forme cristalline

- Les SOC liquides (Figure 17) : leur température de fusion est inférieure à la température ambiante, ce qui explique l'état liquide du matériau. L'inconvénient de ces matériaux est la formation de défauts (ouverture de cycles partielle) pendant la polymérisation et ils sont difficilement conservables.

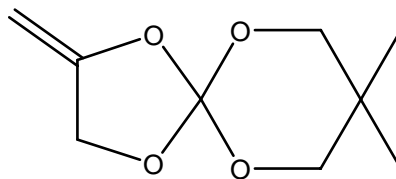


Figure 17 : SOC - forme liquide

- ✓ Spiro-orthocarbonate substitué par du méthacrylate (Figure 18)

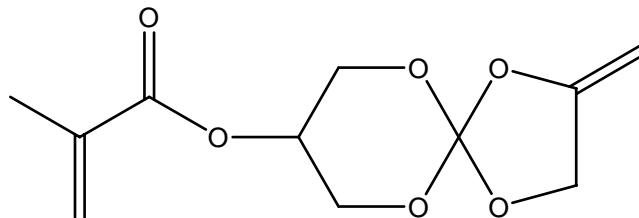


Figure 18 : SOC substitué par du méthacrylate

La substitution est réalisée par adjonction du méthacrylate, favorisant la dissolution et le taux de conversion est élevé par une polymérisation cationique et par radicaux libres.

- ✓ Spiro-orthocarbonate substitué par du méthylène

Inconvénients	Conséquences
Solubilité limitée pour la forme cristalline	Difficulté d'incorporation de grandes concentrations de SOC dans le composite
Réactivité faible	Temps d'irradiation plus long
Ouverture de cycles incomplète à la température ambiante	Contraction de polymérisation importante
Sensibilité à l'eau, aux composants acides et charges	Conservation médiocre
Sensibilité aux UV	Décoloration du composite

Tableau 06 : inconvénients et conséquences de l'incorporation de Spiro-orthocarbonate substitué par du méthylène dans les composites dentaires (d'après Moszner et al.) [64]

- ✓ Spiro-orthocarbonate non substitué par du méthylène à 6 membres dans des résines époxy (figure 19): le retrait de polymérisation de ce matériau est particulièrement faible (0,3%) mais sa réactivité aux UV est faible.

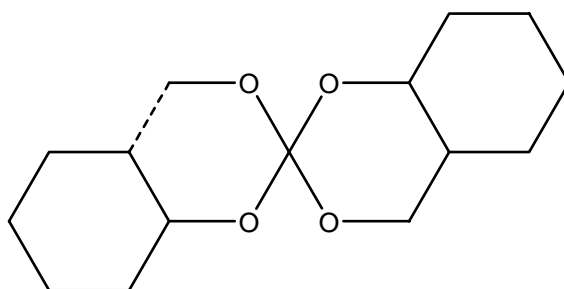


Figure 19 : SOC à 6 membres

5.3.1.1.2. Ether cyclique[64]

- **Résines époxy cycloaliphatique**

Les résine époxy cycloaliphatique ou oxiranes sont des monomères polymérisants par ouverture de cycles de façon cationique (Figure 20 et 21). De ce fait, ils présentent une contraction de polymérisation moins importante que celle des méthacrylates, presque la moitié par rapport au Bis-GMA, et leur réaction n'est pas inhibée par l'oxygène [33]. Les autres avantages de ces molécules par rapport à des composites à base de Bis-GMA sont la profondeur de photopolymérisation améliorée, une solidité plus importante, une dureté équivalente et une température de transition vitreuse acceptable [31]. Cependant, l'absorption d'eau est élevée. Des composites expérimentaux à base d'Oxirane/polyol présentent une bonne biocompatibilité, en étant non-cytotoxiques et non mutagéniques[31]. D'autres propriétés de ces matériaux sont :

- La polymérisation est plus lente que celle d'une résine à base de méthacrylate.
- La réaction exothermique forte de ces composites pourrait entraîner des dommages au niveau de la pulpe.
- Les propriétés mécaniques sont acceptables.

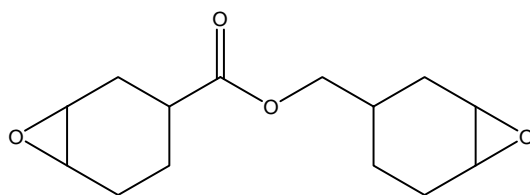
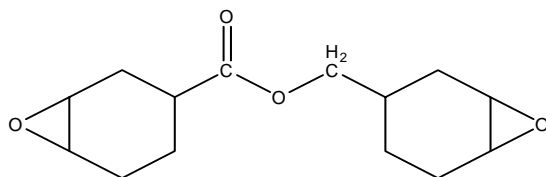
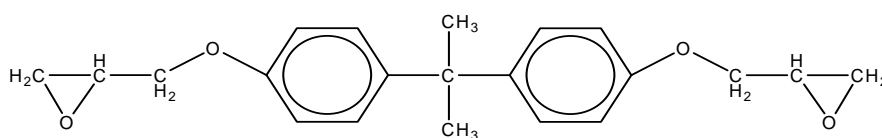


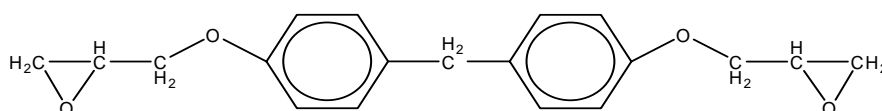
Figure 20 : Exemple d'époxyde cycloaliphatique (3,4-epoxycyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexane-carboxylate)



Cyracure™ UVR-6105



Epon™ 825



Araldite™ GY 281

Figure 21: Exemples de monomères d'oxiranes commerciaux

- **Monomères d'oxétanes**

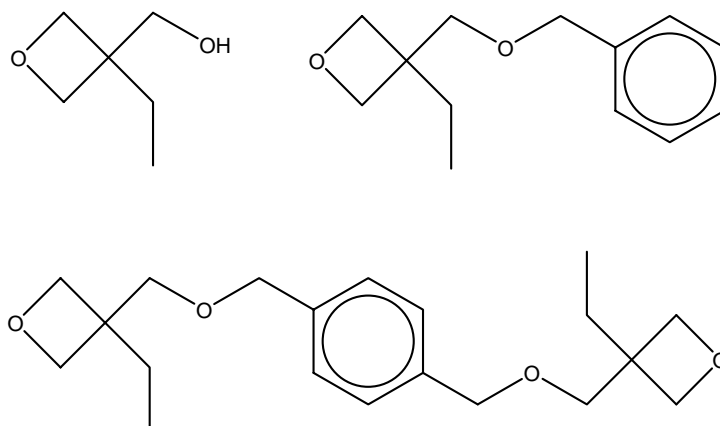


Figure 22 : Exemples de monomères d'oxétanes

Les caractéristiques des oxétanes (Figure 22) sont les suivantes [64] :

- Une utilisation possible de photoinitiateurs tels que des sels de sulfonium et d'iodonium pour la polymérisation cationique
- Une polymérisation par ouverture de cycles, présentant une contraction inférieure à celles des méthacrylates.
- Le mécanisme de polymérisation est fonction de l'atmosphère ambiante : existence d'une période d'induction quand la polymérisation s'effectue dans l'air. Le processus est accéléré quand la réaction se produit dans l'azote.

- Avantages et inconvénients des éthers cycliques : tableau 07 [64]

Avantages	Problèmes
Faible contraction de polymérisation	Faible vitesse de polymérisation à la température ambiante
Oxydation négligeable	Sensibilité aux bases (amines, urethanes, pigments ou charges)
Excellentes propriétés d'adhésion des polymères formés	Sensibilité à l'humidité
Bonne résistance chimique	Les impuretés acides influencent la stabilité de conservation
Possibilité de réaliser un système hybride avec les méthacrylates	- Prise d'eau des polymères formés - Risque toxicologique des époxydes et photoinitiateurs - Pas d'expérience à long terme avec ces matériaux

Tableau 07 : Avantages et inconvénients des composites à base d'éther cyclique, polymérisant cationiquement par ouverture de cycles (d'après Moszner et al.) [64]

5.3.1.1.3. Acétal cyclique et sulfide allyl

• Acétal cyclique

Ce sont des monomères hétérocycliques présentant peu ou pas de changement volumétrique après polymérisation par radicaux libres ou cationique par ouverture de cycles (figure 23). Plusieurs types de monomères ont été expérimentés dans les composites dentaires. Les inconvénients de ces matériaux pour les applications sont :

- une température de transition vitreuse trop faible (de -8 à 35°C)
- une flexibilité importante
- une variation de volume importante (passage d'une structure dense de monomère cristallin à une structure moins dense du polyester formé)
- une sensibilité très importante à l'eau
- une mauvaise stabilité de conservation avec tendance au durcissement spontané
- une réactivité faible impliquant une durée de polymérisation importante

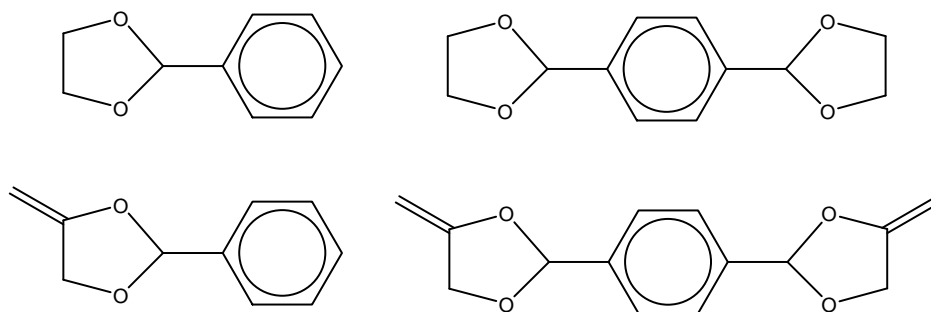


Figure 23 : Exemples de monomères d'acétal cyclique

• Sulfide allyl cyclique

Contrairement à l'acétal cyclique, ces monomères sont stables dans l'eau (figure 24). Les problèmes rencontrés sont de deux ordres :

- faible réactivité comparée aux méthacrylates
- flexibilité importante de la structure amorphe des polymères formés

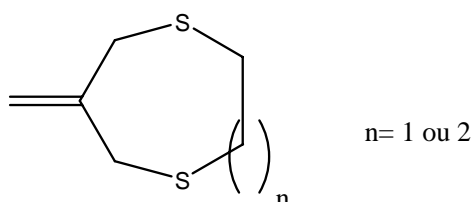


Figure 24 : Exemples d'allyl sulfides cycliques

5.3.1.1.4. Vinylcyclopropane[64]

Les vinylcyclopropane sont des monomères polymérisant par radicaux libres et présentant une faible contraction de polymérisation (Figure 25). Plusieurs monomères ont été synthétisés et expérimentés. Mais leur utilisation dans les composites dentaires reste problématique à cause d'une température de transition vitreuse trop basse (<60°C) [64].

Ils présentent les avantages suivants :

- Une faible toxicité orale : non mutagène, cytotoxicité inférieure aux méthacrylates
- Une stabilité en présence d'humidité, d'impuretés acides ou basiques, de charges inorganiques (poudre de silice ou de verre)
- Une faible contraction de polymérisation

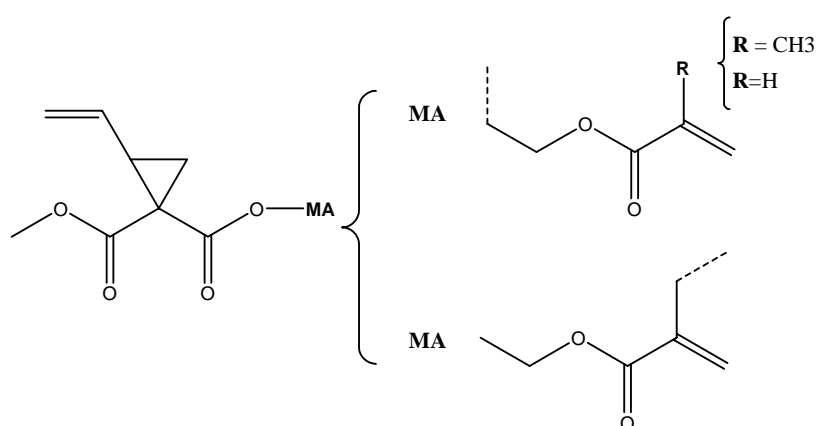


Figure 25 : Exemples de monomères de vinylcyclopropane : monomères hybrides contenant un groupe vinylcyclopropane et un groupe méthacrylique

5.3.1.2. Monomères polymérisants par cyclopolymérisation

Il s'agit d'une nouvelle classe de monomères difonctionnels qui comprennent les oxybisméthacrylates [75]. Ces derniers polymérisent par cyclopolymérisation, processus qui permet d'obtenir une faible contraction de polymérisation (diminuée de 40% par rapport au TEGDMA [33]). En effet, dans ce processus, une structure cyclique est formée et occupe plus de volume qu'une structure linéaire. Le degré de conversion peut atteindre 90 % [33]. Selon les conditions de polymérisation, il peut y avoir production de cyclopolymères ou un mélange de polymères réticulés et cyclisés (Figure 26) [91]. Un autre avantage de l'utilisation de ces monomères est l'amélioration de leur dureté par rapport au Bis-GMA. Cependant, les différences ne sont pas assez significatives pour avoir un bénéfice clinique concret [33].

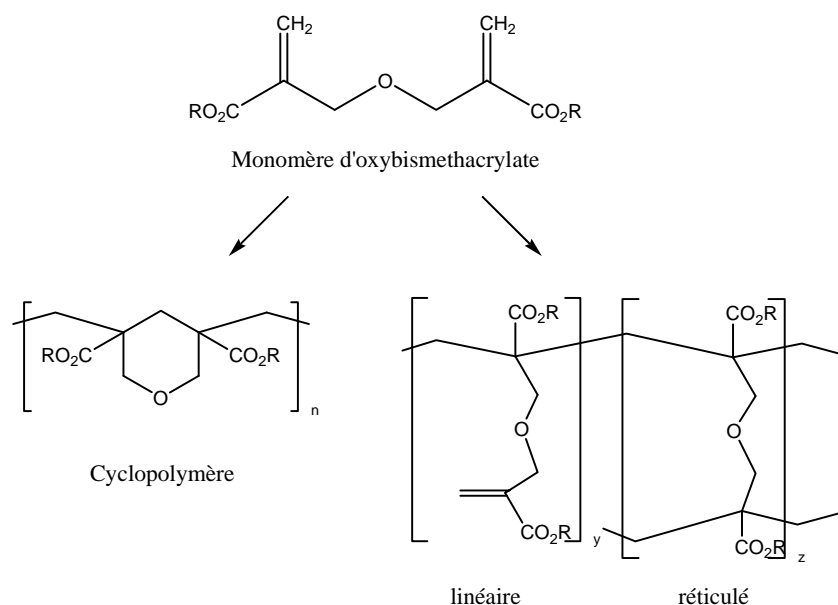


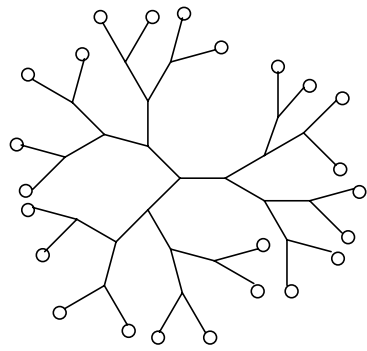
Figure 26 : Différentes voies de polymérisation de l'oxybisméthacrylate (d'après Stansbury [91])

5.3.1.3. Dendrimères, monomères cristallin-liquides

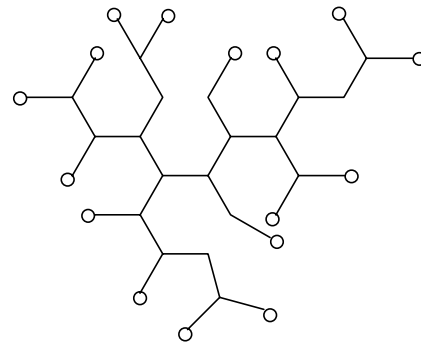
5.3.1.3.1. Dendrimères

Les dendrimères sont une classe de macromolécules caractérisées par une structure hautement ramifiée, une forme compacte, un grand nombre de groupes terminaux, et entre les branches, de l'espace pour accueillir des molécules. Le mot « dendrimère » est dérivé des mots grec *dendron* (arbre) et *meros* (partie). Un dendrimère est composé de 2 parties : une partie interne appelée *cœur* et une partie externe qui possède des *branches* et des *groupes fonctionnels* de surface réactifs [66].

Le concept des molécules dendritiques a été étudié par les chimistes depuis ces vingt dernières années [47]. On classe les macromolécules dendritiques en deux catégories : les dendrimères et les polymères hyper-ramifiés qui sont constitués d'unités dendritiques successives (figure 27).



Dendrimère



Polymère hyper-ramifié

Polymère linéaire

Figure 27 : Architectures des polymères linéaire, hyper-ramifié et dendrimère

- Les dendrimères ont une taille et une forme bien contrôlées et sont préparées par des réactions à plusieurs étapes avec des procédures fastidieuses d'isolation et de purification. Contrairement aux polymères linéaires où les chaînes sont enchevêtrées du fait des interactions intramoléculaires, les dendrimères ont une structure compacte sphérique avec plusieurs branches. De plus, ils possèdent de nombreux groupes fonctionnels terminaux localisés sur la sphère de leur structure alors que les polymères diméthacrylés n'en possèdent que deux [100]. Leur structure ramifiée est parfaitement uniforme [37]
- Les polymères hyper-ramifiés sont préparés par polymérisation par étapes ou par polymérisation par croissance de chaînes. Ils sont prometteurs grâce à la facilité de leur préparation en comparaison aux dendrimères. La ramification est plus aléatoire que celle des dendrimères [37].

En odontologie, les méthacrylates hyper-ramifiés ou dendritiques (figure 28) sont prometteurs pour résoudre les problèmes de contraction de polymérisation et donc de contrainte sur la substance dentaire qui existent dans les résines actuellement utilisées [103]

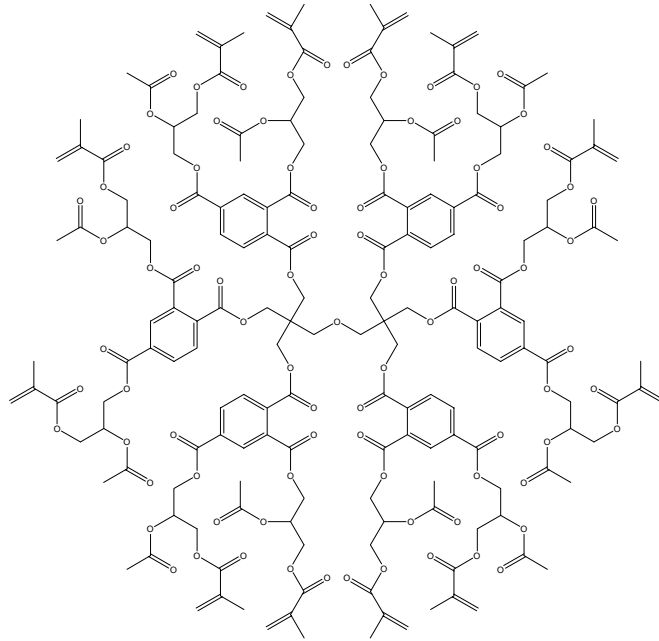


Figure 28 : Dendrimère D12 (12 groupes méthacrylates)

Les avantages et inconvénients de ces matériaux sont les suivants[64, 103]:

✓ **Avantages :**

- *Faible viscosité* qui permet leur incorporation dans le réseau polymère
- *Faible contraction* de polymérisation due à la compression du matériau résultant des interactions électrostatiques entre les groupes fonctionnalisés (terminaux) ou entre ces groupes et le substrat [14]
- *Comportement rhéologique modifiable* par la flexibilité des molécules dendritiques de méthacrylates : les méthacrylates dendritiques agiraient comme une « éponge moléculaire » vis-à-vis du monomère servant de diluant. Sous l'effet d'une contrainte compressive ou de cisaillement, les dendrimères libéreraient des monomères.

✓ **Inconvénients :**

- *Propriétés mécaniques faibles* : résistance à la flexion plus faible que les résines à base de diméthacrylates et module d'élasticité faible
- *Problème de la biocompatibilité* du comonomère (TEGMA/MMA) pour réduire la viscosité de certains dendrimères: le TEGDMA est potentiellement cytotoxique, les résidus de méthacrylate de méthyle doivent être pris en considération.
- Problèmes posés par la *quantités d'activateur et d'initiateur* : leur augmentation permettrait d'augmenter le degré de conversion mais les propriétés mécaniques ne s'améliorent pas, contrairement aux résines conventionnelles.

5.3.1.3.2. Monomères cristallins-liquides

Les monomères cristallins liquides (figure 29) sont des molécules préordonnées, possédant une forme et une taille bien contrôlées leur conférant les avantages suivants par rapport à des molécules de monomères linéaires [64] :

- faible contraction de polymérisation (1.3-2.5%)
- viscosité relativement faible
- degré de conversion élevé

Les inconvénients sont les suivants:

- prix de fabrication élevé.
- flexibilité importante du polymère formé pouvant détériorer les propriétés mécaniques

Pour favoriser leur emploi, des modifications de structure sont nécessaires pour abaisser la température de fusion en la ramenant à la température ambiante. Toutefois, le caractère cristallin-liquide disparaît dans ces conditions, d'où les difficultés de fabrication de ce type de matériau.

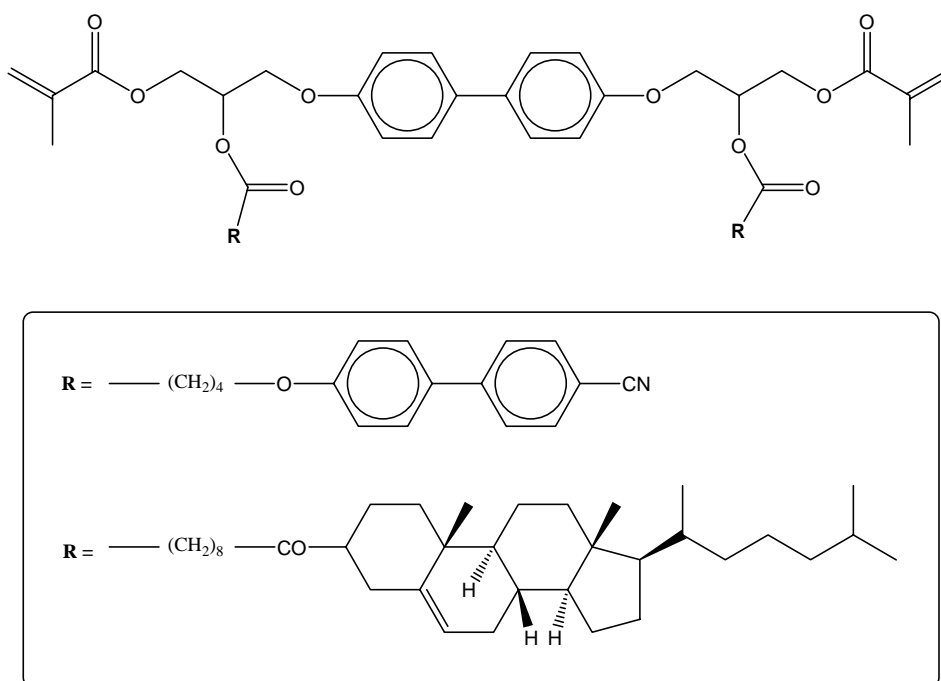


Figure 29 : Exemples de monomères cristallin-liquides : biméthacrylates cristallins-liquides ramifiés à température ambiante

5.3.2. Analogues et substitués du Bis GMA

5.3.2.1. Analogues du Bis-GMA fluorés

Le développement des analogues du Bis-GMA a été motivé par les inconvénients présentés par le Bis-GMA (haute viscosité, susceptibilité hydrique, tendance à l'usure et à la

fracture). Ces analogues sont appelés à remplacer le Bis-GMA [64] ou les diluants habituellement utilisés (TEGDMA) du fait de leur viscosité moins élevée [73].

Les polymères contenant des fluorocarbones présentent plusieurs avantages [64] :

- Faible énergie de surface
- Grande hydrophobie, qui minimise les effets hydrolytiques dans la matrice.
- Excellente résistance au ramollissement par de nombreux composés chimiques
- Résistance à la déformation et à l'attachement microbien.
- Bonne biocompatibilité.

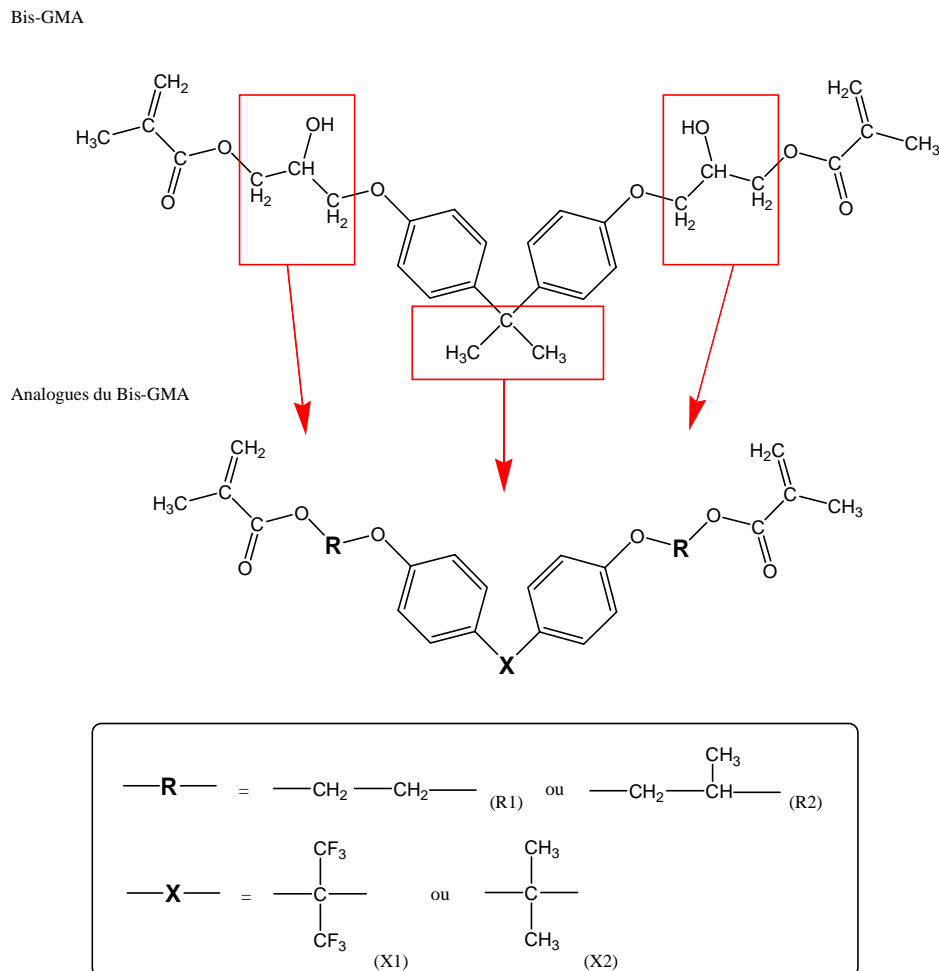


Figure 30 : Structure d'analogues du Bis-GMA semi-fluorés

Plusieurs types de molécules de monomères fluorés ont été étudiés [64]:

- *Analogues de Bis-GMA semi-fluorés* (figure 30) : ces derniers ont une basse viscosité (0,8-1.3Pa.s), un haut degré de conversion, une faible contraction de polymérisation, une prise d'eau faible et une dureté plus élevée que le Bis-GMA [64, 73].

Une étude a montré que le CH₃-Bis-GMA (R2,X2) et le CF₃-Bis-GMA (R2,X1) (Figure 30) par leur caractère hydrophobe, leur haute flexibilité et leur faible viscosité, améliorent la micro-dureté et la force de flexion par rapport au TEGDMA, et peuvent donc être de bons substituants du TEGDMA en tant que diluants [73].

- *Monomères de diméthacrylate fluorés* : les polymères formés par ces monomères possèdent une résistance mécanique élevée (Figure 31).
- *Fluoromonomères oligomériques* (figure 32): caractérisés par une faible contraction de polymérisation.
- *Diluants de diméthacrylate fluorés* (TEGDMA fluoré) : ils présentent une faible absorption d'eau et une faible contraction de polymérisation

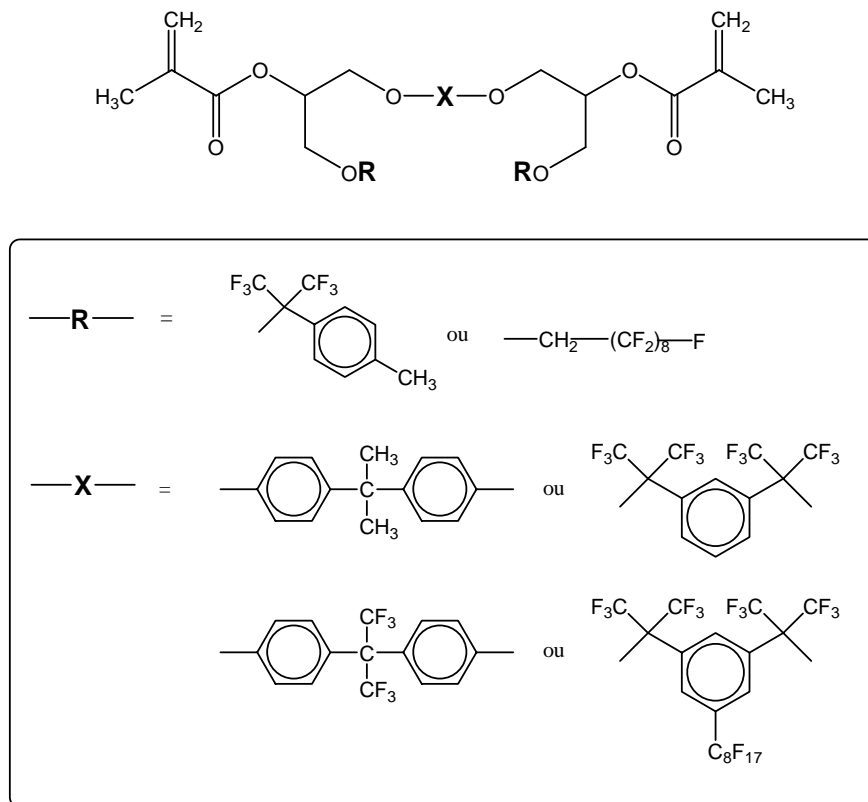


Figure 31 : Structure de monomères fluorés

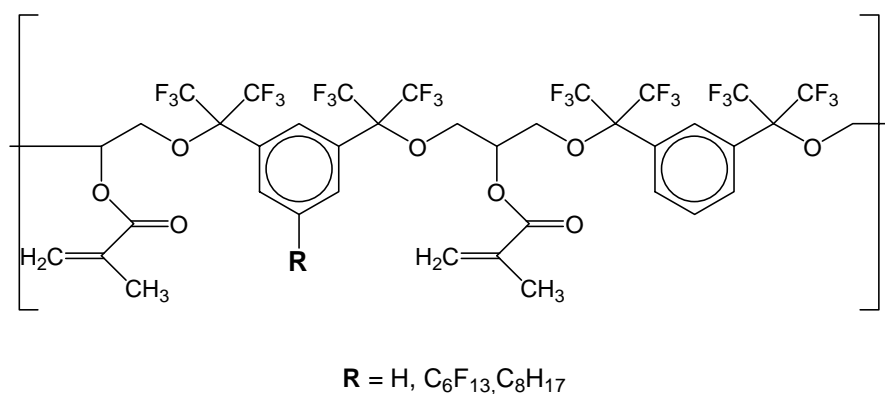


Figure 32 : Structure d'oligomères multifonctionnels hautement fluorés

5.3.2.2. Les substituts du Bis-GMA

Les substituts du Bis-GMA sont synthétisés pour résoudre les problèmes liés aux produits de dégradations du Bis-GMA, en particulier le Bisphénol A qui entraîne des effets oestrogéniques sur l'organisme. Ces substituts apportent des améliorations significatives dans les composites dentaires concernant le degré de conversion des doubles liaisons, la réduction de l'absorption d'eau et la résistance à l'usure et aux colorations [64]

Les différents monomères substituts du Bis-GMA sont [64] :

- Diméthacralates d'UDMA obtenus par la réaction du TMXDI avec un monomère substituant du Bis-GMA (Figure 33) : les propriétés obtenues sont similaires à celles du Bis-GMA. Les avantages sont : une meilleure stabilité des propriétés mécaniques, une sensibilité à la coloration moins élevée et une augmentation de dureté (par la présence du TMXDI).

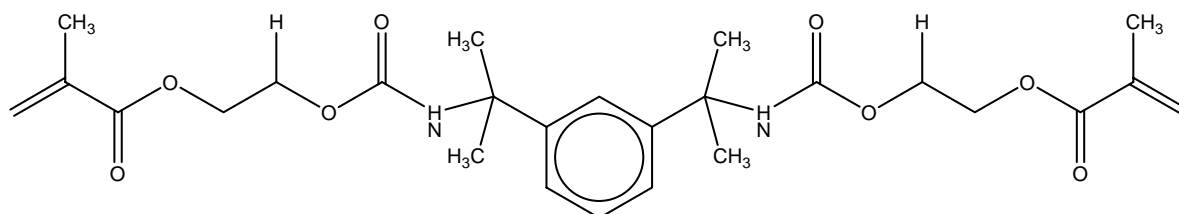


Figure 33: Substitut du Bis-GMA à base de diméthacrylates d'urethane

- Résine à base de méthacrylate d'isocyanurate de carbamoyl (Figure 34) : les propriétés physiques sont supérieures à celle du Bis-GMA

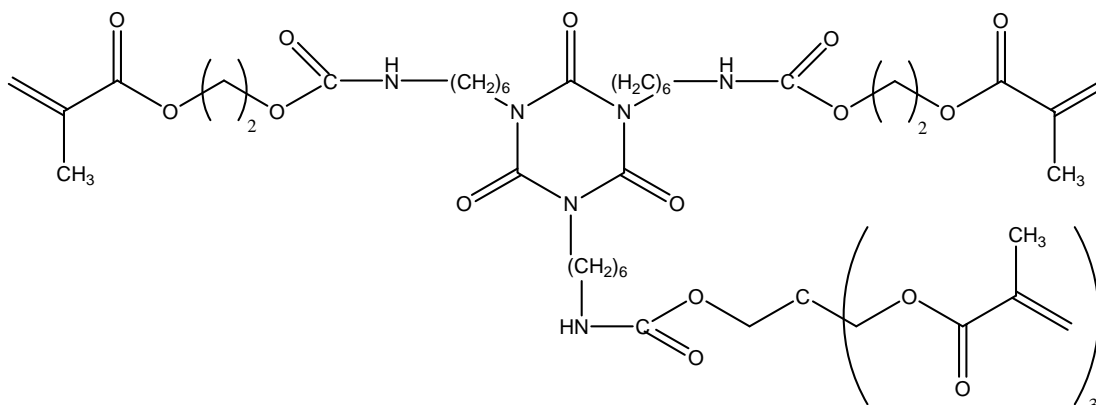


Figure 34 : Isocyanurate de carbamoyl

- Famille de multi-méthacrylates à haut poids moléculaire et à haute hydrophobicité synthétisés à partir de l'EBPA (poly(isopropylidenediphenol) éthoxylé) (figure 35) : les caractéristiques de photopolymérisation sont comparables à celles du Bis-GMA/TEGDMA, avec un retrait de polymérisation et une prise d'eau diminués.

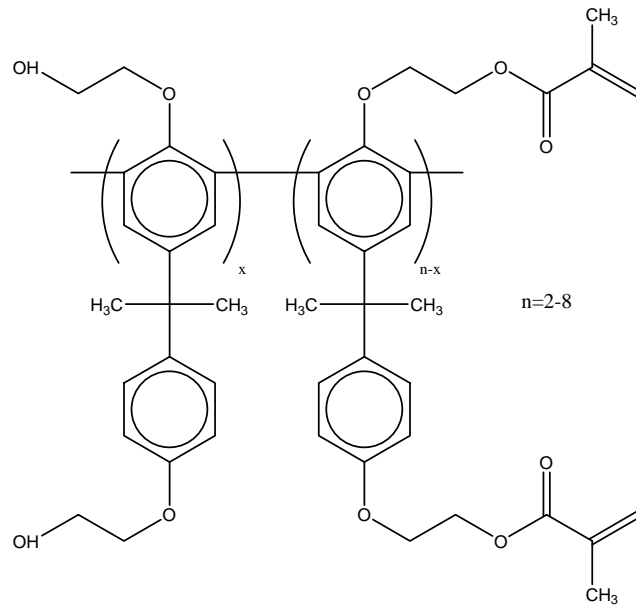


Figure 35 : Oligomère de multi-méthacrylate à base de polyols d'EBPA

- Diméthacrylates à base de fluorène (figure 36): ils présentent une température de transition vitreuse supérieure (59-63°C) à celle du Bis-GMA (53°C) ainsi qu'une résistance à la fracture plus élevée.

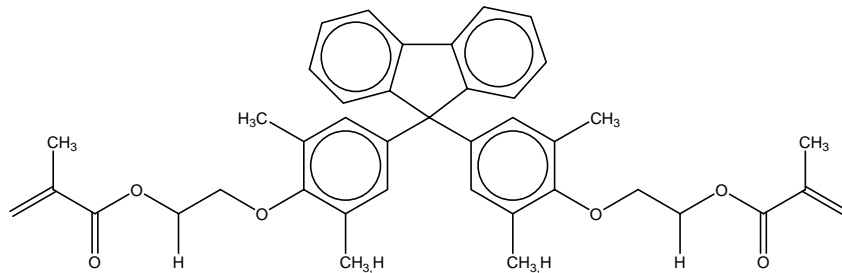


Figure 36 : Diméthacrylate à base de fluorène

- Diméthacrylates dérivés du 3,3,5-triméthylcyclohexane-1-one-phenol (figure 37) : la résistance à l'usure est élevée et l'absorption d'eau est faible.

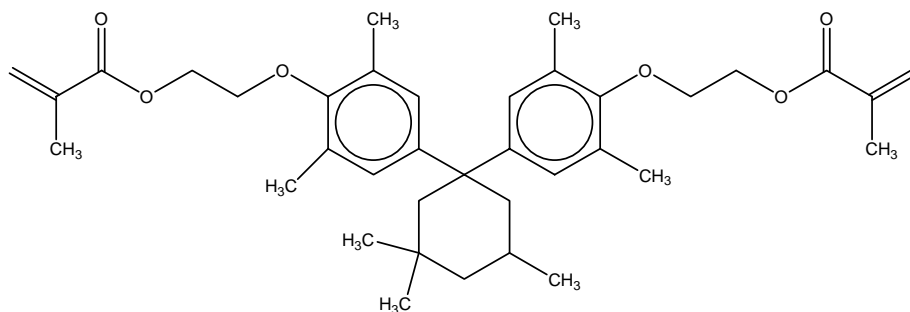


Figure 37 : Diméthacrylate dérivé du 3,3,5-triméthylcyclohexane-1-one-phenol

5.3.3. Monomères radio-opaques

La radioopacité des composites actuels est généralement obtenue par l'utilisation de charges radioopaques qui absorbent ou reflètent les rayons X. La plupart des composites faiblement chargés (comme les composites fluides) présentent une très faible radioopacité. Par conséquent, la radioopacité doit être obtenue par l'emploi d'une matrice polymère radioopaque [64]

Il existe deux façons d'obtenir une matrice polymère radioopaque :

1. en utilisant des monomères contenant des métaux lourds comme le titane, le zinc ou l'acrylate de baryum mais les propriétés mécaniques des composites sont médiocres.
2. en utilisant des résidus d'iode ou de brome. Les monomères en question sont faiblement réactifs car ce sont des systèmes monofonctionnels. L'emploi d'une quantité plus importante de ces monomères et une combinaison de ces monomères avec des groupes fonctionnels à ouverture de cycles sont nécessaires pour obtenir une faible contraction de polymérisation

5.3.4. Systèmes de monomères « anti-cariogènes »

5.3.4.1. Généralités

Depuis 1977, des études ont été menées pour examiner l'activité anti-bactérienne des composites commerciaux et leurs constituants. Elles ont montré que les composites polymérisés ne libéraient pas de composants antibactériens. En effet, les composants fondamentaux des composites présentent peu ou pas d'effets bactériostatiques et bactéricides contre les bactéries de la cavité buccale à des faibles concentrations [43]. Cette absence d'effet s'explique par :

- d'une part les charges à base de silice sont inertes et n'ont pas d'activité antibactérienne. Les ions zirconium ajoutés aux particules de charges pour donner de la radioopacité, ne présentent pas d'effets inhibiteurs contre les *Streptococcus mutans*.
- d'autre part les monomères de Bis-GMA, TEGDMA ou UDMA fréquemment utilisés dans les composites ne sont pas antibactériens contre les *Streptococcus mutans*.

L'absence de propriétés antibactériennes des composites se traduit par l'absence d'effets inhibiteurs sur l'accumulation de plaque bactérienne à la surface du matériau. En comparaison, l'amalgame ou le ciment verre-ionomère présentent une activité antibactérienne par la libération d'ions métalliques ou de fluor.

De nouveaux composites présentant une activité anti-bactérienne et anti-cariogénique ont été étudiés récemment. L'activité anti-bactérienne/cariogénique a été rendue possible par deux procédés principaux : soit par la modification du système de résine, soit par la modification des charges.

5.3.4.2. Modifications du système de résine

Les agents antimicrobiens sont incorporés dans la matrice polymère par deux techniques différentes : dissolution ou immobilisation.

5.3.4.2.1. Agents antimicrobiens solubles (chlorhexidine)

L'incorporation d'agents antimicrobiens solubles dans la matrice constitue une méthode simple permettant leur libération dans un environnement humide. La chlorhexidine pour ses propriétés antibactériennes est le composé le plus utilisé. Pendant quelques jours après la pose, il est libéré en quantités importantes puis la libération chute brutalement. On note également une diminution des propriétés mécaniques (résistance à la compression notamment), et une dégradation dans le temps, du fait que la libération des agents antimicrobiens augmente la porosité du matériau. Par conséquent, cette méthode ne semble pas être adaptée pour les restaurations permanentes nécessitant une efficacité antibactérienne sur le long terme. Elle s'adresse plutôt à des restaurations spécifiques et provisoires, devant être remplacées à intervalle régulier [42]. Ils peuvent également être utilisés comme couche intermédiaire sous un composite ou comme adhésif dentinaire [56].

5.3.4.2.2. Agents immobilisés dans la matrice (MDPB)

Contrairement aux composites à base de chlorhexidine, les composites contenant des agents antibactériens immobilisés dans la matrice ne libèrent aucun agent. L'agent immobilisé agit comme *un inhibiteur de contact* contre les bactéries adhérant à la surface du matériau. L'avantage par rapport aux composites précédents est l'effet antibactérien sur le long terme. Néanmoins, les effets inhibiteurs n'affectent que les bactéries venant en contact avec les molécules antibactériennes immobilisées, et ne peuvent donc atteindre les zones situées autour du composite. Autrement dit, l'effet est principalement bactériostatique, les agents antimicrobiens ne pouvant pénétrer à travers de la paroi cellulaire. Basé sur ce principe, le monomère MDPB a été étudié [43, 44]. Il a été montré que le MDPB à 0,2% a des effets inhibiteurs sur l'accumulation de plaque par *S. mutans* même après 3 mois d'immersion dans l'eau, avec une activité maintenue au même niveau.

5.3.4.3. Le MDPB

Le MDPB est un monomère composé d'un agent antibactérien (bromure de dodecylpyridinium) et d'un groupe méthacrylyl (figure 38). Il peut copolymériser avec les monomères dentaires conventionnels. La portion anti-bactérienne de cette molécule est incorporée à la matrice après polymérisation [75].

Les principales actions du MDPB sont les suivantes :

- Effet inhibiteur de surface sur la croissance de *Streptococcus mutans* dans les composites à base de Bis-GMA sans libération du MDPB
- Aucune influence sur la polymérisation et les propriétés mécaniques contrairement aux composites contenant des antimicrobiens solubles comme la chlorhexidine
- Effet bactéricide faible qui pourrait être dû à une activité anti-adhésive du MDPB immobilisé. L'effet anti-bactérien à long terme pourrait être insuffisant avec la formation de la pellicule acquise.

- Effet bactériostatique principalement contre les streptocoques oraux [44]
- Diminution d'adhésion au composite MDPB des bactéries: *S. oralis*, *S. sanguis*, *S. mitis* [44]

Le MDPB peut être utilisé dans la composition des adhésifs dentinaires pour ses propriétés bactériostatiques. Il a une action préventive contre les bactéries qui pourraient envahir l'interface composite/dentine par les micro-fuites qui existent entre la restauration et la cavité [43]. Cependant, l'efficacité du MDPB peut être diminuée par l'adsorption des protéines de surface [43].

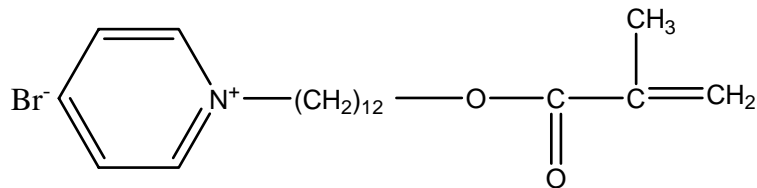


Figure 38 : Bromure de methacrylyloxododecylpyridinium (MDPB)

5.3.4.4. Modifications des charges : utilisation de l'argent et du MDPB comme agent anti-bactérien

Plusieurs études ont utilisé l'argent (Ag) dans les composites pour produire une activité antibactérienne. Il a été montré que dans une courte période de temps, les *S. sanguis*, *S. mutans*, *S. mitior* ou *S. oralis* ne survivaient pas en contact de 70% de charges SiO₂ contenant de l'argent [43]. Plusieurs matériaux peuvent servir de porteur à l'ion Ag comme le zéolite, le gel de silice, le phosphate de calcium, le phosphate de zirconium. Le choix du matériau et la quantité d'ions Ag incorporée permettent de contrôler la concentration d'ions Ag libérée. Pour les composites dentaires, les matériaux suivants sont utilisés :

- zéolite d'argent, apatite d'argent : ils ont présenté des effets inhibiteurs sur *S. mutans*. Pour que la libération des ions Ag soit efficace, leur incorporation doit être supérieure à 10% dans le composite, mais les propriétés mécaniques sont alors diminuées. Un autre problème est le manque de stabilité de leur couleur dans le temps.
- phosphate de zirconium contenant de l'argent/gel de silice contenant de l'argent : il n'y a pas de libération d'ions Ag, mais l'effet anti-bactérien est assurée par une activation de l'oxygène basée sur la réaction catalytique de l'argent.

Il est aussi possible d'incorporer le MDPB dans les charges de résines pré-polymérisées, ce qui permet d'obtenir une concentration d'agents antibactériens plus grande que dans le cas où le MDPB est seulement intégré à la phase de monomère.

5.3.5. Système de monomères incluant des fluorures

5.3.5.1. Généralités

Le fluor est bien connu pour ses propriétés antibactériennes, d'où l'idée de l'incorporer dans les composites sous forme de fluorures [43, 75]. Les méthodes employées sont :

- dans le système de charges : les fluorures sont inclus sous la forme de sels insolubles (YbF_3)
- dans le système de résine : les fluorures sont ajoutés sous forme de sels solubles comme le NaF , KF , SrF_2 , SbF_2 . Les propriétés physiques des composites sont préservées mais la quantité de fluorure libérée est inférieure à celle d'un CVI [75]. Cette libération se fait par la diffusion de l'eau dans la matrice qui dissout les fluorures pouvant alors diffuser hors du composite. La libération initiale est élevée, mais la dissolution des sels laisse des espaces vides au sein du matériau qui détériorent les propriétés mécaniques et la résistance à l'usure du composite [111].
- par échange des fluorures liés à la matrice. La libération des fluorures se fait grâce à la diffusion de l'eau dans la matrice, entraînant un changement chimique qui libère les fluorures et les fait sortir du composite. La matrice se réorganise alors au niveau moléculaire et conserve son intégrité structurale. Plusieurs matériaux permettant un échange et une libération de fluorure ont été étudiés :
 - sel de Lewis BF_3
 - sel de HF (hydrofluoride)
 - fluorure de méthacrylyl
 - sel de TBAF (fluorure de tétrabutylammonium)
 - sel de TBATFB (tetrafluoroborate de tétrabutylammonium)

5.3.5.2. Problèmes actuels et objectifs de recherche.

Actuellement, presque tous les composites commerciaux libérant des fluorures contiennent des charges susceptibles de libérer des fluorures telles que des verres de fluoroaluminosilicate ou des sels insolubles comme le YbF_3 [111]. Les problèmes rencontrés sont de deux ordres :

- *La quantité de fluorure libérée* est généralement faible. Or l'effet anticariogénique dépend de la quantité de fluorure libérée [43]. Par conséquent, il y aurait peu ou pas d'inhibition bactérienne. On peut envisager une augmentation de la quantité de fluorures libérée, mais les matériaux auront des propriétés mécaniques et physiques diminuées.
- *La capacité de recharge en fluorure* est faible. Elle constitue une caractéristique clinique importante très souhaitable pour maintenir une efficacité anticariogénique sur une longue période pendant laquelle est appliqué un agent fluoré topique ou une pâte dentifrice fluoré [111].

Les objectifs des travaux de recherche récents sont :

- L'augmentation la quantité de fluorure libérée et la capacité de recharge des composites contenant des fluorures
- Le maintien de propriétés mécaniques et physiques acceptables des composites.

5.3.5.3. Monomères fluorés étudiés récemment

5.3.5.3.1. Monomères de diméthacrylates fluorés[92]

○ *Avantages*

Les polymères fluorés présentent plusieurs avantages :

- Une excellente hydrophobicité qui permet de limiter l'absorption d'eau et donc une diminution de la dégradation.
- Une résistance au ramollissement par une large gamme d'agents chimiques, à l'adhésion microbienne, aux phénomènes de colorations.
- Une énergie de surface faible, renforçant les propriétés d'adhésion.

○ *Inconvénients*

Les faibles propriétés mécaniques, dues aux énergies de cohésion faibles de ces fluoropolymères amorphes limitent leur utilisation en clinique.

○ *Propriétés*

Les monomères ayant une haute teneur en fluor présentent de faibles viscosités. Ils peuvent être donc utilisés en tant que comonomères hydrophobes de dilution avec une faible contraction de polymérisation.

5.3.5.3.2. Monomères chélatant libérant du fluor

Récemment, des composites contenant des monomères chélatants (figure 39) et des charges capables de libérer des fluorures ont été étudiés [111]. La capacité d'échange ionique du monomère chélatant serait responsable d'une libération et d'une recharge en fluorures *améliorées* par rapport à ceux actuellement commercialisés.

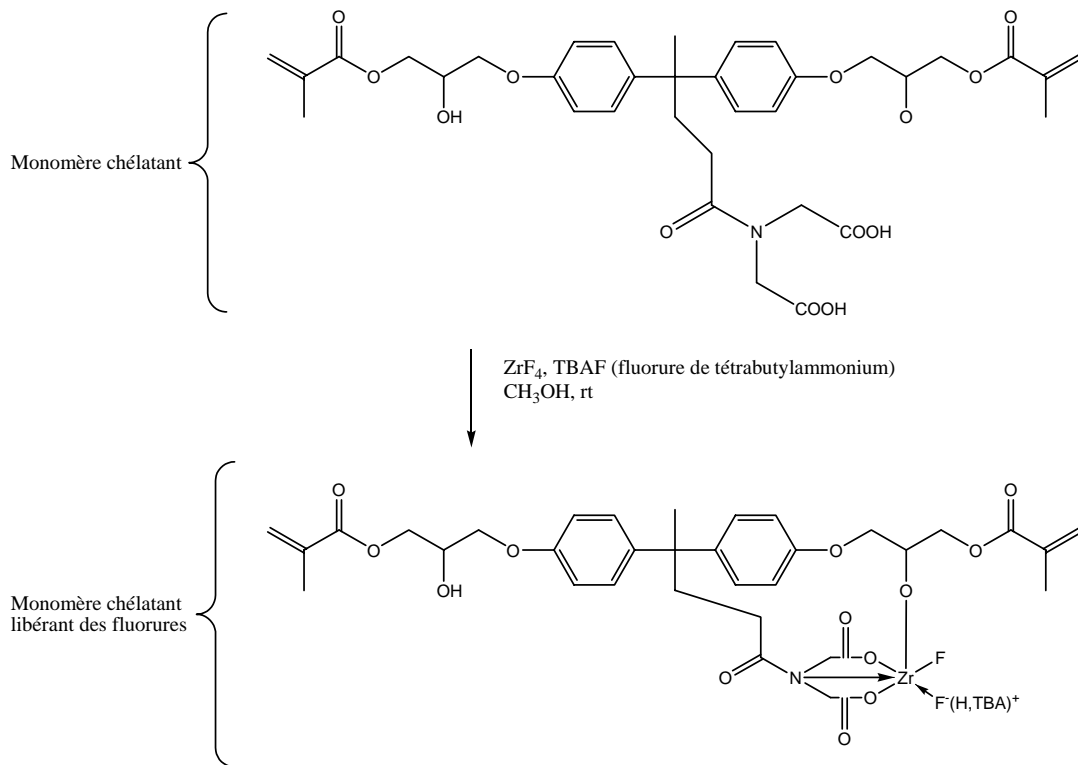


Figure 39 : Synthèse des monomères chélatants libérant des fluorures
 (d'après Xu et al. [111])

Les caractéristiques de ces monomères sont les suivantes :

- Ils contiennent des chélates de métaux lourds (comme le zirconium) capables d'échanger des fluorures.
- Ils sont partiellement miscibles et peuvent être copolymérisés avec les monomères communément utilisés dans les composites (Bis-GMA, TEGDMA). Après polymérisation, les chélates sont ancrés et distribués de façon homogène dans la matrice.
- Ils présentent un squelette chimique de diméthacrylate rigide, volumineux (comme le Bis-GMA) pouvant former une matrice polymère réticulée. Par conséquent, les composites ont des propriétés mécaniques élevées et une contraction de polymérisation réduite.
- Ils présentent une hydrophilicité modérée due à la présence de groupes organiques importants.
- Les métaux lourds (comme le Zr) constituent une aide au diagnostic en conférant plus de radioopacité au composite

5.3.6. Systèmes de monomères résistants et à haute conversion

5.3.6.1. Généralités

Après polymérisation, il existe dans le composite formé un nombre important de groupes méthacrylates de monomères de diméthacrylate qui n'ont pas réagi. Ces monomères résiduels détériorent les propriétés physiques, mécaniques et chimiques du matériau. Pour pallier ce problème, des monomères ayant un taux élevé de conversion ont été développés. L'obtention d'une conversion élevée n'est cependant pas un objectif prioritaire. Par exemple, le fait d'augmenter la quantité de TEGDMA dans un composite à base de Bis-GMA augmente le degré de conversion mais rend le matériau fragile. Si le monomère est trop flexible et pas suffisamment volumineux, les propriétés mécaniques seront faibles. Il est donc intéressant de développer des composites possédant un degré de conversion élevé sans pour autant compromettre leurs propriétés mécaniques [75].

5.3.6.2. Différentes méthodes utilisées

- Utilisation de monomères diluants réactifs :

Le monomère MBL (α -méthylène- γ -butyrolactone) a été étudié par Stansbury et Antonucci (figure 40) [75]. C'est un analogue cyclique du méthacrylate de méthyle mais plus réactif [33]. Il a été utilisé comme comonomère dans des résines à base de Bis-GMA. Les composites ont présenté un degré de conversion notablement élevé et des propriétés mécaniques préservées même légèrement améliorées [75].

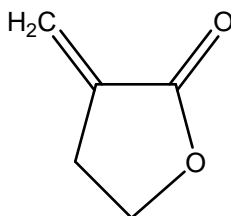


Figure 40 : monomère de MBL

- Utilisation d'inlay en composite

L'utilisation d'inlay en composite, polymérisé en dehors de la cavité buccale permet d'obtenir une adaptation marginale meilleure que celle des composites polymérisés extemporanément, mais il y aurait peu d'améliorations au niveau des propriétés mécaniques sur le long terme, malgré l'amélioration du degré de conversion. Les avantages des inlays en composite n'ont pas été suffisants pour faire l'unanimité au sujet de leur utilisation.

- Utilisation d'anhydride carboxylique

L'utilisation d'anhydride carboxylique dans des composites à base de UEDMA et HEMA, Bis-GMA et TEGDMA apporte une amélioration des propriétés mécaniques

(augmentation de 20 % en dureté). Mais le mécanisme de réaction n'a pas été totalement élucidé [75]. Il a été supposé que l'anhydride cyclique pouvait réagir avec un groupe hydroxyle du Bis-GMA/HEMA ou un groupe amide présent dans l'UEDMA ou du méthacrylamide. La réaction conduirait ensuite à la formation de deux chaînes polymères réticulées, et ne serait possible qu'à température élevée, ce qui limiterait l'utilisation de l'anhydride dans la technique de l'inlay.

- *Utilisation d'agents de réticulation.*

Le degré de réticulation peut être augmenté par l'utilisation d'agents réticulants comme l'aldéhyde, le dikétone, le propanal, le diacétyl.

Une amélioration significative des propriétés mécaniques a été observée avec l'ajout d'aldéhyde/dikétone dans les composites ; elle serait plus due à une augmentation du degré de conversion des doubles liaisons.

Une réduction des doubles liaisons restantes a été également observée dans le cas du propanal et du diacétyl. Ces derniers agiraient comme agents de transfert de chaînes sur les doubles liaisons qui n'ont pas réagi, augmentant le degré de conversion du polymère. Leur utilisation serait intéressante dans les zones soumises à des forces importantes. Leur biocompatibilité a été jugée bonne si les quantités utilisées sont modérées [75].

5.3.7. Céramiques modifiées organiquement (Ormocer®)

5.3.7.1. Généralités

Les composites dentaires utilisant la technologie Ormocer® (acronyme de « **OR**ganically **MO**dified **CER**amics ») ont été commercialisés pour la première fois en 1998 [59]. Ce sont des copolymères inorgano-organiques, créés à partir de monomères qui forment des réseaux inorganiques et organiques [39]. La technologie Ormocer® a été utilisée depuis plusieurs années avec succès dans des applications industrielles : électronique, réalisation de revêtements spéciaux contre la corrosion et de conservation, poudres et nano-particules, fibres et feuilles [39].

5.3.7.2. Composition et structure des composites Ormocers ®

Les composites Ormocers® sont constitués :

- d'un Ormocer®, combinaison de matériaux organiques et inorganiques (céramiques) qui constitue la matrice.
- des charges constituées de verres spéciaux de céramique et de silice hautement dispersés incorporés dans le réseau inorgano-organique de la matrice [97].

5.3.7.3. Principe de formation [39]

La formation des Ormocers® se fait en deux temps : d'abord, formation du réseau inorganique puis formation du réseau organique. Lors de l'étape clinique de la pose du matériau, les composites à base d'Ormocers® possèdent déjà un réseau inorganique formé. Après la pose du composite dans la cavité, le réseau polymère organique est induit par une photo polymérisation de type radicalaire.

La formation du réseau inorganique est basée sur une réaction de type sol-gel (figure 41). A partir d'un silane d'alkoxy fonctionnalisé par un groupe polymérisable, l'hydrolyse et la condensation aboutissent une nano-structure oligomérique inorganique de type Si-O-Si. En plus des silanes d'alkoxy, d'autres alcoxides métalliques comme les alcoxides de Ti, Zr ou Al peuvent être condensés ou co-condensés avec les silanes d'alkoxy. Ces oligomères remplacent les monomères conventionnels utilisés dans les composites.

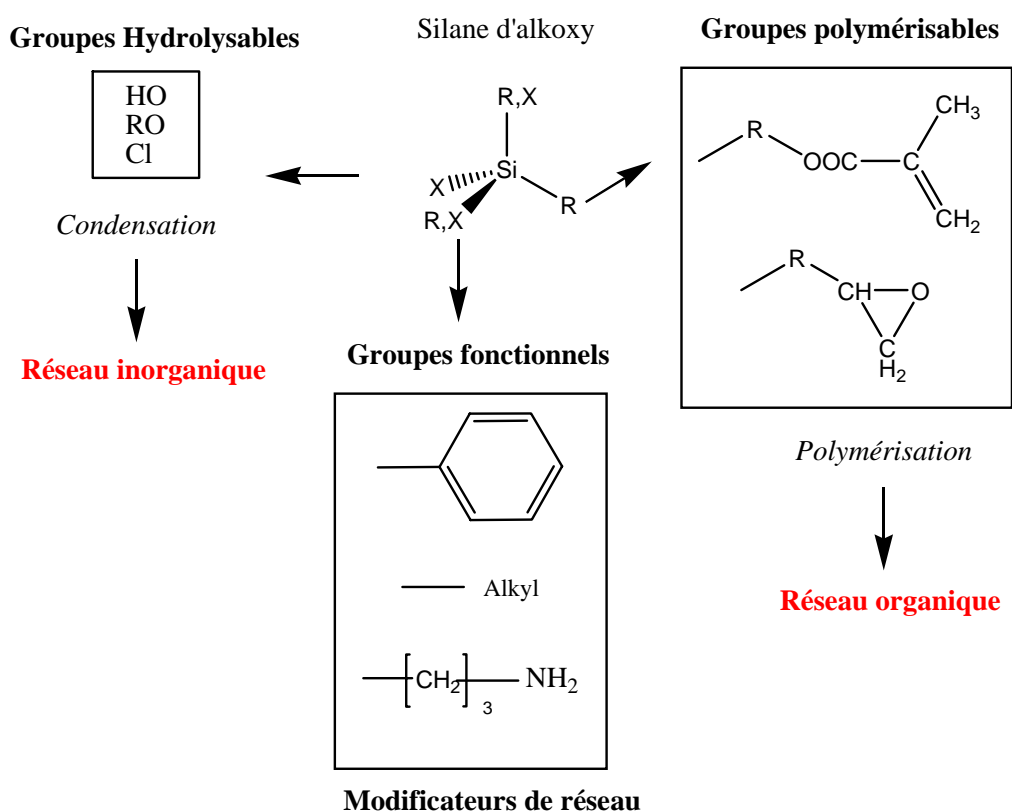
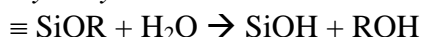


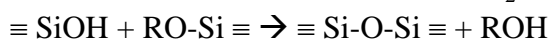
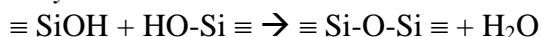
Figure 41 : Structure chimique des silanes Ormocers® (d'après Moszner et al. [64])

La formation du réseau inorganique a lieu selon les équations suivantes :

Hydrolyse :



Polycondensation



Dans un 2^{ème} temps, un réseau tridimensionnel organique est formé par la photopolymérisation des groupes fonctionnels méthacryliques. La combinaison des réseaux inorganique et organique forme un copolymère dont les propriétés peuvent être modulées par modifications des caractéristiques de chaque réseau constituant.

La pose des composites à base d'Ormocers® s'effectue selon les protocoles usuels avec l'utilisation d'un adhésif pour assurer l'adhésion du composite à la dentine et la polymérisation par lumière visible.

5.3.7.4. Propriétés générales des Ormocers® dans les applications industrielles [39]

Ce sont des matériaux homogènes, transparents qui ont un comportement duroplastiques dû au réseau organique.

○ *Porosité et densité*

La porosité est contrôlée par la quantité de structures organiques et inorganiques

La densité est légèrement supérieure à celle des polymères organiques mais elle est largement inférieure à celle des matériaux d'oxyde (1,1-1,6 g/cm³).

○ *Contraction de prise*

La contraction de prise lors de la polymérisation d'alkoxysilane de méthacrylate (2-8%) est bien inférieure à celle de méthacrylate (20%)

○ *Module de Young et coefficient d'expansion thermique*

Le module de Young et le coefficient d'expansion thermique sont dépendants de la densité des réseaux inorganiques et organiques et de la longueur des segments de liaison qui connectent les sites organique et inorganique. Quand la densité du réseau organique augmente, le module de Young du composite augmente tandis que son coefficient d'expansion thermique diminue.

○ *Résistance à l'abrasion*

Les Ormocers® présentent une grande résistance à l'abrasion et sont utilisés comme revêtements.

○ *Propriétés optiques*

Les Ormocers® n'absorbent pas de la lumière dans le spectre visible. L'indice de réfraction dépend des hétéroéléments (Ti, Zr) utilisés dans leur composition et également du type de monomère.

○ *Propriétés électriques*

Les Ormocers® sont isolants avec des résistivités de l'ordre de 10^{13} à 10^{16} Ωcm .

○ *Propriétés de surface*

L'énergie de surface peut être diminuée ou augmentée par le choix de groupes fonctionnels polaires ou non-polaires. L'incorporation de silane ionique augmente l'énergie de surface et donc diminue l'angle de mouillage (effet anti-brouillard) et la résistance de surface (effet anti-statique).

5.3.7.5. Propriétés des composites dentaires utilisant la technologie Ormocer®

○ *Viscosité et biocompatibilité*

Les composites actuellement commercialisés ne sont pas de purs systèmes d'Ormocer®. En effet, des monomères ayant le rôle de diluants (TEGDMA) sont inclus dans la formulation pour diminuer la viscosité très élevée du composite qui est comparable celle du Bis-GMA, La dilution permet d'inclure plus de charges et ainsi de faciliter la manipulation. Ceci pose le problème de la biocompatibilité par le risque d'élution des monomères qui ne réagissent pas [64].

○ *Contraction de polymérisation, adaptation marginale*

Des études *in vitro* ont montré que la contraction de polymérisation était remarquablement élevée lors l'utilisation de silanes fonctionnalisés avec des groupes méthacrylates, et que l'adaptation marginale était comparable à celle de composites conventionnels [64]. Une diminution de la contraction de polymérisation dans ces systèmes ne peut être possible que par l'utilisation de matrice ne comportant pas de diméthacrylates [69], ou par la combinaison de groupes polymérisant par ouverture de cycles [64].

○ *Micro-dureté et usure*

Il a été montré que les composites à base d'Ormocers à haute teneur en composant inorganique présentaient une micro-dureté plus importante et une usure plus faible que les composites hybrides [97]. Ces deux paramètres sont importants à considérer car ils déterminent la longévité clinique, l'esthétique et la résistance à l'accumulation de plaque dentaire. En outre, la méthode de polymérisation par lumière conventionnelle semble conférer une plus grande résistance à l'usure qu'une polymérisation par lumière plasma. Une technique incrémentale de polymérisation améliorerait aussi la qualité de polymérisation [97].

○ *Rugosité de surface, polissage*

En général, la rugosité de surface des Ormocers est plus importante que celle des composites hybrides conventionnels, ce qui pose un problème pour le polissage et la finition, et entraîne dans une accumulation de plaque plus importante [97].

5.3.7.6. Objectifs des travaux de recherche

○ Les travaux de recherche visent principalement la diminution de la contraction de polymérisation par l'utilisation d'autres procédés de polymérisation. En particulier, on considère la polymérisation par ouverture de cycles de silanes fonctionnalisés avec du spiroorthoester et oxétane dans des conditions de polymérisation cationique. Cependant, ce processus cationique est très sensible à l'humidité, ce qui est problématique dans le cadre de la cavité buccale.

Une autre solution consiste à utiliser des silanes contenant des groupes de vinylcyclopropanes formés par polymérisation radicalaire par ouverture complète de cycles mais ces composés sont peu réactifs [64].

○ Les autres objectifs des recherches sont : l'amélioration l'adaptation marginale, la stabilité à l'abrasion et la biocompatibilité [64], la diminution la rugosité de surface par modifications de particules de charges ou de matrice [97].

Notons que les Ormocers® pourraient être utilisés dans d'autres matériaux dentaires que les composites : CVI, charges, systèmes de bonding [39].

5.3.8. Autres types de monomères

5.3.8.1. Polysiloxanes

Les polysiloxanes, employés dans les matériaux à empreinte, peuvent améliorer plusieurs propriétés des composites [53]. En effet, leur caractère hydrophobique peut minimiser la dégradation hydrolytique du réseau polymère. Par ailleurs, la présence de liaisons Si-O-Si flexibles dans leur squelette chimique est susceptible d'augmenter le degré de conversion. Ils possèdent en plus une faible viscosité, évitant l'utilisation de diluants défavorables à la contraction de prise. Les propriétés mécaniques des polysiloxanes sont faibles en général mais l'utilisation de groupes chimiques volumineux ou polaires dans leur structure améliore leur rigidité et leur stabilité thermique.

Un exemple de monomère à base de polysiloxane est le BAPD (Figure 42) [53]. Celui-ci possède un poids moléculaire élevé (511) et une faible viscosité. Son degré de conversion est élevé (86-94%) en comparaison aux monomères difonctionnels conventionnels (50-75%) et sa contraction de polymérisation (1,70-1,81%) est comparable à celle des composites à base de Bis-GMA. Il a été estimé qu'à concentration de charges et degré de conversion égaux, les composites à base de BAPD auraient une contraction polymérisation inférieure à celle du Bis-GMA grâce à l'absence de diluants [35].

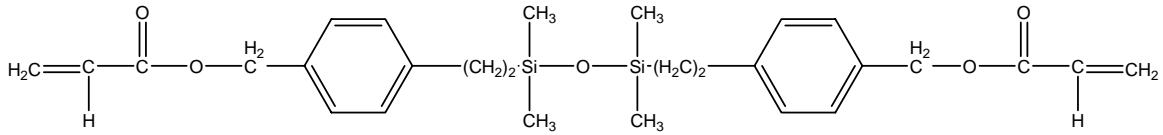


Figure 42 : Monomère de BAPD(1,3-bis[(p-acryloxymethyl)phenethyl]tetramethyldisiloxane)

5.3.8.2. Siloranes

5.3.8.2.1. Définition

Les Siloranes sont des monomères formés par la combinaison chimique des siloxanes et des oxiranes (figure 43). Plusieurs propriétés intéressantes sont obtenues par cette combinaison. D'une part, les siloxanes sont de nature hydrophobique par la présence de liaisons Si-O-Si [53]. En réduisant l'absorption d'eau, ils augmentent la résistance et la stabilité du composite dans la cavité buccale sur le long terme. De plus, les matériaux hydrophobes sont moins sensibles aux colorations exogènes. D'autre part, les portions cycloaliphatiques des molécules d'oxiranes permettent une polymérisation de type cationique, permettant d'obtenir un faible retrait de polymérisation et une faible contrainte de polymérisation. *In vitro*, les siloranes sont stables en milieu aqueux [32].

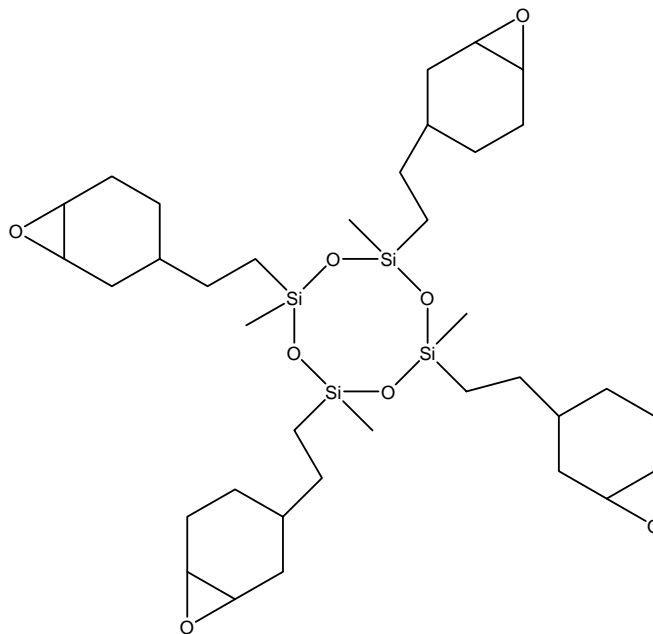


Figure 43 : Monomère de silorane

5.3.8.2.2. Composition et caractéristiques

Un exemple de composites à base de siloranes est décrit par Weinmann et al. [106]. Le composite utilisé est formé :

- d'un système initiateur, constitué de la camphoroquinone, d'une amine tertiaire, du sel d'iodonium et d'un donneur d'électron. La camphoroquinone est utilisée comme photoinitiateur car elle est compatible avec le spectre d'émission des lampes à photopolymériser. Le donneur d'électrons dans un processus redox décompose le sel d'iodonium en cation acide qui initie le processus de polymérisation par ouverture de cycles. L'utilisation de contre-anions (SbF_6^- ou $\text{B}[(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) permet d'améliorer la réactivité. En résumé ce système permet d'avoir un composite très réactif et stable à la lumière.

- des charges de quartz
- d'une couche de silane modifiée par une fonctionnalité époxy, similaire à celle utilisée avec les méthacrylates. Cette couche joue trois rôles : i) elle augmente le caractère hydrophobique de la surface des charges ; ii) elle constitue une interface entre les charges et la résine en la renforçant ; iii) elle empêche l'attaque des groupes acides Si-OH du quartz qui nuirait à l'initiation de la polymérisation cationique.

Cette étude a montré que la technologie Silorane permet d'obtenir de faibles contraction et contrainte de polymérisation, des propriétés mécaniques comparables à celles de composites à base de méthacrylates, ainsi qu'une réactivité et une stabilité élevées. Cependant, étant donné que les polymérisations cationiques ont tendance à continuer pendant une période prolongée, il est possible que la contrainte de polymérisation soit affectée [17].

5.3.8.3. Méthacrylates trifonctionnels

Les monomères de triméthacrylates (TTEMA, le THMPE, THMPM) sont caractérisés par leur masse moléculaire importante et leur haute fonctionnalité comparées à celles du Bis-GMA. La fabrication de ces monomères est relativement aisée et ils polymérisent plus facilement par rapport à d'autres monomères expérimentaux [23, 24].

- Le TTEMA (Figure 44)

Ce monomère possède une bonne solubilité dans les monomères conventionnels diméthacrylés (Bis-GMA/UDMA) et dans les diluants diméthacrylés (TEGDMA). La contraction de polymérisation est réduite de 10% pour un composite de TTEMA/TEGDMA par rapport à un composite de Bis-GMA/TEGDMA, leur résistance à la flexion est comparable [23].

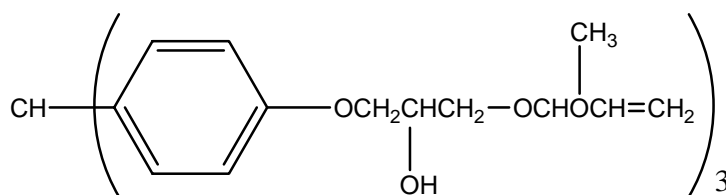


Figure 44 : TTEMA (tris[4-(2'-hydroxy-3'-methacryloyloxypropoxy)phenyl]methane)

- Le THMPE et le THMPM (Figure 45).

Par rapport au Bis-GMA, ces monomères ont [24] :

- une contraction de polymérisation inférieure grâce à leur haut poids moléculaire : celle du THMPE serait réduite de 22% par rapport au Bis-GMA
- une réactivité à la photopolymérisation, une prise d'eau, une résistance à la flexion similaire.
- une solubilité dans l'eau inférieure (grâce à leur haute fonctionnalité), et potentiellement une meilleure biocompatibilité (moins de monomères résiduels libérés). En effet, les chances de liaison au réseau polymère pour les triméthacrylates sont plus importantes que celles du Bis-GMA, étant donné que les triméthacrylates possèdent trois groupes fonctionnels alors que le Bis-GMA n'en possède que deux.

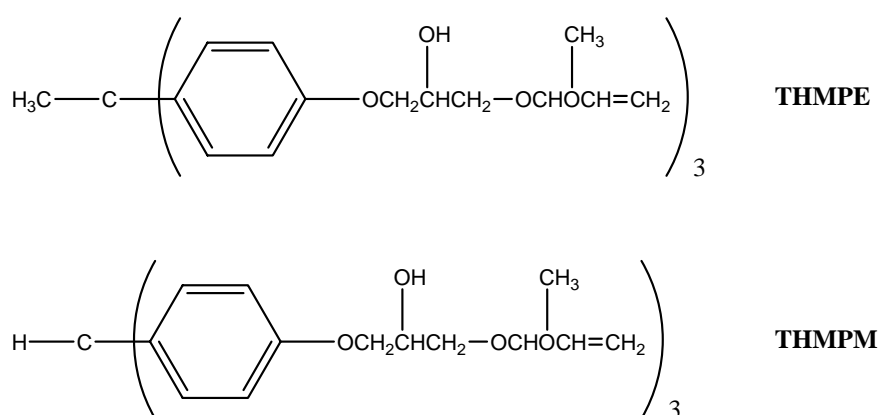


Figure 45 : monomères de THMPE et THMPM

5.3.8.4. Monomère de BTDMA

Le BTDMA (figure 46) est un monomère de diméthacrylate qui contient des groupes d'acides carboxyliques dans sa structure [8]. Il peut interagir avec les ions Ca^{2+} des structures dentaires et favorise ainsi l'adhésion du composite à la dent. Il présente comme le Bis-GMA une structure volumineuse et rigide, ses propriétés mécaniques et physiques sont similaires à celles du Bis-GMA. Cependant, il présente une sorption d'eau plus importante à cause des groupes d'acides carboxyliques dans sa structure. Il pourrait être utilisé dans les systèmes d'adhésifs ou bien dans les compomères.

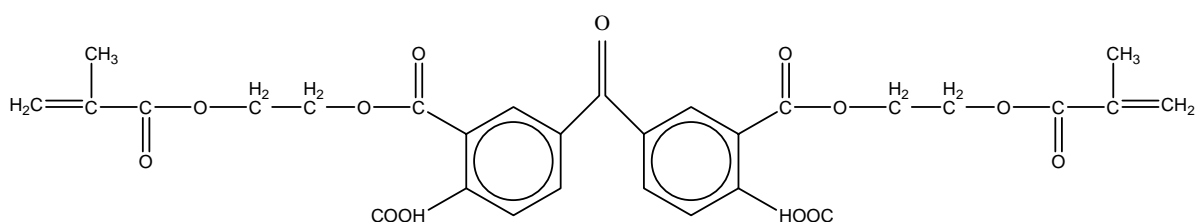


Figure 46 : monomère de BTDMA

5.3.8.5. Monomère de beta-cyclodextrine méthacrylé

Les monomères de beta-cyclodextrine méthacrylés (MCD) sont de bons candidats pour remplacer le Bis-GMA. La contraction de polymérisation pour ces matériaux est plus faible que celle du Bis-GMA. Les MCD pourraient « héberger » dans leur structure des monomères servant de diluants, diffusant hors de cette structure lors de leur copolymérisation [41]. Cette fuite des diluants laisse alors des espaces libres permettant ainsi de diminuer le volume de la contraction. De plus, les composites à base de MCD/TEGDMA possèdent une résistance à la flexion voisine de celle d'un composite à base de Bis-GMA/TEGDMA.

5.3.8.6. Monomère de POSS méthacrylé (silsesquioxane polyhédral oligomérique)

Ce sont des monomères hybrides organiques/inorganiques, dont l'application dans les composites dentaires a été introduite par Culbertson *et al.* [35] (Figure 47). Ils pourraient être utilisés pour remplacer partiellement ou totalement le Bis-GMA [35], ou utilisés en tant que nanocharges [100] afin d'améliorer les propriétés mécaniques des composites.

Les monomères de POSS sont caractérisés par une structure Si-O. Ils peuvent être comparés à une particule de silice modifiée, de masse 1000 et d'une taille de 1,5 nm environ. Chaque molécule de POSS possède des groupes fonctionnels greffés aux atomes de silicium, de façon covalente, pouvant copolymériser pendant la photopolymérisation [35]. Une faible proportion de monomère POSS dans les composites à base de Bis-GMA pouvait améliorer leurs propriétés mécaniques (module de Young, résistance à la flexion) mais une trop grande proportion entraînait des conséquences néfastes sur le degré de conversion des doubles liaisons de méthacrylate et sur le taux de polymérisation [35].

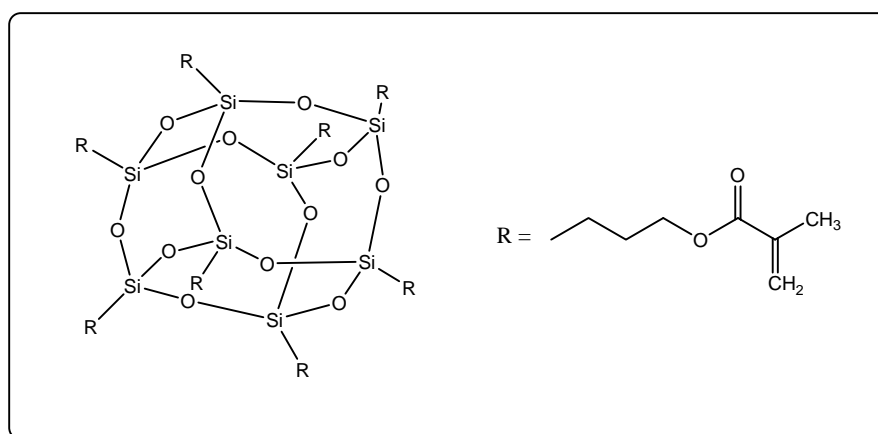


Figure 47 : méthacrylate de POSS

5.4. Renforcements des charges

Le renforcement des charges par des fibres ou par différents matériaux permet d'améliorer les propriétés des composites dentaires, telles que la résistance à l'abrasion, les propriétés mécaniques et rhéologiques [64].

5.4.1. Renforcement des charges par de l'hydroxyapatite

L'utilisation de l'hydroxyapatite (HAP) dans les composites dentaires est a priori la solution la plus compatible [4, 28]. La réalisation de tels composites s'inspire de la composition de la dentine qui est comparable à un composite « naturel ». En effet, elle est constituée par une matrice organique de collagène, des charges inorganiques représentées par des cristaux d'hydroxyapatite nanoscopiques (10-100nm) et une petite quantité de citrate. Par conséquent, des résines dentaires renforcées par de l'HAP constitueraient des matériaux de restauration favorables aux tissus dentaires par leur composition chimique.

L'utilisation de l'HAP dans les composites dentaires offre les avantages suivants :

- une radioopacité intrinsèque.
- un polissage amélioré.
- une résistance à l'usure améliorée.
- une bonne biocompatibilité.
- un prix peu élevé par rapport aux charges utilisées habituellement (verres de Barium, Zinc, quartz, zircone, silice, alumine...)

Le principal inconvénient de l'utilisation de l'HAP concerne son indice de réfraction élevé (1.63-1.67) [4]. Cette valeur entraîne une dispersion de la lumière, et donc une réduction de la transparence du matériau et également une diminution de la profondeur de polymérisation. Au final, l'apparence esthétique est diminuée.

Afin d'améliorer la cohérence entre les charges et la matrice, l'HEMA (employé fréquemment dans les adhésifs dentaires) a été utilisé en tant que comonomère. Celui-ci facilite l'adhésion à la phase minérale [4, 28]. Les charges de HAP peuvent être traitées avec un agent de couplage de type silane mais également avec des acides (acide polyacrylique, polymaléique, méthacrylique, citrique, hydrosuccinique...). Le citrate plutôt qu'un silane peut être choisi en raison de sa biocompatibilité.

D'autres problèmes concernent la taille des charges employées. La tendance actuelle s'oriente vers la réduction de la taille des particules de charges de plusieurs micromètres (> 10 µm) dans les composites traditionnels à moins de 1µm dans les composites modernes, afin d'augmenter les interactions entre les charges et la matrice organique [4]. Le problème est différent lors de l'utilisation de charges de taille nanométrique. L'excès d'énergie de surface des nanoparticules est responsable de forces de répulsion s'exerçant à l'interface charge/matrice. De plus, la nature hygroscopique des nanocharges de HAP favoriserait l'adsorption d'eau et la solubilité ainsi que la formation d'agglomérats de charges, ce qui aurait un effet néfaste sur l'adhésion entre les charges et les polymères, et donc sur les propriétés mécaniques. De meilleurs résultats ont été obtenus avec l'utilisation de charges de taille micrométrique. Plus de recherches sont donc nécessaires pour améliorer l'interaction entre les particules de HAP avec la matrice organique sous forme nanométrique seules, ou

préférentiellement mélangées à des particules de forme microscopiques afin d'augmenter le volume total de charges inorganiques et ainsi améliorer les propriétés mécaniques.

5.4.2. Composite renforcés par des fibres

Lorsque les fibres sont utilisées pour renforcer mécaniquement une matrice, on obtient un composite renforcé par fibres (FRC ou Fiber Reinforced Composite). Les performances de ces matériaux dépendent de plusieurs facteurs : le matériau utilisé pour les fibres, leur forme géométrique, leur distribution, leur orientation et leur concentration [115]. On peut ajouter d'autres facteurs tels que : la position des fibres dans la matrice polymère, leur adhésion à cette matrice, et leur traitement de surface. Les effets des fibres sont de deux ordres : d'une part, l'absorption d'énergie développée et transmise par les contraintes exercées dans la matrice et d'autre part, augmentation de solidité mécanique du composite.

En odontologie, on utilise fréquemment des fibres de polyéthylène, de verre, de silice ou de carbone dans les matrices de résine d'époxy ou de polymère ayant un taux de conversion élevé. Par exemple, des composites utilisant le Bis-GMA, le TEGDMA avec des fibres de polyéthylène à haute densité, et de verre montrent des charges critiques de rupture variant de 22,6 à 172,1 N selon la position et l'orientation des fibres dans le polymère [30]. Une autre étude sur des composites contenant des fibres de verre et de quartz de différentes tailles montre qu'il n'y a pas de corrélation entre la charge critique de rupture et le rapport fibres/matrice. Par contre, ce rapport est bien corrélé avec la contrainte de flexion des composites [83]. Ces paramètres sont importants pour les applications cliniques de ces matériaux dans les bridges [57].

5.4.3. Composite renforcés par des « whiskers »

Les whiskers sont des particules de céramiques couramment utilisés dans les alliages métalliques pour renforcer les propriétés mécaniques lorsque ceux-ci sont soumis à des cycles de charge [58]. L'amélioration du comportement mécanique des composites utilisant les whiskers est due aux changements microstructuraux du matériau induits par les particules. Ces changements concernent les contraintes résiduelles thermiques, et la densité des défauts (dislocations) qui ont pour conséquence une augmentation significative de la résistance mécanique du matériau.

Les composites à base de polymère Bis-GMA avec des whiskers ont été étudiés en vue d'utilisation dans l'ostéogénèse [109]. En odontologie, les whiskers sont préférés aux fibres dans la fabrication des composites parce que leur taille est plus petite, permettant une incorporation plus aisée et un meilleur comportement mécanique (la contrainte de cisaillement peut atteindre 50 Gpa). De la silice, du nitrure et du carbure de silicium ont été employés pour fabriquer des composites dentaires [108, 112]. Ces whiskers favorisent la silanisation, et leur permettent de se fixer solidement dans la matrice polymère. L'effet des whiskers dans l'amélioration du comportement mécanique des composites n'est réalisée qu'avec une concentration optimale (~16% pour la silice). Dans une version différente, les whiskers de silice ont été utilisés avec un verre ionomère permettant de réaliser un composite solide et capable de libérer du fluorure pour la prévention des caries [110].

5.4.4. Renforcement par des nanocharges - Nanocomposites

Les composites dentaires actuellement sur le marché sont pour la plupart préparés par un mélange de résine organique de méthacrylate (Bis-GMA/TEGDMA) avec des charges inorganiques, telles que le SiO₂, ZrO₂ ou Al₂O₃, sous formes de particules microniques ou submicronique [22]. La taille des charges varie de 8 à 30 µm dans les composites hybrides et de 0,7 à 3,6 µm dans les composites microhybrides [11]. Bien que ces composites se soient révélés efficaces dans la pratique quotidienne, tant sur le plan esthétique, mécanique, que sur leur facilité de mise en oeuvre, ils subissent le phénomène néfaste de contraction de polymérisation (0,6-1,4 % pour les composites hybrides et micro-hybrides, 2-3% pour les microchargés) responsable de microfuites à l'interface dent/matériau, entraînant la pénétration de fluides buccaux et une détérioration secondaire de la dent et du composite.

Comme il a été décrit précédemment, l'augmentation du volume de charges dans le composite permet de diminuer le phénomène de contraction de polymérisation mais en même temps cela entraîne une augmentation des contraintes au sein de la matrice du polymère [18]. Dans cette optique, l'utilisation de nanocomposites en dentisterie semble constituer une solution très prometteuse. Ce sont des composites formés de polymères avec des charges de silice stratifiées [71] dont la taille varie de 0,1 à 100 nm [11]. Ils présentent des propriétés mécaniques, thermiques et physicochimiques améliorées par rapport aux polymères purs et les micro-composites conventionnels, même à des concentrations très basses de charges. Ceci est dû à des interactions qui ont lieu à l'échelle nanoscopique entre la matrice de résine et les charges nanoscopiques [22, 71]. Les propriétés optiques sont également améliorées car la taille des particules est plus petite que la longueur d'onde de la lumière visible (0,4-0,8 µm) [11]. De plus, si la taille des particules est égale ou inférieure au ¼ de la longueur d'onde de la lumière visible, il en résulte une dispersion de la lumière faible et une transparence élevée [68]. La résistance à l'usure est améliorée ainsi que l'aspect brillant. Les fabricants recommandent leur utilisation pour des restaurations antérieures et postérieures [11].

Une étude a permis de synthétiser un composite organo-inorganique hybride à base de résine époxy et de nanoparticules de SiO₂ (70-100nm) [22]. La phase inorganique de nanocharges est dispersée de façon homogène dans la matrice organique lui donnant une solidité et une dureté remarquable. Cette composition comporte plusieurs avantages. D'une part, la résine époxy polymérise de façon cationique par ouverture de cycles, ce qui permet une réduction de la contraction de polymérisation due au processus d'ouverture de cycles. De plus, les résines époxy sont connues pour leurs bonnes propriétés d'adhésion et sont donc susceptibles de diminuer les phénomènes de microfuites. D'autre part la présence des nanocharges permet non seulement d'améliorer les propriétés physiques (coefficient d'expansion thermique, stabilité thermique) et mécaniques (dureté) considérablement mais également de réduire la contraction de polymérisation grâce aux interactions interfaciales fortes entre la résine et les nanoparticules

5.5. Brevets de nouveaux composites

Les industriels et les chercheurs conçoivent et étudient en permanence de nouveaux composites dans le but d'améliorer leurs propriétés et leur utilisation dans la pratique clinique quotidienne. Ainsi, de nombreux brevets ont été déposés ces dernières années. Si certains ont fait l'objet d'études dans la littérature scientifique qui ont permis de confirmer leur fiabilité et d'aboutir à une commercialisation effective sur le marché, d'autres n'ont en revanche pas

encore étudiés de façon approfondie, mais pourraient l'être dans un avenir proche, et se concrétiser par une forme utilisable par les dentistes en clinique quotidienne.

5.5.1. Description des brevets

Les recherches des brevets américains ont été effectuées sur le site Internet « US Patent and Trademark Office » (<http://www.uspto.gov/patft/index.html>) à partir de 2001. Les matériaux utilisés qui présentent un avantage ou des propriétés susceptibles d'améliorer les composites, d'une façon ou d'une autre, ont été résumés dans le tableau 08.

Brevets N° de série	Buts de l'invention	Matériaux spécifiques utilisés	Aspects remarquables du (des) matériau(x) utilisé(s)
N°1 : 20050176843 [20]	Obtention de bonnes propriétés de radioopacité aux rayons X, avec une transparence élevée et une couleur intrinsèque faible des charges	Oxydes mixtes nanoparticulaires de (SiO) ₂ et d'oxydes radio-opaques de métaux (Y, La, Ta, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)	Distribution des éléments très homogène structure amorphe des oxydes, et très faible contenu organique
N°2 : 20050124762 [25]	Obtention d'un composite présentant une faible contraction de polymérisation, une faible viscosité, un taux de polymérisation élevé et de bonnes propriétés mécaniques	Polymère « core-shell » ou de type cœur/coquille : composé possédant un coeur (core) souple constitué par une gomme ou un polymère élastomérique, entouré par une coque (shell) constitué d'un polymère rigide	- La dispersion du polymère de type cœur/coquille dans la phase organique permet une dissipation de la contrainte et du retrait de polymérisation grâce à son faible module d'élasticité. - Amélioration de la résistance à la fracture
N°3 : 20050124722 [6]	Cf n°2	Monomères de méthacrylates dérivés de molécules de noyaux polyfonctionnels : triméthylolpropane ou pentaerythritol	Monomères ramifiés, de basse viscosité, de haut poids moléculaire. Faible contraction de polymérisation, bonnes propriétés mécaniques
N°4 : 20050124721 [5]	Réduire la contraction de polymérisation par l'utilisation de composés comblant les espaces vides	« Composé comblant les espaces vides » : monomère comprenant un segment chimique volumineux et rigide pouvant être incorporé dans les composites	Faible contraction de polymérisation du monomère. Au niveau chimique, la faible mobilité des atomes constitutifs explique la rigidité de la structure chimique.
N°5 : 20050123762 [68]	Invention d'une nouvelle composition polymérisable	- Solution colloïdale composée de particules d'oxydes inorganiques (Ti, Zr) avec une propriété de radioopacité aux rayons X ($\varnothing < 100\text{nm}$), dispersées uniformément dans un solvant organique (alcool) - Stabilisateur colloïde (comprenant des composés acide et alcalin) - Modificateur de surface de l'oxyde inorganique : alcoxysilane - Composés	Meilleure résistance à l'abrasion et propriétés mécaniques, excellente transparence

		polymérisables : toute variétés (méthacrylates poly-fonctionnels, uréthane, diméthacrylates de polyester)	
N°6 : 20050020721 [90]	Composite polymérisable	<ul style="list-style-type: none"> - monomère multifonctionnel acide: bis-2(méthacryloxy)éthyl phosphate - comonomères (Bis-GMA, Uedma, Tegdma...) - charges aréactives (1-80%) [ne réagissant pas avec les monomères acides] - composé ionique (fluorures) 	<ul style="list-style-type: none"> - libération de fluorures, améliorant la qualité du scellement - résistance à la compression conforme aux matériaux de restauration dentaires - Rôle des comonomères : renforcement du réseau acide de résine, contrôle de la prise d'eau, contrôle des caractéristiques de surface (hydrophobicité/hydrophilic ité)
N°7 : 20040229972 [51]	Composite présentant une contraction de polymérisation réduite (<1.5%)	- résine polymérisable : soit macromonomères d'époxyde-amine, d'acide d'époxyde-dicarboxilique, d'époxyde-diphenol, ou produit d'addition de 2 fonctions NH et de méthacrylates d'acrylate, polyester hyper-ramifié terminé par un groupe méthacryloyl	Durcissement du matériau sous l'effet de forces de cisaillement
N°8 : 20040224285 [29]	Création d'un composite renforcé par des fibres	<ul style="list-style-type: none"> - Fibres de silice de préférence, mais aussi fibres de verre, carbone, graphite, quartz, Kevlar. - Fibres de différentes formes et tailles: section de coupe en forme de « U », « I », « L », circulaire ou rectangulaire pouvant former un réseau tressé de 2 ou 3 dimensions. 	<ul style="list-style-type: none"> - Composite présentant une résistance à la flexion améliorée par rapport à un composite non renforcé (125 à 200 MPa vs 74-107MPa) - il peut être auto, thermo ou photopolymérisable - différentes structures de fibres peuvent être combinées au sein du composite
N°9: 20040224087 [105]	Composite contenant des particules de charges enrobées par processus ALD (Atomic Layer Deposition) ayant : un indice de réfraction, une opacité, des propriétés dispersion de la lumière bien contrôlés.	<p>Particule de charges composées de particules ou de couches de silice et d'oxyde métallique</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tailles des particules formées : 350 nm, indice de réfraction prédéterminé - Indice de réfraction de l'oxyde métallique > 1.60 - Préférence du ZrO₂ pour la radioopacité <p><u>Combinaisons possibles :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Particules de silice avec 1, 2 ou plusieurs couches d'oxyde métalliques Particules de ZrO₂ avec une couche de SiO₂ Particules de TiO₂ avec 	<ul style="list-style-type: none"> - Différence de composition entre le cœur de la particule de charge et le matériau d'enrobage permettant un contrôle précis de l'indice de réfraction des particules de charges enrobées, et une compatibilité entre l'indice de réfraction de l'émail et des matériaux de liaison du composite - Oxydes métalliques : atoxique, sans couleur ou peu coloré - Couche la plus externe des particules de charges en silice (recommandée pour augmenter leur dispersion dans la résine)

		une ou plusieurs couches de SiO ₂	
--	--	--	--

<p>N°10: 20040186195 [96]</p>	<p>Conception d'un initiateur de photopolymérisation pour monomères polymérisables cationiquement et monomères polymérisant par radicaux libres ; en effet, les initiateurs de photopolymérisation radicalaire (comme l'α-dikétone) habituellement utilisés dans les composites dentaires ne peuvent pas polymériser les monomères polymérisables cationiquement</p>	<p>Photoinitiateur constitué par 3 composés :</p> <ul style="list-style-type: none"> - composé photo générant des acides : sel de diaryliodonium - composés photo générant des radicaux d'oxydation : diarylketone, alphasdiketone, ketocoumarine - composés polycycliques aromatiques fusionnés : dérivés du naphthalène, phénanthrène ou anthracène <p>Monomères polymérisables cationiquement : composés d'oxétane ou d'époxyde</p>	<ul style="list-style-type: none"> - sel de diaryliodonium : haute activité de polymérisation, il permet de générer un acide de Bronsted ou de Lewis lors de l'exposition aux UV - composés générant des radicaux d'oxydation : il est souhaitable qu'ils absorbent la lumière visible, leur spectre d'absorption se situe entre 350 et 800 nm - composés polycycliques aromatiques fusionnés : ils agissent en tant que photosensibilisateurs - Monomères polymérisables cationiquement : ils présentent une faible contraction de polymérisation ; la polymérisation de type cationique n'est pas inhibée par l'oxygène, contrairement à la polymérisation de type radicalaire
<p>N°11: 20040132853 [95]</p>	<p>Conception d'un initiateur photocationique de polymérisation et d'une composition polymérisable photocationiquement</p>	<p>Photoinitiateur constitué par :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Un composé photo générant des acides : sel de diaryliodonium - Un composé aromatique polycyclique fusionné : sensibilisateur ayant structure moléculaire comprenant un cycle aromatique fusionné lui-même fusionné avec un cycle non aromatique 	<p>cf n°10</p>

<p>N°12: 20040097627 [100]</p>	<p>Composite polymérisable contenant un polymère multifonctionnel</p>	<p>Composition :</p> <ul style="list-style-type: none"> - mélange de monomères contenant un ou plusieurs dendrimères - solvant(s) réactif(s) : méthyl/éthyl/butyl/méthacrylate - nanocharges organiques (ex : alkyl (meth)acrylate)) - nanocharges inorganiques oxyde d'Al, silice - nanocharges organo-inorganiques hybrides : polysilsesquioxanes (monomère POSS) 	<p>Rôles des composants :</p> <ul style="list-style-type: none"> - solvants réactifs : formation des charges organiques, formateur des nanocharges organiques ou inorganiques, diminution de la viscosité des dendrimères, ce qui permet d'utiliser de fortes concentrations de dendrimères. - Nanocharges : elles augmentent la résistance à l'usure ; réaction avec les groupes terminaux fonctionnels des dendrimères ; elles adhèrent fortement et sont piégées nanomécaniquement entre les molécules de dendrimères - Dendrimères multifonctionnels : amélioration des propriétés mécaniques due à la nature hyper-ramifiée du polymère, la contraction volumétrique est remarquablement basse
<p>N°13: 20030175660 [113]</p>	<p>Composite polymérisable présentant :</p> <ul style="list-style-type: none"> - une contraction de polymérisation réduite, évitant le risque de micro-fuites - une bonne résistance à la tension, compression, force de liaison - une manipulation aisée 	<p>Composition :</p> <ul style="list-style-type: none"> - charges sphériques (baryum, autres verres) - oligomère de polyuréthane diméthacrylate comprenant un segment souple de haut poids moléculaire pour diminuer la contraction et la contrainte de polymérisation - mélange de monomères multifonctionnels et monofonctionnels : contrôle de la viscosité du système et de la densité de réticulation 	

<p>N°14: 20030166737 [27]</p>	<p>Composition utilisable dans les adhésifs et composites dentaires</p>	<p>Composition :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Résine polymérisable cationiquement : epoxy - Système de photoinitiation : Sel d'iodonium (sel de diaryl iodonium) + sensibilisateur à la lumière (α-diketone ; camphorquinone) + donneur d'électrons (composés cycliques aromatiques : anthracènes...) 	<p>Avantages :</p> <ul style="list-style-type: none"> - réduction du temps de polymérisation de résine cationiquement polymérisable (< 2 min) - utilisation d'un photoinitiateur pour résine photopolymérisant cationiquement
<p>N°15: 20030158289 [79]</p>	<p>Composite radio-paque polymérisable cationiquement comprenant des charges radioopaques utilisable en clinique avec une dureté Barcol > 10</p>	<p>Utilisation de certaines charges radioopaques ou traitées par enrobage/chauffage</p>	<p>Avantages : utilisation possible de certaines charges radioopaques avec des polymères cationiques ; en effet la plupart des charges radioopaques ou celles qui ne sont pas traitées interfèrent avec le mécanisme de polymérisation cationique en le supprimant, ou l'inhibant, ou le composite résultant présente une dureté Barcol trop faible</p>
<p>N°16:20030060536 [88]</p>	<p>Composite à base de xérogels chromophores</p>	<p>Utilisation de xérogels chromophores : solides formés à partir de gels de silice ayant une couleur stable sur plusieurs années ; stabilité à la chaleur, et chimique ; ils sont insolubles dans l'alcool, l'eau, la graisse et d'autres solvants, inertes vis-à-vis d'autres composants dentaires et toxicologiquement acceptables.</p>	<p>Avantages : amélioration de la profondeur de la polymérisation lors de la photopolymérisation par l'utilisation de xérogels chromophores dont le contenu peut être réduit sans que l'intensité de la couleur du composite diminue ; en effet, les colorants et pigments habituellement utilisés dans les composites ne permettent pas une polymérisation sur toute la profondeur</p>

<p>N°17: 20030032693 [3]</p>	<p>Composite à base de charges pré-polymérisées</p>	<p>Charges :</p> <ul style="list-style-type: none"> - charges structurales : moulées, particules non sphériques (\varnothing 0,5 μm) permettant une augmentation de leur adhésion à la résine, une transparence et éclat au composite dans les restaurations cosmétiques - charges pré-polymérisées : mélange de charges inorganiques et de résine organique polymérisable polymérisé et moulu (\varnothing 30-70 μm) ; polydispersion, augmentation de la teneur en charges et faible contraction de polymérisation - nanocharges discrètes : renforcement de la dispersion, réduction du volume « occlus », grande surface mouillable par la résine, diminution des interactions inter-particulaires, augmentation de la teneur en charges et faible contraction de polymérisation 	<p>Avantages :</p> <ul style="list-style-type: none"> - bonne solidité et intégrité marginale - très faible contraction, utilisable dans des zones soumises à des contraintes élevées et dans des restaurations cosmétiques - propriétés mécaniques améliorées - particules pré-polymérisées : diminution de la viscosité, facilite la manipulation du composite
<p>N°18: 20020193462 [2]</p>	<p>Composite contenant des nanocharges discrètes</p>	<ul style="list-style-type: none"> - nanocharges discrètes (faiblement agglomérées) : \varnothing < 100 nm - charges structurales : cf n°20 	<ul style="list-style-type: none"> - grande résistance nécessaire pour les restaurations soumises à des contraintes importantes - aspect brillant même après une usure importante, nécessaire pour des restaurations cosmétiques
<p>N°19: 20020132875 [89]</p>	<p>Utilisation de nanocomposites</p>		<p>Avantages :</p> <ul style="list-style-type: none"> - augmentation de la solidité, durabilité, longévité, des propriétés d'isolation - diminution de la contraction de polymérisation - nanotechnologie : possibilités d'incorporer des nano-particules modifiables chimiquement, de connecter les charges à la résine soit par agent de couplage (silane), soit par traitement de surface bifonctionnels

N°20: 20030125444 [46]	Composition polymérisable	Résine de diacrylate de diphénoxy modifié par un polycarbonate	Avantages : amélioration de la résistance et autres propriétés
N°21: 20020068771 [52]	Cf n°7		
N°22: 20020002214 [19]	Cf n° 15		
N°23: 20010056133 [61]	Composition polymérisable avec des propriétés antibactériennes	Agent anti-microbien insoluble dans l'eau : triclosan (large spectre antibactérien et solubilité dans l'eau très limitée à des températures physiologiques). La libération du triclosan dépend du degré de réticulation au sein du polymère.	Avantage : inhibition de la croissance bactérienne à la surface du composite et dans un volume adjacent au composite (zone d'inhibition)
N°24 : 20020082318 [50]	Monomère polymérisable auto-adhérent	Composition : - monomère polymérisable auto-adhérent - monomère polymérisable - charges radioopaques - diluant - initiateur et stabilisateur de polymérisation	Avantage : adhésion à la dentine de 4 MPa, radioopacité
N°25: 20020022677 [98]	Composite comprenant des agrégats de silice	Composition : - monomère polymérisable - charges d'agrégats de silice et d'oxyde métallique - photoinitiateur	Avantages : obtention de plusieurs propriétés intéressantes simultanément - excellente solidité - excellente résistance à l'usure (brossage et occlusion) - transparence proche d'une dent naturelle - surface lisse après polissage - radioopacité
N°26 : 20030064102 [65]	Composition antimicrobienne	Composition : - composé de sel antibactérien - monomère polymérisable - monomère hydrophile polymérisable - eau - composé basique	Avantages : - bonnes propriétés antibactériennes : prévention des caries secondaires - couleur durable - bonne adhésion sur une longue période de temps

<p>N°27 : 20030060532 [94]</p>	<p>Composite hautement compactable</p>	<p>Charges : mélange de 3 types de particules de différente taille</p> <ul style="list-style-type: none"> - de 1 à 10 µm - de 0,1 à 1 µm - de 0,01 à 0,04 µm 	<p>Avantage :</p> <ul style="list-style-type: none"> - haute compactibilité : indice de compactibilité > 300g/mm² (force nécessaire pour condenser ou déformer le matériau), permettant un compactage du composite sans perte de points de contact en utilisant une matrice (effet rebond) - meilleure résistance à l'usure
<p>N°28 : 20020143108 [49]</p>	<p>Composites polymérisables</p>	<p>Macromonomères d'époxyde estérifiés</p>	<p>Avantage : adhésion à la dentine de 4 MPa</p>
<p>N°29 : 20020193463 [48]</p>	<p>Charges pour composites dentaires</p>	<p>Charges de céramiques (particules de céramique et de verres-céramiques)</p>	<p>Avantages :</p> <ul style="list-style-type: none"> - résistance à la fracture améliorée - résistance à l'usure améliorée - imbrication mécanique des charges avec la matrice de résine sans production de contraintes importantes qui a lieu avec l'utilisation de charges de formes irrégulières
<p>N°30 : 20020128347 [12]</p>	<p>Composite dentaire à haute concentration de charges utilisable dans une seringue</p>	<p>Mélange de particules de charges de tailles spécifiques</p>	<p>Avantages :</p> <ul style="list-style-type: none"> - facilement adaptable dans les cavités dentaires postérieures - dureté de surface élevée - faible contraction de polymérisation (<2%) - bonne résistance - utilisation possible dans les seringues
<p>N°31 : 20030220416 [62]</p>	<p>Composition polymérisable avec des propriétés anti-microbiennes ; cf n°26</p>		
<p>N° 32 :20050154081 [114]</p>	<p>Composite polymérisable changeant de couleur et d'opacité</p>	<p>Indicateur coloré de polymérisation</p>	<p>Avantages :</p> <ul style="list-style-type: none"> - avant la polymérisation : couleur visible - après polymérisation : couleur et opacité modifiées

Tableau 08 : Brevets récents sur les composites dentaires d'après US Patent and Trademark Office

5.5.2. Discussions

A partir des brevets précédemment détaillés, on peut mettre en évidence les différentes tendances actuelles vers lesquelles les recherches et les industriels s'orientent. Les différentes revendications des brevets sont les suivantes :

- Obtention de propriétés de radioopacité aux rayons X
- Obtention d'une contraction de polymérisation faible
- Obtention de propriétés mécaniques améliorées
- Obtention de propriétés optiques améliorées
- Optimisation de la photoinitiation
- Obtention de propriétés adhésives intrinsèques
- Obtention de propriétés antimicrobiennes/antibactériennes
- Facilitation de la manipulation

Pour l'obtention ou l'amélioration des propriétés des composites, certains brevets décrivent de matériaux nouveaux, qui n'ont pas ou peu fait l'objet d'études dans la littérature. En revanche, d'autres brevets semblent a priori ne proposer qu'une variante améliorée de matériaux existants et déjà bien étudiés. Les nouveaux composants qui nous semblent les plus intéressants concernent la plupart des éléments constitutifs des composites dentaires :

- Polymères : polymères coreshell, monomères hybrides organo-inorganiques POSS, dendrimères, oligomère de polyuréthane diméthacrylate, oxétane, monomères libérant des fluorures, monomères auto-adhérent, polymère à base d'époxy polymérisable cationiquement.
- Charges : nanocharges organiques, inorganiques et mixtes, charges radioopaques, renforcements par des fibres
- Photoinitiateur : photoinitiateur mixte cationique/radicalaire.
- Adjuvants : indicateurs colorés de photopolymérisation, agents antibactériens (triclosan)

Bien que certaines des propriétés revendiquées par les brevets soient en accord avec les résultats d'études déjà réalisées, certaines sont à vérifier et à valider. Toutefois, on peut supposer qu'il existe une relative complexité concernant la comparaison entre les performances des différents brevets, qui prétendent à des propriétés améliorées. En effet, les constituants utilisés pour chaque brevet, bien que semblables, ne sont pas utilisés dans les mêmes conditions (forme, taille, proportions etc...). De plus, la plupart des études scientifiques sur les matériaux dentaires reconnaissent la difficulté de tester les propriétés et de comparer rigoureusement chacun des matériaux, compte tenu de la diversité des protocoles (instrumentation, report des données...) et de la difficulté d'obtenir des conditions expérimentales reproductibles [80]. En tout état de cause, l'application de ces brevets sera soumise à l'appréciation des praticiens dans les années à venir. Les travaux de recherches viendront corroborer les résultats obtenus cliniquement, ce qui permettra ou non l'utilisation

unanime d'un certain type ou marque de composite en fonction d'une situation clinique donnée.

6. Conclusions et perspectives

Dans ce travail, nous avons présenté les matériaux composites déjà employés ou potentiellement intéressants pour les restaurations dentaires. Comparés aux matériaux traditionnels, ils présentent plusieurs avantages définitifs tels que : certaines propriétés mécaniques, la facilité de mise en œuvre, le coût...Cependant, des inconvénients liés à la nature même du composite (polymère ou charge) doivent être considérés pour les applications. Ces inconvénients sont : l'instabilité de la matrice, les problèmes d'adhésion, les décolorations...Globalement, pour être opérationnel, un composite dentaire doit répondre à plusieurs critères : i) mécaniquement stable : faible variation géométrique, bonne adhésion, bonne résistance ; ii) physiquement stable : stabilité thermique, de la couleur ; iii) biologiquement stable : non toxique, non cancérigène, non allergisant et iv) polymérisable rapidement.

Les composites dentaires traditionnels sont généralement basés sur la chimie des méthacrylates, polymérisés à partir des monomères dont le choix a une influence importante sur les propriétés physiques, mécaniques et chimiques du composites. La matrice polymère contient des charges inorganiques et un système photoinitiateur, et on polymérise l'ensemble par utilisation de la lumière dans le domaine visible. Le mécanisme de polymérisation des monomères joue un rôle particulièrement important dans les propriétés des composites. Durant et après la polymérisation, des processus physiques, mécaniques et chimiques ont lieu conduisant parfois à des effets indésirables, rendant le composite plus fragile et une dégradation du matériau peut alors débuter.

Ces dégradations se manifestent sous divers aspects et sont souvent la cause de la restriction d'utilisation des composites dans la restauration dentaire.

Du point de vue mécanique, la forte contraction du polymère après le processus de polymérisation, induit des contraintes internes et conduit aux micro-fêlures à la surface ou dans le volume du composite, par lesquelles de l'eau, des bactéries peuvent s'infiltrer puis dégrader le matériau et son interface dentaire. C'est pratiquement la cause principale de l'échec de la restauration dentaire en clinique. Pour pallier cette faiblesse, les matériaux sont sélectionnés de façon à réduire de façon significative les contractions dues à la polymérisation. L'emploi des monomères à poids moléculaire élevé, des dendrimères, ou monomères contenant des groupes à cycles ouverts sont des techniques nouvelles qui permettent de résoudre certains problèmes liés à la contraction induite par la polymérisation. Ces matériaux, employés seuls, ne sont pas performants et une combinaison des ces matériaux fournira une solution plus efficace pour la restauration dentaire. L'emploi des charges poreuses a été également proposé pour réduire le retrait du polymère, en plus ces charges augmentent la résistance à l'abrasion du composite. D'une façon générale, la faible résistance mécanique des composites s'explique par une interaction négligeable entre les charges et la matrice polymère (incompatibilité chimique). D'où les expériences utilisant les nanocharges (de taille nanométriques) pour augmenter cette interaction par implantation et blocage mécanique des charges dans la matrice polymère. Pour améliorer les propriétés d'adhésion des composites à la dentine, les nouveaux matériaux sont hybrides pour favoriser les liaisons entre les matériaux organiques et inorganiques (silanes, collagènes).

Du point de vue biocompatibilité, pour prévenir des caries secondaires qui surviennent après la pose du composite, par les espaces formés à l'interface dent/composite, on incorpore dans les charges des agents antibactériens sous forme de fluorure, ou d'ions d'argent. Le contrôle du taux d'émission et de la durée de ces agents n'est pas encore totalement maîtrisé, et la recherche de nouveaux matériaux bioactifs ne donne pas encore de résultats définitifs *in vivo*. Un autre effet indésirable de l'emploi des composite est dû aux réactions de dégradation des composites, libérant des produits secondaires qui peuvent induire des réactions allergiques ou nuisent à la biocompatibilité du matériau avec les tissus buccaux. Ces dégradations sont liées aux processus de polymérisation, par le taux de conversion. Ce taux, défini comme le taux de transformation des liaisons doubles de carbone C=C en liaisons simples C-C, est lié à la contraction du polymère. Globalement, lorsque le volume de retrait augmente, on observe également une augmentation du taux de conversion. Un faible taux de conversion produit les résidus de monomères qui filtrent le matériau et affectent la biocompatibilité du système. Par conséquent, l'amélioration du processus de polymérisation par les techniques citées précédemment apportera une amélioration de la tolérance du composite.

Finalement, du point de vue confort de manipulation, les composites sont en général moins faciles à travailler que les amalgames même s'ils ont l'avantage de pouvoir être sculptés et modelés sans se soucier du facteur temps. En effet, la nécessité d'isoler la dent à restaurer du reste de la cavité buccale pour éviter une contamination salivaire risquant d'obérer la qualité finale de l'obturation, l'existence de nombreux matériaux dans le commerce, dont les propriétés testées *in vitro* se sont avérées différentes de celles revendiquées par les fournisseurs compliquent le choix du composite lors de la phase de restauration. Plus de recul clinique est donc nécessaire et seule l'expérience du praticien acquise au fur et à mesure de leur utilisation pourra guider son choix. Néanmoins, des améliorations concernant l'emploi de charges en concentration élevée ou sous forme de fibres permettra d'augmenter la viscosité, et rendra la manipulation plus aisée en la rapprochant de celle de l'amalgame. De tels composites sont appelés composites « condensables » (packable), et possèdent en général une meilleure tenue mécanique que les composites traditionnels.

En conclusion, des progrès significatifs dans le domaine de synthèse de monomères, de l'emploi des charges, et d'étude de bio-compatibilité depuis une dizaine d'années ont permis de mieux comprendre le comportement des matériaux composites dans la restauration dentaires et de définir avec plus de précisions les améliorations à apporter aux structures de composites réalisées. La multitude des brevets indique un intérêt réel et croissant dans ce domaine. Les propriétés idéales d'un composite sont connues mais le matériau idéal est encore à inventer. Avec les efforts des travaux de recherche actuels, il est probable que ce matériau sera défini et employé dans un avenir, espérons le, proche.

Références bibliographiques

1. ABE Y, BRAEM MJA, LAMBRECHTS P et coll.

Fatigue behavior of packable composites.
Biomaterials 2005; **26**: 3405-3409.

2. ANGELETAKIS C et NGUYEN M-DS.

US Patent 20020193462.
2002.

3. ANGELETAKIS C, NGUYEN M-DS et KOBASHIGAWA A.

US Patent 20030032693.
2003.

4. ARCIS RW, LOPEZ-MACIPE A, TOLEDANO M et coll.

Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration.
Dent Mater 2002; **18**: 49-57.

5. ARTHUR SD et BRANDENBURG CJ.

US Patent 20050124721.
2005.

6. ARTHUR SD et BRANDENBURG CJ.

US Patent 20050124722.
2005.

7. ASMUSSEN E et PEUTZFELDT A.

Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composite.
Dent Mater 1998; **14**: 51-56.

8. ATAI M, NEKOOMANSEH M, HASHEMI SA et coll.

Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer.
Dent Mater 2004; **20**: 663-668.

9. ATAI M, WATTS DC et ATAI Z.

Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems.
Dent Mater 2005; **26**: 5015-5020.

10. BECHER R, KOPPERUD HM, AL RH et coll.

Pattern of cell death after in vitro exposure to GDMA, TEGDMA, HEMA and two compomer extracts.
Dent Mater 2006; **Sous presse**.

11. BEUN S, GLORIEUX T, DEVAUX J et coll.

Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites.
Dent Mater 2006; **Sous presse**.

12. BLACKWELL GB et UTZ K.

US Patent 20020128347.
2002.

13. BOLLA M, ST-GEORGES AJ et FORTIN D.

Photopolymérisation des composites dentaires : quoi de neuf ?
J Dent Qué 2002; **39**: 149-157.

14. BOSMAN AW, JANSSEN HM et MELJER EW.

About dendrimers : structure, physical properties and applications.
Chem Rev 1999; **99**: 1665-1688.

15. BOUILLAGUET S.

Biological risks of resin-based materials to the dentin-pulp complex.
Crit Rev Oral Biol Med 2004; **15**: 47-60.

16. BRADEN M.

Polymeric Dental Materials.
Berlin : Springer-Verlag Telos, 1997.

17. BRAGA RR.

Alternatives in polymerization contraction stress management.
Crit Rev Oral Biol Med 2004; **15**: 176-184.

18. BRAGA RR, BALLESTER RY et FERRACANE JL.

Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin composites : A systematic review.
Dent Mater 2005; **21**: 962-970.

19. BRETSCHER KR, RUSIN RP, MITRA SB et coll.

US Patent 20020002214.
2002.

20. BURTSCHER P, MADLER L, MOSZNER N et coll.

US Patent 20050176843.
2005.

21. CARREGA M.

Les polymères, de la molécule à l'objet.
Les Ulis : EDP sciences, 1999.

22. CHEN M-H, CHEN C-R, HSU S-H et coll.

Low shrinkage light curable nanocomposite for dental restorative material.
Dent Mater 2006; **22**: 138-145.

23. CHUNG C-M, KIM J-G, KIM M-S et coll.

Development of a new photocurable composite resin with reduced curing shrinkage.
Dent Mater 2002; **18**: 174-178.

24. CHUNG C-M, KIM M-S, KIM J-G et coll.

Synthesis and photopolymerization of trifonctionnal methacrylates and their application as dental monomers.
J Biomed Mater Res 2002; **62**: 622-627.

25. COHEN GM et HUANG DD-J.

US Patent 20050124762.
2005.

26. CRAIG RG, O'BRIEN WJ et POWERS JM.

Dental materials : properties and manipulations.
St Louis : Mosby-Year Book, 1996: 55-71.

27. DEDE K, KLETTKE T, LUCHTERHANDT T et coll.

US Patent 20030166737.
2003.

28. DOMINGO C, ARCIS R, OSORIO E et coll.

Hydrolytic stability of experimental hydroxyapatite-filled dental composite materials.
Dent Mater 2003; **19**: 478-486.

29. DURAY SJ et SUH BI.

US Patent 20040224285.
2004.

30. DYER SR, LASSILA LVJ, JIKONEN M et coll.

Effect of fiber position and orientation on fracture load of fiber-reinforced composite.
Dent Mater 2004; **20**: 947-955.

31. EICK JD, KOSTORYZ EL, S.M. ROZZI et coll.

In vitro biocompatibility of orixane/polyol dental composites with promising physical properties.
Dent Mater 2002; **18**: 413-421.

32. EICK JD, SMITH RE, PINZINO CS et coll.

Stability of silorane dental monomers in aqueous systems.
J Dent 2006; **Sous presse**.

33. FERRACANE JL.

Current trends in dental composites.
Crit Rev Oral Biol Med 1995; **6**: 302-318.

34. FERRACANE JL.

Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks.
Dent Mater 2006; **22**: 211-222.

35. FONG H, H. DICKENS S et M. FLAIM G.

Evaluation of dental restorative composites containing polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate.
Dent Mater 2005; **21**: 520-529.

36. FONTANILLE M et GNANOU Y.

Chimie et physico-chimie des polymères.
Paris : Dunod, 2002.

37. FROEHLING PE.

Dendrimers and dyes - a review.
Dyes Pigments 2001; **48**: 187-195.

38. GUASTALLA O, VIENNOT S et ALLARD Y.

Collages en odontologie.
Encycl Med Chir (Paris), Odontologie, 193-201, 2005, **8**.

39. HAAS K-H et WOLTER H.

Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCERS ®).
Current Opin Solid State Mater Sci 1999; **4**: 571-580.

40. HART H et CONIA J-M.

Introduction à la chimie organique.
Paris : InterEditions, 1987.

41. HUSSAIN LA, DICKENS SH et BOWEN RL.

Properties of eight methacrylated beta-cyclodextrin composite formulations.
Dent Mater 2005; **21**: 210-216.

42. IMAZATO S.

Antibacterial properties of resin composites and dentin bonding systems.
Dent Mater 2003; **19**: 449-457.

43. IMAZATO S, KINOMOTO Y, TARUMI H et coll.

Antibacterial activity and bonding characteristics of an adhesive resin containing antibacterial monomer MDPB.
Dent Mater 2003; **19**: 313-319.

44. IMAZATO S, RUSSEL RRB et MCCABE JF.

Antibacterial activity of MDPB polymer incorporated in dental resin.
J Dent 1995; **23**: 177-181.

45. JENKINS AD, KRATOCHVIL P, STEPTO RFT et coll.

Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996).
1996.
<http://www.iupac.org>

46. JIA W et JIN S.

US Patent 20030125444.
2003.

47. JIKEI M et KAKIMOTO MA.

Hyperbranched polymers : a promising new class of materials.
Prog Polym Sci 2001; **26**: 1233-1285.

48. JONES DW, RIZKALLA AS et HALL GC.

US Patent 20020193463.
2002.

49. KLEE JE et WALZ U.

US Patent 20020143108.
2002.

50. KLEE JE et WALZ U.

US Patent 20020082318.
2002.

51. KLEE JE, WALZ U, HOLTER D et coll.

US Patent 20040229972.
2004.

52. KLEE JE, WALZ U, HOLTER D et coll.

US Patent 20020068771.

2002.

53. LAI JH, JOHNSON AE et DOUGLAS RB.

Organosilicon dental composite restoratives based on 1,3-bis[(p-acryloxymethyl) phenethyl] tetramethyldisiloxane.

Dent Mater 2004; **20**: 570-578.

54. LATORRE-GARCIA M, GAYOSSO-ALVAREZ C, BARCELO-SANTANA F et coll.

Study of shrinkage-strain and contraction rates of commercial and experimental compomers.

Dent Mater 2006; **Sous presse**.

55. LEFEUVRE M, AMJAAD W, GOLDBEG M et coll.

TEGDMA induces mitochondrial damage and oxidative stress in human gingival fibroblasts.

Biomaterials 2005; **26**: 5130-5137.

56. LEUNG D, SPRATT DA, PRATTEN J et coll.

Chlorhexidine-releasing methacrylate dental composite materials.

Biomaterials 2005; **26**: 7145-7153.

57. LI W, SWAIN MV, LI Q et coll.

Fibre reinforced composite dental bridge. Part II : numerical investigation.

Biomaterials 2004; **25**: 4995-5001.

58. LLORCA WEINMANN J.

Fatigue of particle and whisker reinforced metal matrix composites.

Prog Mater Sci 2002; **47**: 283-353.

59. MANHART J, KUNZELMANN KH, CHEN HY et coll.

Mechanical properties of new composite restorative materials.

J Biomed Mater Res 2000; **53**: 353-361.

60. MATINLINNA JP, LASSILA LVJ, KANGASNIEMI I et coll.

Shear bond strength of Bis-GMA resin and methacrylated dendrimer resins on silanized titanium substrate.

Dent Mater 2005; **21**: 287-296.

61. MONTGOMERY RE et NATHOO SA.

US Patent 20010056133.

2001.

62. MONTGOMERY RE et NATHOO SA.

US Patent 20030220416.

2003.

63. MOSZNER N, FISCHER UK, ANGERMANN J et coll.

Bis-(acrylamide)s as new cross-linkers for resin-based composite restoratives.

Dent Mater 2006; **Sous presse**.

64. MOSZNER N et SALZ U.

New developments of polymeric dental composites.

Prog Polym Sci 2001; **26**: 535-576.

65. NAKATSUKA K.

US Patent 20030064102.
2003.

66. NGUYEN TP et DESTRUEL P.

Electroluminescent Devices based on Organics and Conjugated Polymers in “Handbook of Luminescence and Display Materials and Devices”
California : American Scientific Publishers 2003; **1**: 1-129.

67. NICHOLSON JW.

Adhesive dental materials - A review.
Inter J Adh Adh 1998; **18**: 229-236.

68. ORI T, SAIMI Y et ASAI M.

US Patent 20050123762.
2005.

69. PALIN WM, FLEMING GJP, NATHWANI H et coll.

In vitro cuspal deflection and microleakage of maxillary premolars restored with novel low-shrink dental composites.
Dent Mater 2005; **21**: 324-335.

70. PALMER DS, BARCO MT et BILLY DOUGLAS EJ.

Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids.
J Dent Res 1992; **67**: 325-327.

71. PANDEY JK, REDDY KR, KUMAR AP et coll.

An overview on the degradability of polymer nanocomposites.
Polymer Degrad Stabil 2005; **88**: 234-250.

72. PASHLEY DH, SANO H, CIUCCHI B et coll.

Adhesion testing of dentin bonding agents : A review.
Dent Mater 1995; **11**: 117-125.

73. PEREIRA SG, OSORIO R, TOLEDANO M et coll.

Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the mechanical properties of light-cured composites resins.
Dent Mater 2005; **21**: 823-830.

74. PEUMANS M, KANUMILLI P, DE MUNCK J et coll.

Clinical effectiveness of contemporary adhesives : a systematic review of current clinical trials.
Dent Mater 2005; **21**: 864-881.

75. PEUTZFELD A.

Resin composites in dentistry : the monomer systems.
Eur J Oral Sci 1997; **105**: 97-116.

76. POSKUS LT, PLACIDO E et CAPEL CARDOSO PE.

Influence of placement techniques on Vickers and Knoop hardness of class II composite resin restorations.
Dent Mater 2004; **20**: 726-732.

77. REICHI FX, WALTHER SC, DURNER J et coll.

Cytotoxicity of dental composite components and mercury compounds in lung cells.
Dent Mater 2001; **17**: 95-101.

78. ROTH F.

Les composites.
Paris : Masson, 1992: 3-31.

79. RUSIN RP, CRAIG BD, OXMAN JD et coll.

US Patent 20030158289.
2003.

80. SAKAGUCHI RL.

Review of the current status and challenges for dental posterior restorative composites : clinical, chemistry, and physical behaviour considerations. Summary of discussion from the Portland Composites Symposium (POCOS) June 17-19, 2004, Oregon Health & Science University, Portland, Oregon.
Dent Mater 2005; **21**: 3-6.

81. SAKAGUCHI RL, WILTBANK BD et MURCHISON CF.

Cure induced stress and damage in particulate polymer matrix composites : a review of the scientific literature.
Dent Mater 2005; **21**: 43-46.

82. SCHWEIKL H, HILLER KA, BOLAY C et coll.

Cytotoxic and mutagenic effects of dental composite materials.
Biomaterials 2005; **26**: 1713-1719.

83. SEEFELD F, WENZ HJ, LUDWIG K et coll.

Resistance to fracture and structural characteristics of different fibers reinforced post systems.
Dent Mater 2006; **Sous presse**.

84. SIDERIDOU I, ACHILIAS DS et KYRIKOU E.

Thermal expansion characteristics of light-cured dental resins and resin composites.
Biomaterials 2004; **25**: 3087-3097.

85. SIDERIDOU I, ACHILIAS DS, SPYROUDI C et coll.

Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA.
Biomaterials 2004; **25**: 367-376.

86. SIDERIDOU I, TSERKI V et PAPANASTASIOU G.

Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins.
Biomaterials 2002; **23**: 1819-1829.

87. SONNENSCHNEIN C et SOTO AM.

An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists.
J Steroid Biochem Molec Biol 1998; **65**: 143-150.

88. SPANGE S, MOSZNER N, RHEINBERGER V et coll.

US Patent 20030060536.
2003.

89. STADTMUELLER L.

US Patent 20020132875.
2002.

90. STANNARD JG et BERK KJ.

US Patent 20050020721.
2005.

91. STANSBURY JW.

Synthesis and evaluation of novel multifunctional oligomers for dentistry.
J Dent Res 1992; **71**: 434-437.

92. STANSBURY JW et ANTONUCCI JM.

Dimethacrylate monomers with varied fluorine contents and distributions.
Dent Mater 1999; **15**: 166-173.

93. STANSBURY JW, TRUJILLO-LEMON M, LU H et coll.

Conversion-dependant shrinkage stress and strain in dental resins and composites.
Dent Mater 2005; **21**: 56-67.

94. SUBELKA JC, JEFFERIES SR, KAPPERMAN DA et coll.

US Patent 20030060532.
2003.

95. SUZUKI T et KAZAMA H.

US Patent 20040132853.
2004.

96. SUZUKI T et KAZAMA H.

US Patent 20040186195.
2004.

97. TAGTEKIN DA, YANIKOGLU FC, BOZKURT FO et coll.

Selected characteristics of an Ormocer and a conventional hybrid resin composite.
Dent Mater 2004; **20**: 487-497.

98. TERAMAE M, FUJII T et NEGORO N.

US Patent 20020022677.
2002.

99. THOMPSON VP, WILLIAMS EF et BAILEY WJ.

Dental resins with reduced shrinkage during hardening.
J Dent Res 1979; **58**: 1522-1532.

100. VALLITTU P, LASSILA L, SKRIFVAS M et coll.

US Patent 20040097627.
2004.

101. VERLUIJS A, DOUGLAS WH et SAKAGUCHI RL.

Thermal expansion coefficient of dental composites measured with strain gauges.
Dent Mater 1996; **12**: 290-294.

102. VERMEERSCH AG et VREVEN J.

Le Composite : Matériau pour restaurations esthétiques. Applications cliniques.

Paris : CDP, 1989: 67-68.

103. VILJANEN EK, LASSILA LVJ, SKRIVARS M et coll.

Degree of conversion and flexural properties of a dendrimer/methyl methacrylate copolymer : design of experiments and statistical screening.

Dent Mater 2005; **21**: 172-177.

104. WALTHER UI, SIAGAN II, WALTHER SC et coll.

Antioxidative vitamins decrease cytotoxicity of HEMA and TEGDMA in cultured cell lines.

Arch Oral Biol 2004; **49**: 125-131.

105. WEIMER AW, PRATSINIS SE, ANGELETAKIS C et coll.

US Patent 20040224087.

2004.

106. WEINMANN W, THALACKER C et GUGGENBERGEN R.

Siloranones in dental composites.

Dent Mater 2005; **21**: 68-74.

107. WEISS P.

Syllabus d'odontologie préventive et conservatrice. Tome 1.

Nantes : Université de Nantes, 2001.

108. XU HHK, QUINN JB, GIUSEPPETTI AA et coll.

Three-body wear of dental resin composites reinforced with silica fused whiskers.

Dent Mater 2004; **20**: 220-227.

109. XU HHK, SMITH DT et SIMON CG.

Strong and bioactive composites containing nano-silica fused whiskers for bond repair.

Biomaterials 2004; **25**: 4615-4626.

110. XU X, EICK JD, ANTONUCCI JM et coll.

Dental resin composites containing whiskers and procured glass ionomer particles.

Dent Mater 2000; **16**: 356-363.

111. XU X, LING L, WANG R et coll.

Formulation and characterization of a novel fluoride-releasing dental composite.

Dent Mater 2006; **Sous presse**.

112. XU X, QUINN JB, SMITH RE et coll.

Effect of different whiskers on the reinforcement of dentin resin composites.

Dent Mater 2003; **19**: 359-367.

113. YIN R, SUH BI, SHARP L et coll.

US Patent 20030175660.

2003.

114. YIN R, SUS BI, MAI O et coll.

US Patent 20050154081.

2005.

115. ZOLLO RF.

Fiber-reinforced concrete : an overview after 30 years of development.

Cement Concrete Composites 1997; **19**: 107-122.

Lexique

Carbocation : ion dérivé d'un composé organique, qui possède une charge électrique positive sur un ou plusieurs atomes de carbone

Carbanion : ion dérivé d'un composé organique, qui possède une charge électrique négative sur un ou plusieurs atomes de carbone

Abréviations utilisées:

- Bis-GMA : 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl)phenyl]-propane
- UDMA : 1,6-bis-[2-methacryloyloxyethoxycarbonylamino]-2,4,4-trimethylhexane
- Bis-MA : 2,2-bis[4-(2-methacryloyloxy)phenyl]-propane
- Bis-EMA ; 2,2-bis[4-(2-methacryloyloxyethoxy)phenyl]-propane
- Bis-PMA : 2,2-bis[4-(3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]-propane
- EGDMA : ethyleneglycol dimethacrylate
- TEGDMA : triethyleneglycol dimethacrylate
- HEMA : hydroxyéthylméthacrylate
- MDPB : bromure de methacryloylododecylpyridinium
- TTEMA : tris[4-(2'-hydroxy-3'-methacryloyloxypropoxy)phenyl]methane
- BTDMA : 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride dimethacrylate
- MMA : méthacrylate de méthyle
- CHX : chlorhexidine

NGUYEN (Pierre) – Les polymères utilisés dans les composites dentaires : concept, développement et prospectives. – 116 f. ; fig. ; tabl. ; 115 ref. ; 30 cm (Thèse : Chir. Dent. ; Nantes ; 2006)

RESUME

Depuis 1960, les composites dentaires à base de polymère ont été utilisés en odontologie conservatrice. Malgré un développement constant des activités de recherche sur ces matériaux, il n'existe pas encore des produits idéaux, parfaitement fiables et performants cliniquement.

Dans ce travail, nous présentons une revue détaillée des monomères et polymères utilisés dans les matériaux composites. Leurs propriétés physico-chimiques ont été également rapportées. Les problèmes spécifiques liés à leur utilisation sont ensuite exposés et commentés. Les nouveaux polymères, à l'état expérimental ou utilisés dans les composites récents sont également examinés et détaillés. Enfin, les tendances actuelles, en matière de recherche et de développement, au regard de brevets récemment déposés, sont décrites, analysées et commentées.

RUBRIQUE DE CLASSEMENT : Dentisterie conservatrice

MOTS CLES

Résine composite – Matériaux dentaires – Dentisterie conservatrice – Polymères

MESH

Composite resins - Dental materials – Dental restoration – Dentistry, operative – Polymers

MOTS CLES BIBLIODENT

Matériau de restauration, composite, polymérisation, propriétés matériaux

JURY

Président : Professeur Jean A.

Assesseur : Professeur Laboux O.

Assesseur : Docteur Marion D.

Directeur : Docteur Weiss P.

ADRESSE DE L'AUTEUR

21, rue le Corbusier – 44800 Saint-Herblain

Email : pierre_ng@yahoo.com