

N. Lalèque *
L. Giral *
C. Montginoul *
F. Schue **
J. Sledz **

Les matériaux composites utilisés en odontologie, de véritables œuvres d'art de chimistes

Introduction

Les matériaux composites utilisés en dentisterie ont fait leur apparition, voici une trentaine d'années, pour supplanter définitivement tous les produits de restauration antérieure comme les résines acryliques, et postérieure comme les amalgames de plomb et d'argent.

En effet, si l'on considère, par exemple, les résines acryliques, elles permettent d'obtenir une obturation esthétique, mais présentent un certain nombre d'inconvénients (retrait trop important lors de leur prise en masse, faible résistance à l'abrasion...). Le matériau composite doit alors pallier ces problèmes, et posséder les propriétés requises pour un matériau de restauration antérieure.

Les résines composites doivent pouvoir également remplacer les amalgames dont les propriétés mécaniques, excepté en faible épaisseur, en font le matériau de restauration postérieure le plus fréquemment employé à ce jour. Cependant, outre le manque d'esthétique que sa couleur implique, l'utilisation d'un amalgame n'en est pas moins délicate par le fait qu'il n'est pas une pâte et ne peut être introduit que dans des cavités assez larges, et non dans des zones étroites, profondes et irrégulières.

De plus, l'amalgame n'adhérant pas aux structures dentaires, la stabilité de l'obturation dépend uniquement de la forme de la cavité (parois planes, fond plat), dont la réalisation entraîne une destruction tissulaire plus importante que celle provoquée par la lésion. Cette mauvaise adhérence laisse le passage libre aux bactéries à l'interface entre la dent et l'obturation, et peut provoquer l'apparition de caries secondaires.

Le développement de la recherche dans le domaine des adhésifs, l'amélioration des propriétés mécaniques des composites et les controverses concernant les amalgames, notamment sur les pertes de mercure, ont suscité l'intérêt des praticiens pour l'utilisation des matériaux composites en restauration postérieure.

Ce n'est que vers 1980 que la profession dentaire a reconnu l'importance de ces composés, et que la vente des amalgames a baissé au profit des matériaux composites [1].

Le développement des composites en restauration dentaire est lié à leurs bonnes propriétés physiques (faible retrait après polymérisation) et mécanique [2] et, aussi, aux excellentes propriétés d'adhérence aux tissus de la dent. De plus, les résines composites, en dehors de leur rôle d'obturateur, scellent les fissures, couvrent les défauts de l'émail, lient les composants utilisés en orthodontie. De ce fait, les matériaux composites participent au développement non seulement de la dentisterie restauratrice,

mais également de l'orthodontie et de la dentisterie préventive. Cette diversité d'utilisation est à l'origine du grand développement que connaissent de ce fait les résines composites en odontologie [3].

Classification des composites utilisés en odontologie

Un matériau composite peut être défini comme la combinaison tridimensionnelle de deux types de substances chimiques différentes liées par un troisième assurant la synergie.

Correctement réalisé, cet assemblage possède des propriétés que chaque constituant ne peut atteindre seul. Il est donc constitué :

- D'une matrice polymère, essentiellement organique, appelée phase matricielle.
- D'une phase minérale ou organominérale dispersée, appelée renfort, dotée de propriétés mécaniques performantes.
- D'un agent de couplage ou encore agent d'ensimage, assurant la liaison renfort-matrice [4].

Bien que chaque phase ait une influence propre sur les propriétés du composite, la classification des matériaux composites utilisés en odontologie est cependant basée sur le type de renfort qu'ils comprennent. C'est en effet la nature des charges, leur forme, et leur taille, qui déterminent la structure du matériau et, dans une large mesure, le type de restauration réalisable.

Quatre groupes de composites peuvent être ainsi définis :

- Les composites traditionnels.
- Les composites microchargés homogènes et hétérogènes.
- Les composites hybrides.

Les composites traditionnels

Les composites sont constitués d'une matrice organique et de microcharges inorganiques ensimées. Ce sont les premiers composites qui ont été commercialisés et qui ont donné satisfaction dès leur apparition car ils s'avéraient posséder des propriétés mécaniques bien meilleures que celles des silicates et des résines non chargées utilisées auparavant [1]. De plus, leur aspect pâteux rendait la pratique plus aisée.

* Laboratoire de chimie organique structurale et ** Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier II, place Eugène-Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5.

Cependant, ces résines furent, à la longue, l'objet de critiques car elles présentent de nombreux inconvénients. Elles sont difficiles à polir à cause de la rugosité de la surface. Elles adhèrent mal à la structure dentaire, et ont une forme anatomique peu stable. Néanmoins, ces composites furent acceptés et ce, surtout, grâce à l'introduction d'une nouvelle technique de préparation des cavités appelée mordantage qui, par création de défauts à la surface de la dent, permet l'adhérence des composites à l'émail. Toutefois, si la technique du mordantage permet d'éliminer l'inconvénient majeur des composites traditionnels, elle ne supprime pas tous les autres défauts (instabilité de la forme, impossibilité d'obtenir des surfaces lisses du matériau fini et de travailler dans des cavités larges et anguleuses).

Le temps de travail, limité dans le passé par une prise en masse rapide du matériau composite, peut être actuellement allongé avec l'apparition de nouveaux systèmes photopolymérisables et l'utilisation des lampes UV.

Les premières charges introduites dans ce type de résine étaient constituées de fibres de verre E, de perles de chaux sodée, de phosphate de calcium synthétique, ou de verre borosilicaté, et étaient obtenues par broyage sous forme de grains de diamètre compris entre 1 et 50 microns [1].

Le quartz, intéressant pour son inertie chimique et pour son indice de réfraction proche de celui de la dent, a également longtemps été utilisé comme renfort des matériaux dentaires. Un des principaux inconvénients du quartz est son coefficient d'expansion thermique élevé. Son association avec une matrice organique conduit à un matériau de coefficient d'expansion thermique trop éloigné de celui de la dent. De plus, son absence d'opacité aux rayons X a entraîné, vers 1978, l'apparition d'autres types de renforts constitués de particules de verre, de 1 à 5 microns de diamètre en moyenne, contenant un élément opacifiant tel que le baryum ou le strontium, introduit sous forme d'oxyde ou de fluorure.

Aujourd'hui, la plupart des résines comprennent des particules de verre aluminoborosilicaté, contenant des oxydes de zinc, de lithium, de strontium ou de baryum assurant la radio-opacité nécessaire pour détecter les vides et les récurrences de caries. L'oxyde de baryum, pourtant fréquemment employé, présente certains inconvénients. Il est partiellement soluble dans l'eau, et peut entraîner de ce fait une perte d'inertie chimique de la charge et provoquer des effets néfastes liés à sa toxicité. Bien qu'une quantité seuil de baryum n'ait pas été déterminée, celui-ci est souvent remplacé par le strontium.

L'introduction de ces alcalino-terreux dans la composition du renfort est cause de difficultés du fait que l'ensimage de ces charges se fait mal. C'est pourquoi, les résines composites obtenues avec ce type de renfort minéral donnent des surfaces de restauration rugueuses car les macrocharges sont facilement arrachées. Ainsi, les résines traditionnelles, bien qu'étant dotées de propriétés physiques et cliniques intéressantes, ne peuvent être classées, à cause de leur mauvaise tenue esthétique parmi les résines de restauration antérieure.

Les composites microchargés

Les composites microchargés firent leur apparition en 1978, suite à la demande d'un nouveau type de résine composite présentant une meilleure résistance à l'abrasion, une bonne finition et une forme anatomique stable. Comparé aux charges traditionnelles, ce type de résine pose moins de problèmes de coloration [1] et présente une surface homogène.

Ces microcharges sont des particules submicroniques ayant en moyenne 40 nm de diamètre et dotées de propriétés telles qu'elles permettent de les utiliser seules ou avec un autre type de renfort.

Ainsi, suivant le type de charges disponibles, on trouve les résines microchargées homogènes et les résines microchargées hétérogènes.

1. Les composites microchargés homogènes [1]

Les résines microchargées homogènes sont constituées de la matrice et d'un renfort formé de particules submicroniques de silice colloïdale. Une fois polymérisées, ces résines donnent une restauration homogène et une surface polie, même après usure. Cependant, du fait de leur taille, leur effet épaississant lorsqu'on ajoute la matrice, limite la quantité maximale de silice à 10 % en poids, ce qui affaiblit considérablement la résistance du matériau. C'est pourquoi, on a mis au point d'autres techniques qui permettent d'augmenter la quantité de charges dans les résines microchargées.

2. Les composites microchargés hétérogènes [1]

Ces résines comprennent une matrice organique renforcée de microcharges ensimées, et de complexes élaborés à partir de microcharges. On différencie trois types de résines, selon les complexes qu'elles renferment :

– Les composites microchargés hétérogènes renfermant des complexes de prépolymères en éclats

Ce type de résine est le plus souvent rencontré parmi les composites microchargés. Il correspond à un matériau doté de bonnes propriétés esthétiques, de résistance à l'abrasion, et de compression. Les complexes sont préparés à partir d'une résine organique diluée dans un solvant adéquat et renforcée par des particules de silice colloïdale ensimées. Après élimination du solvant par évaporation, l'ensemble est prépolymérisé, puis broyé, jusqu'à l'obtention de particules en éclats de complexes de prépolymères ayant des dimensions comprises entre 1 à 50 μm . Celles-ci, ajoutées à la matrice organique renforcée par des particules de silice colloïdale, forment le composite final. Polymérisé, il se trouve sous la forme d'un réseau réticulé semé de blocs de prépolymères. Ces matériaux présentent néanmoins un inconvénient par le fait que la liaison interfaciale entre les blocs et la matrice organique est faible. De tels blocs peuvent être arrachés facilement à la surface de la restauration. On montre que la résistance à l'abrasion est fonction du traitement de la prépolymérisation.

– Les composites microchargés hétérogènes renfermant des complexes sphériques de prépolymères

Ces résines, très peu rencontrées, sont formées d'une matrice organique renforcée par des particules submicroniques de silice colloïdale ensimée à laquelle on a ajouté des particules sphériques organominérales de complexes de prépolymères, ayant des diamètres compris entre 1 et 50 μm et obtenues à partir des mêmes composés que ceux qui ont servi à donner les complexes de prépolymères en éclats. Les complexes utilisés, ont une distribution de taille très précise, de façon à ce que les vides entre les particules soient comblés de manière à augmenter la quantité de renfort dans le matériau et de réduire le retrait induit par la polymérisation de la matrice.

– Les composites microchargés renfermant des complexes sous forme d'agglomérats minéraux

Ces composites renferment une matrice organique renforcée par des particules submicroniques de silice ensimée et d'agglomérats de silice, dont la taille comprise entre 1 et 25 μm permet d'élever le pourcentage de charges jusqu'à 50 % dans la résine.

Les résines microchargées renfermant ce type de complexe donnent d'excellentes finitions et de bonnes propriétés de surface.

Les résines microchargées hétérogènes ont été conçues pour améliorer les propriétés de surface des restaurations. Cependant, dans le cas des résines renfermant des complexes organominéraux prépolymérisés, la quantité de polymère est trop élevée pour éviter une absorption d'eau, ce qui, à long terme, conduit à des composites dotés de mauvaises propriétés mécaniques. De

plus, dans de telles résines, on observe une faible adhésion entre les blocs de prépolymères et le reste de la matrice organique. Ceci est dû à la façon dont les complexes ont été préparés.

3. Les résines composites hybrides [1]

Ces composites, qui supplantent les composites traditionnels, comprennent un renfort minéral macrochargé ensimé et une matrice organique renforcée de microcharges ensimées. Ces dernières permettent de réduire les différences de propriétés entre la matrice et les particules de macrocharges. C'est ainsi, par exemple, que si on utilise comme microcharges de la silice pyrogénée ou colloïdale ensimée, on aura un composite hybride hydrophobe par le fait que ce type de microcharge empêchera l'absorption de l'eau par la matrice.

La surface des matériaux composites hybrides mis en bouche est de moins en moins rugueuse avec le temps par le fait que la taille des macrocharges diminue. Ceci a pour conséquence d'améliorer en surface, avec le temps, les propriétés du matériau comme la résistance à l'abrasion.

La distribution des charges au sein du matériau mixte permet de réduire le pourcentage de matrice, et agit ainsi en influant sur les propriétés physico-chimiques de l'obturbateur.

De ce fait, les résines composites hybrides présentent les caractéristiques à la fois d'une résine macrochargée et d'une résine microchargée homogène : elles ont de bonnes propriétés esthétiques, à cause de la présence de microparticules, et de bonnes propriétés mécaniques grâce à la présence de macroparticules de tailles adéquates.

De telles résines ne sont tout de même pas idéales. En fait, il n'existe pas encore sur le marché de résine de restauration postérieure idéale. Le type de renfort utilisé, de par la nature et la taille des grains, est responsable des propriétés physico-chimiques des obturbateurs. Les propriétés mécaniques des matériaux composites, quant à elles, dépendent essentiellement de la force de la liaison qui existe entre le renfort et la phase matricielle. Cette liaison, dans la plupart des cas, est assurée par un silane que l'on introduit par une opération appelée ensimage.

L'ensimage, étape importante pour l'élaboration des composites

De la force de la liaison renfort-matrice découle la qualité du matériau. En effet, elle peut empêcher la propagation des fissures au sein du composite dont la résistance et la longévité dépendent de la solidité du lien. La méthode utilisée pour réaliser ce pontage est propre à chaque fabricant.

Pour créer la liaison entre la phase matricielle et les charges, on fait subir à ces dernières un traitement mécanique, et/ou un traitement chimique.

Traitement mécanique du renfort

Ce que nous appelons ici traitement mécanique du renfort regroupe plusieurs techniques permettant l'adhésion de la matrice aux charges, sans l'intervention d'un composé jouant le rôle d'agent de couplage. Aujourd'hui, la plupart des résines comprennent un renfort ensimé, c'est-à-dire traité chimiquement. Cependant, les charges sont parfois soumises, avant de subir un ensimage, à des traitements mécaniques qui peuvent se faire de plusieurs manières [5 - 6].

Ainsi, pour améliorer l'adhésion de la matrice organique au renfort, celle-ci se faisant lors de la polymérisation de la phase matricielle, on peut modeler la surface des charges et les rendre poreuses pour faciliter l'inclusion de la matrice dans les pores [6]. De telles charges peuvent subir un ensimage, d'autant plus efficace que leur surface est plus grande que celle obtenue avec des particules normales.

Pour augmenter l'adhérence, on peut également mettre les charges ensimées ou pas au contact de la matrice par pression [6] ou par mouillage (5).

Cependant, la liaison renfort-matrice obtenue avec des charges ainsi traitées, n'est pas la plus utilisée. On préfère réaliser une liaison grâce à un agent de pontage. Ce dernier permet d'homogénéiser les contraintes dans le matériau, et d'éviter la propagation des fissures, dont la localisation se situe le plus souvent à l'interface renfort-matrice.

Traitement chimique du renfort

La création de liaisons chimiques à l'interface renfort-matrice, se fait par le biais d'un agent de couplage déposé à la surface des charges. Cet agent de pontage est une molécule bifonctionnelle, liée par ses deux extrémités au renfort et à la matrice.

Le premier agent de couplage utilisé en dentisterie fut le complexe chlorure chromique-méthacrylate qui, par hydrolyse, se lie à la surface du verre, comme indiqué sur la figure 1 [3]. L'autre extrémité active peut ensuite être reliée à la matrice par ouverture de la double liaison.

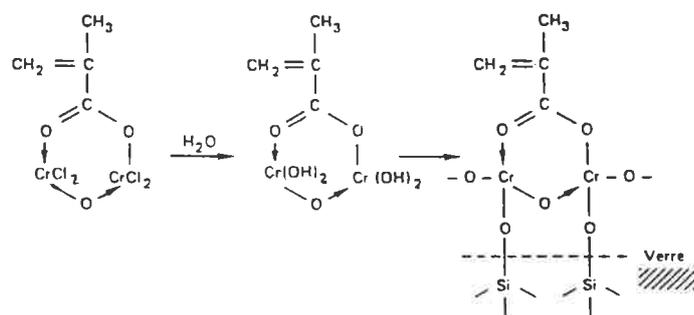


FIGURE 1. - Hydrolyse et adhésion du complexe chlorure chromique - méthacrylate à la surface du verre.

Aujourd'hui, les liants sont des composés moins toxiques et font partie de la famille des silanes (tableau I) [3].

TABLEAU I. - Différents types de silanes utilisés comme liants.

Formule	Nom	Nom commercial
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-$ $(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	N(β-aminoéthyl) (γ-aminopropyl) triméthoxysilane	Z 6020 OC A 1120 UC
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CO}-$ $(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	méthacryloxypropyl triméthoxysilane	Z 6030 OC
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ (\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	γ-glycidoxypropyl triméthoxysilane	Z 6040
$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	γ-chloropropyl triméthoxysilane vinyltriméthoxysilane	Z 6076 A 171
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	γ-aminopropyltriméthoxysilane	A 1100

remplacé par des ions hydroniums de l'eau. Le milieu s'enrichit alors en ions hydroxydes [9].

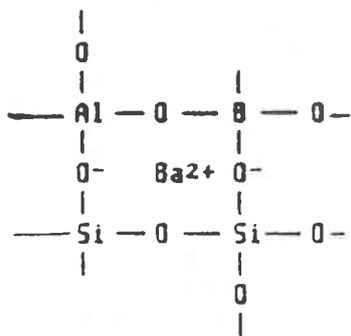
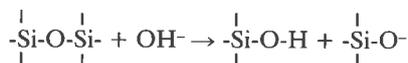
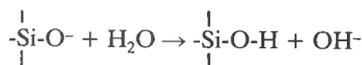


FIGURE 4. - Structure probable d'un verre aluminoborosilicaté renfermant du baryum.

Il en est de même avec le sodium se trouvant dans le verre. En effet, on a montré que des résines composites, ayant comme renfort un verre renfermant du sodium, polymérisées et mises dans de l'eau donnent à cette eau un pH qui augmente en fonction du temps [9]. Un tel échange induit alors des fractures au niveau des charges qui font apparaître de nouvelles surfaces altérables. Ceci conduit à d'autres cassures et enrichit encore le milieu en ions hydroxydes. Lorsque le pH a atteint une certaine valeur, ces ions vont casser les liaisons Si-O-Si formées lors de l'enrobage des charges, et donc les liaisons entre l'agent de couplage et les charges.



L'action de l'eau sur les espèces formées conduit à la formation d'autres ions hydroxydes, selon une réaction autocatalytique :



Toutes ces réactions conduisent à des variations de concentrations des espèces présentes dans le milieu et donc de pression osmotique. Il est, de ce fait, possible par mesure de la pression osmotique de mettre en évidence une telle dégradation des liaisons formées lors de l'ensimage et des liaisons au sein du renfort lui-même [9].

Comme on vient de le voir, l'ensimage du renfort apparaît comme une étape déterminante dans l'élaboration d'un composite. Quel que soit le type de liaison renfort-matrice, cette liaison doit permettre l'adhésion entre les charges et la matrice, assurer une protection du renfort contre l'action corrosive de l'eau et répartir les contraintes dans le matériau dont dépendent les propriétés mécaniques. Celles-ci sont non seulement étroitement liées à la composition chimique et à la taille des charges, mais également à la matrice organique.

La matrice organique [1]

La matrice organique des résines composites est principalement constituée de monomères de type acrylique, qui polymérisent par voie chimique ou photochimique. Cette matrice renferme :

- un ou plusieurs monomères de masses moléculaires élevées, qui constitue(nt) le composé de base et qui assure(nt) la rigidité du matériau,
- un ou plusieurs monomères de plus faibles masses moléculaires, qui agisse(nt) en tant que diluant du composé principal.

La polymérisation est assurée par des amorceurs activés par des accélérateurs. On inclut, également dans la matrice, des inhibiteurs de polymérisation permettant un bon stockage du compo-

site avant polymérisation. On les trouve essentiellement dans les composites dont la polymérisation doit être amorcée par voie chimique, car ils permettent au praticien de travailler et de modeler le composite avant que la polymérisation ne se fasse, en retardant l'amorçage.

La matrice est également constituée d'autres additifs, tels que des colorants qui permettent d'obtenir des matériaux de différents coloris, et, dans le cas des résines composites amorcées par voie chimique, des stabilisants absorbant la lumière ultraviolette.

Les monomères de masses moléculaires élevées

La plupart de ces monomères sont des esters diméthacryliques, dérivés du bisphénol A, et qui réticulent en un réseau tridimensionnel lors de la polymérisation.

Dans la majorité des cas, les résines organiques comprennent le bisGMA qui a été synthétisé en 1956 par R.L. Bowen (d'où le nom de résine de Bowen donné au bisGMA) par action du bisphénol A sur le méthacrylate de glycidyle (figure 5) [10]. Ce monomère d'une certaine rigidité, due aux groupements phényles, et visqueux à cause de la présence des groupements hydroxy générateurs de liaisons hydrogène, présente de ce fait, un faible retrait lors de la polymérisation.

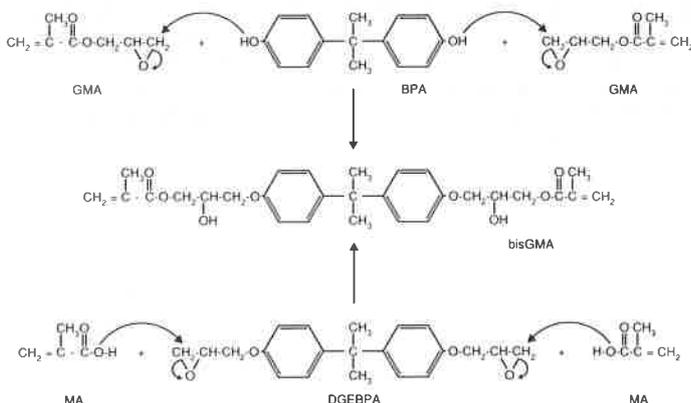


FIGURE 5. - Synthèse du bisGMA.

La synthèse du bisGMA peut être réalisée à partir d'autres constituants tels que l'acide méthacrylique et le diglycidyléther de bisphénol A (DGEbPA) (figure 5).

Toutefois, quelle que soit la méthode utilisée pour synthétiser le bisGMA, ce dernier est obtenu sous trois formes isomériques différentes (figure 6) qui s'expliquent par le mode d'attaque, lors de la synthèse, des carbones de l'époxyde.

C'est pourquoi, on retrouve dans les résines dentaires ces trois isomères du bisGMA.

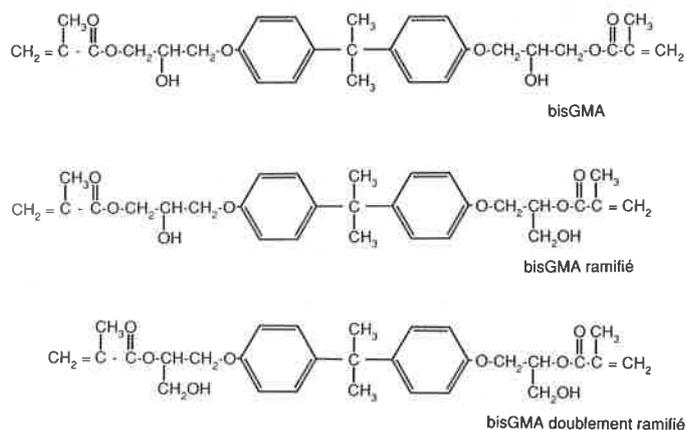


FIGURE 6. - Isomères du bisGMA.

D'autres monomères diméthacryliques sont utilisés dans certaines résines dentaires. Ceux que l'on rencontre le plus souvent sont l'UEDMA et le TUDMA, dont les structures sont représentées sur la figure 7. Leur rôle dans la matrice est le même que celui du bisGMA. En effet, leurs structures présentent une certaine ressemblance et sont caractérisées par des groupements NH pouvant induire des liaisons hydrogène.

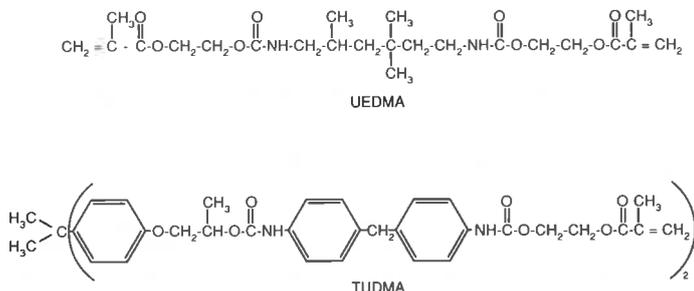


FIGURE 7. - Structure de l'UEDMA et du TUDMA introduits dans les composites utilisés en odontologie.

On trouve également, dans certaines résines, des monomères très réactifs tels que celui qui est obtenu par action de l'hexaméthylène diisocyanate sur le bisGMA (figure 8) et qui est introduit dans les résines NF(Nuvafil) et FuF(Fulfil). L'absence presque totale de groupements OH dans un tel monomère rend le composé moins visqueux et moins hydrophile que les monomères cités précédemment.

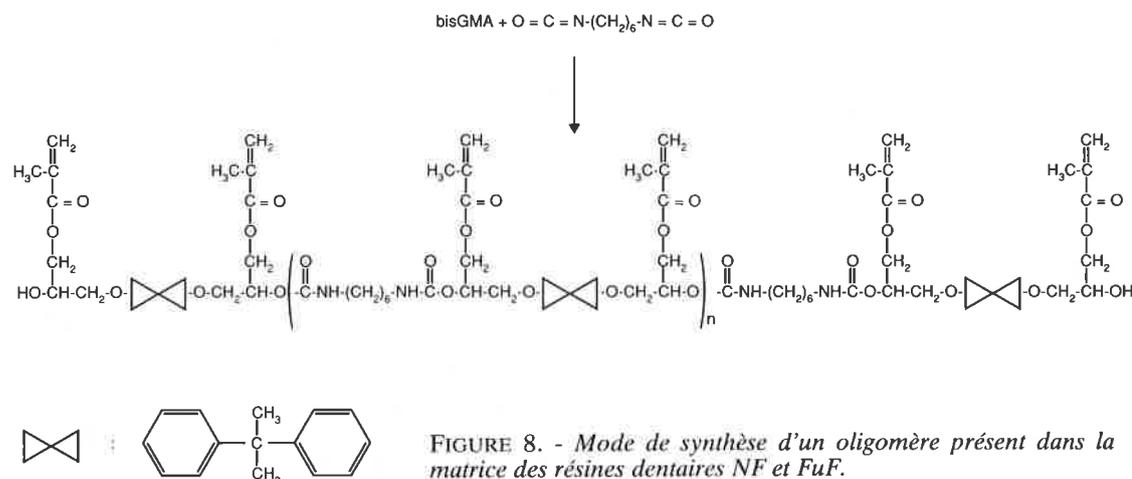


FIGURE 8. - Mode de synthèse d'un oligomère présent dans la matrice des résines dentaires NF et FuF.

Ainsi, comme nous venons de le voir, on trouve dans la matrice organique des monomères variés de haut poids moléculaire, le bisGMA étant celui que l'on introduit le plus souvent. Toutefois, à cause de leur viscosité élevée, il est nécessaire d'ajouter des monomères de masses moléculaires plus faibles.

Les monomères de plus faibles masses moléculaires

Les monomères de plus faibles masses moléculaires sont des monomères de type acrylique, dépourvus de groupement OH. Étant dotés d'une viscosité plus faible, ils permettent d'ajuster celle de la matrice. Ces diluants jouent le rôle de solvant en favorisant la réticulation.

Parmi ces monomères, on rencontre le bis-MA, le bis-EMA, le bis-PMA, dont les structures sont représentées sur la figure 9.

Dans la majorité des cas, on trouve également dans les matrices organiques des monomères tels que l'EGDMA, le DEGDMAM,

le TEGDMA, le TEGMA (figure 9) et le méthacrylate de méthyle.

Ces diluants jouent un rôle particulier dans la matrice. C'est ainsi que la quantité d'eau absorbée par la phase matricielle dépend de la nature du diluant introduit dans la matrice [11]. De même, de la nature du monomère de faible masse moléculaire dépend le pourcentage d'insaturation résiduelle, la morphologie de la résine polymérisée, l'importance du retrait lors de la polymérisation. Ce dernier est moins affecté si on utilise peu de monomère [11].

Pour éviter le retrait, on peut introduire dans la matrice un diluant hydrophile qui, en absorbant facilement l'eau, compense le retrait lors de la polymérisation.

L'importance du retrait étant liée à la nature du diluant, on a été amené à utiliser d'autres types de monomères, comme le PFUMA (figure 10) qui présente de bonnes propriétés mécaniques dues aux groupements uréthanes, ainsi que les propriétés hydrophobes des polymères fluorocarbonés.

Toujours dans le but de diminuer, voire l'éliminer le retrait, on a également utilisé des monomères de type spirocarbonate [13], dont la particularité est d'augmenter de volume lors de leur polymérisation. En effet, ces monomères polymérisent en donnant 96 % de polycarbonate et 4 % de spirocarbonate (figure 11), et s'expansent de 3,4 % en volume. Associés aux monomères habituels des résines dentaires, c'est-à-dire le bisGMA et le TEGDMA, ils conduisent, une fois polymérisés, à un retrait peu élevé. Le spirocarbonate B est intéressant car il peut remplacer à part entière le TEGDMA [13].

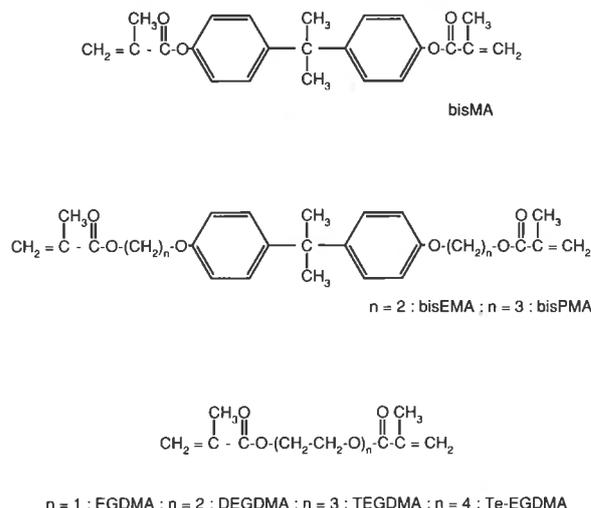


FIGURE 9. - Structures de quelques monomères de faibles masses moléculaires présents dans la matrice organique.

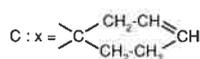
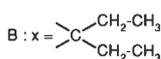
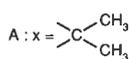
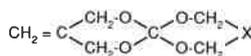
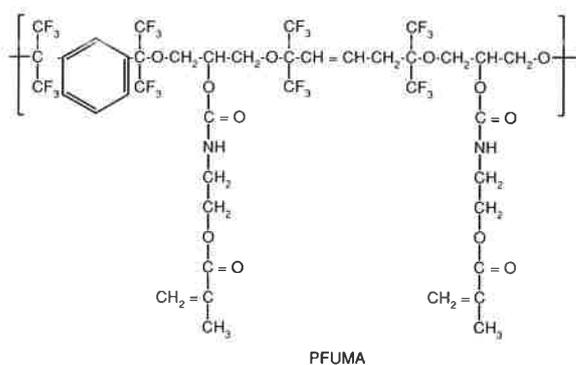


FIGURE 10. - Structure du PFUMA et des spirocarbonates.

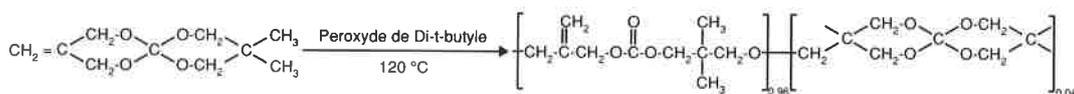


FIGURE 11. - Exemple de polymérisation d'un spirocarbonate.

Ainsi, comme le montre le *tableau II*, à titre d'exemple, les matrices organiques des résines composites sont un mélange de plusieurs types de monomères [14], dont les propriétés sont telles qu'elles doivent permettre d'obtenir la saturation d'un maximum de leurs sites réactifs, et une réticulation optimale. Cette dernière s'opère par ouverture des doubles liaisons, au moyen d'amorceurs.

TABLEAU II. - Principaux constituants (en % en poids) de la matrice organique de certains composites [13].

Composite	EGDMA	TEGDMA	bisGMA	UEDMA
P10 A		49	33	
B		47	27	
P30		48	28	
OC		55		
PR catalyseur	34		65	
base	35		64	
ELP		33	66	
FuF		49		
PF		47		
HM			70	22
IM catalyseur				87
base				86
SL		45	24	

Les amorceurs et les accélérateurs de la polymérisation

Dans le cas des résines dentaires, l'ouverture des liaisons vinyliques des monomères se fait par l'intermédiaire de radicaux générés à partir de molécules présentes dans la matrice, les amor-

ceurs, qui peuvent donner des radicaux lorsqu'ils sont soumis à l'action d'un rayonnement ou d'un réactif.

La polymérisation peut ainsi être amorcée par voie photochimique ou par voie chimique. Pour cela, on distingue deux types d'amorceurs : les amorceurs de la chimiopolymérisation et les photoamorceurs. Nous verrons que ces amorceurs sont, dans la plupart des cas, associés à un accélérateur de la polymérisation.

1. Les amorceurs et les accélérateurs de la polymérisation amorcée par voie chimique

D'une façon générale, l'amorçage chimique repose sur l'instabilité de composés, sur leur facilité à générer des radicaux libres et sur leur affinité avec les centres actifs des monomères. Ces composés sont souvent des peroxydes, qui donnent facilement des espèces radicalaires par élévation de température.

Pour l'amorçage thermique, on utilise souvent les peroxydes de benzoyle et d'acétyle.

Dans le cas des résines dentaires, l'amorçage étant réalisé à température ambiante, on associe à l'amorceur, qui est le plus souvent le peroxyde de benzoyle ou l'un de ses dérivés, un accélérateur - une amine tertiaire -, qui permet à la molécule de peroxyde de donner des espèces radicalaires.

La quantité d'amorceur intervient sur la stabilité de la couleur du matériau dentaire. C'est ainsi que l'on a montré [15], en étudiant par colorimétrie le changement de coloris de résines contenant un pourcentage bien défini d'un des deux types d'accélérateur, la DEPT ou la DEBA (*figure 12*), conservées pendant un mois à 60 °C, que la couleur s'atténuait pour une quantité croissante de peroxyde.

Une très grande variété d'accélérateurs a été proposée pour les résines chimiopolymérisables. Des amines aromatiques d'assez fortes masses molaires, comme la DMPT et la DMA (*figure 12*), sont utilisées de manière à diminuer leur solubilité, à éviter leur diffusion dans les tissus dentaires, et à éliminer les problèmes de toxicité par irritation de la pulpe.

La recherche de composés moins toxiques a amené les chercheurs à synthétiser de nouveaux accélérateurs biocompatibles tels que les composés de structure $R_2NC_6H_5(CH_2)_nCOOR$ [16], ou encore les accélérateurs DEPT, DEBA, et DE-3,4-MA (*figure 12*), ces trois dernières amines ayant une couleur plus stable au cours du temps.

Étant donné que les accélérateurs amorcent la polymérisation lorsqu'ils entrent en contact avec les amorceurs, les fabricants de résines chimiopolymérisables réalisent deux types de pâte, l'une contenant l'amorceur, l'autre l'accélérateur, et dont le mélange est assuré par le praticien avant utilisation.

L'inconvénient de ce type de conditionnement est l'inhomogénéité de la résine malaxée manuellement, qui peut conduire à un matériau irrégulièrement polymérisé, et à l'inclusion de bulles d'air dans la résine susceptibles de rendre le composite fragile une fois polymérisé. La chimiopolymérisation, amorcée dès que le mélange des deux pâtes est réalisé, limite le temps de travail en bouche du praticien, temps qui n'est pas toujours suffisant pour la restauration de cavités anguleuses.

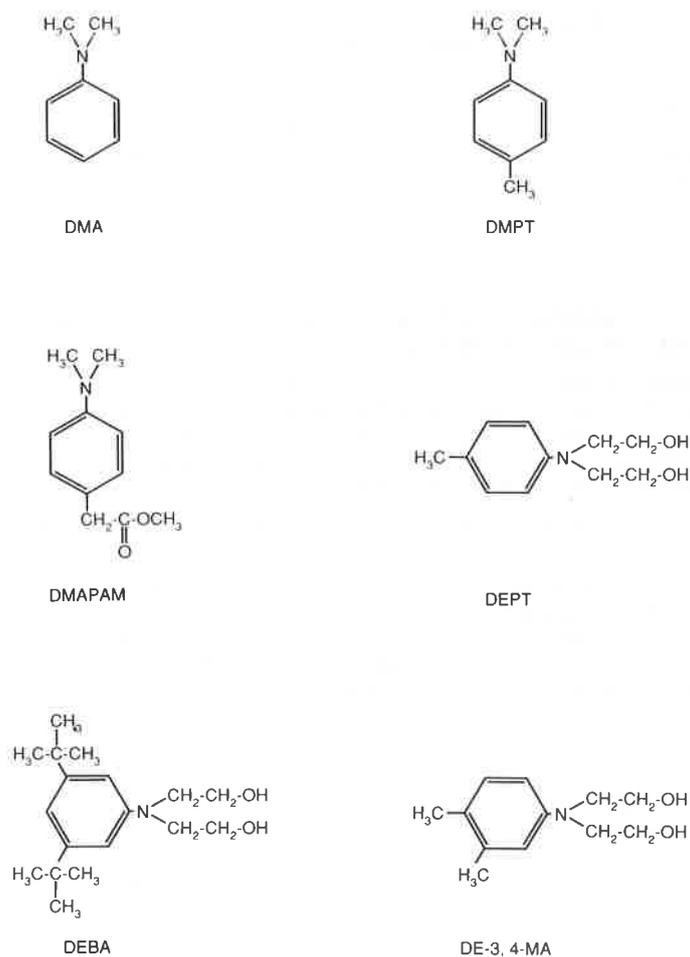


FIGURE 12. - Structure d'accélérateurs :
N,N'-diméthyl-*p*-toluidine (DMPT).
N,N'-diméthylaniline (DMA).
 4-*N,N'*-diméthylaminophénylacétate de méthyle (DMAPAM).
N,N'-dihydroxyéthyl-*p*-toluidine (DEPT).
N,N'-dihydroxyéthyl-3,5-ditertiobutylaniline (DEBA).
N,N'-dihydroxyéthyl-3,4-diméthylaniline (DE-3,4-MA).

C'est pourquoi, les résines dentaires photopolymérisables firent leur apparition et ont actuellement du succès. En effet, elles évitent la préparation de la résine avant polymérisation, celle-ci s'effectuant au moyen de photoamorces associés ou non à des accélérateurs.

2. Les amorces et accélérateurs de la photopolymérisation

De nombreux composites dentaires sont aujourd'hui polymérisés par des radiations UV ou visibles. Pour cela, on trouve dans les formulations deux catégories de photoamorces, ceux qui absorbent dans l'UV et ceux qui absorbent dans le visible.

Les photoamorces sensibles dans le domaine UV, ont été les premiers photoamorces utilisés en dentisterie. Les plus efficaces d'entre eux sont des dérivés de l'acétophénone, de la benzophénone et de la benzoïne dont les structures sont représentées sur la figure 13. Ces amorces absorbent l'énergie photonique, passent alors de l'état fondamental à l'état singulet excité, puis à l'état triplet excité, à partir duquel ils se scindent en radicaux par clivage de la molécule. C'est le cas de l'éther méthylique de la benzoïne qui, par absorption de photons UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$), génère des radicaux, comme l'indique la figure 14.

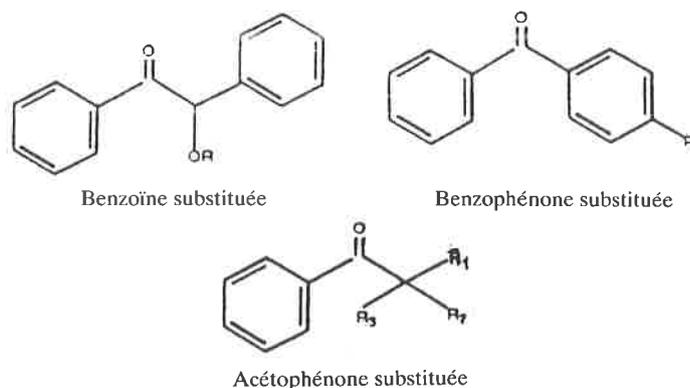


FIGURE 13. - Structures de benzoïnes, de benzophénone, et d'acétophénone substituées, utilisées comme amorces UV.

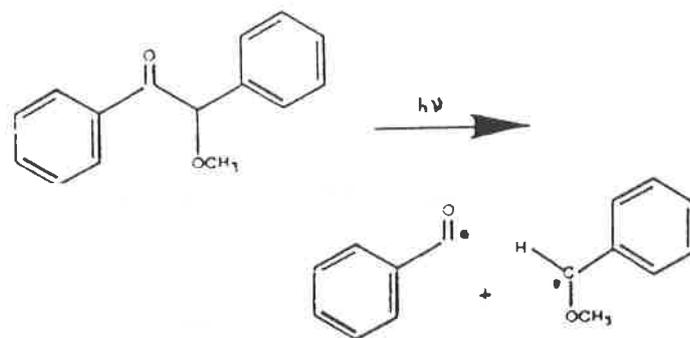
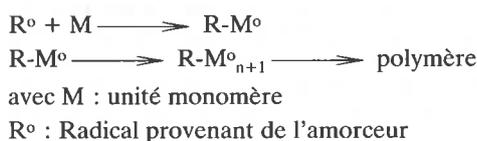


FIGURE 14. - Dégradation de l'éther méthylique de benzoïne sous irradiation UV.

Ces radicaux formés amorcent alors la polymérisation, selon le mécanisme suivant :



La photopolymérisation se fait de plus en plus au moyen de sources lumineuses, émettant dans le domaine du visible. Dans ce cas, le système d'amorçage est plus complexe. La matrice contient une dicéto comme amorceur, la camphoquinone (figure 15), que l'on associe à un accélérateur de polymérisation. La camphoquinone est utilisée dans la plupart des résines photopolymérisables [17]. D'une résine à l'autre, seule sa quantité diffère. Celle-ci reste faible à cause de la coloration qu'elle engendre. Toutefois, une trop faible quantité d'amorceur est insuffisante pour obtenir une polymérisation correcte. L'accélérateur utilisé dans le visible est le plus souvent le méthacrylate de *N,N'*-diméthylaminoéthyle (figure 16), et parfois la *N,N'*-diméthyl-*p*-toluidine.

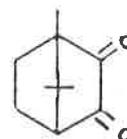


FIGURE 15. - Structure de la camphoquinone.

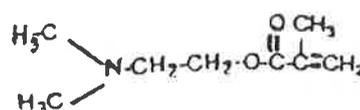


FIGURE 16. - Structure du méthacrylate de *N,N'*-diméthylaminoéthyle.

L'action de l'accélérateur sur l'amorceur à l'état triplet conduit à la formation d'un exciplexe, à partir duquel on obtient des radicaux responsables de l'amorçage.

Ainsi, comme nous venons de le voir, la photopolymérisation des résines dentaires par UV ne nécessite pas l'utilisation d'accélérateurs. Ceux-ci sont, en revanche, nécessaires lorsqu'on polymérise dans le visible.

3. Les inhibiteurs de polymérisation

En dehors des amorceurs et accélérateurs, on inclut, dans les matériaux composites utilisés en odontologie, des inhibiteurs de polymérisation qui ont pour but de stopper une polymérisation éventuelle des monomères pendant le stockage de la résine.

Pendant la période d'inhibition, une partie des radicaux est consommée par l'inhibiteur, formant d'autres radicaux stables ou conduisant à des espèces non radicalaires. La polymérisation est alors bloquée pendant le "temps de travail" de l'inhibiteur. Après cette période, la polymérisation se déroule normalement.

On distingue différents types d'inhibiteurs :

- Les quinones telles que l'hydroquinone (en présence d'oxygène), et la benzoquinone.

- Les dérivés du phénol (figure 17), qui sont des antioxydants et agissent sur des radicaux selon le mécanisme indiqué sur la figure 18 [3].

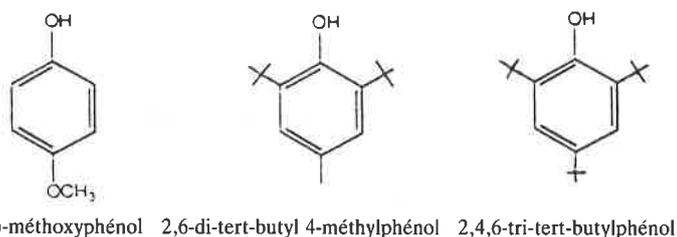


FIGURE 17. - Structure d'inhibiteurs utilisés dans les résines dentaires.

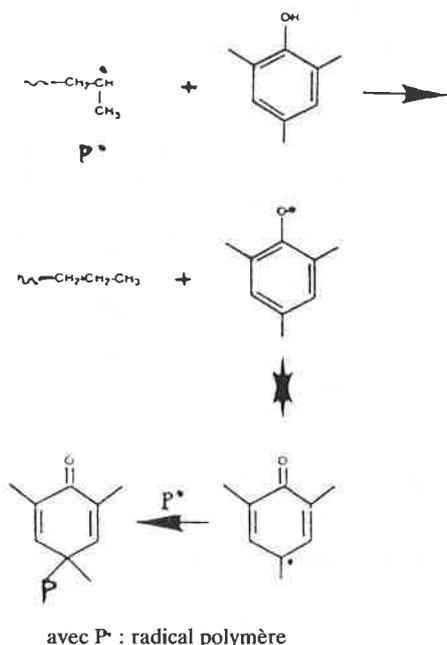


FIGURE 18. - Mécanisme d'inhibition d'un dérivé du phénol.

Ces inhibiteurs ont un rôle important puisqu'ils permettent de stabiliser la résine pendant son stockage.

4. Les additifs

Outre les constituants cités précédemment, la matrice organique contient des additifs indécélables par les techniques conventionnelles d'analyse, et qui présentent une certaine importance.

Parmi ces additifs, on trouve, essentiellement, dans les résines chimiopolymérisables, les stabilisants UV, tels que la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone, la (2-hydroxy-5-méthyl phényl) benzotriazole, et le salicylate de phényle, dont les structures sont représentées sur la figure 19.

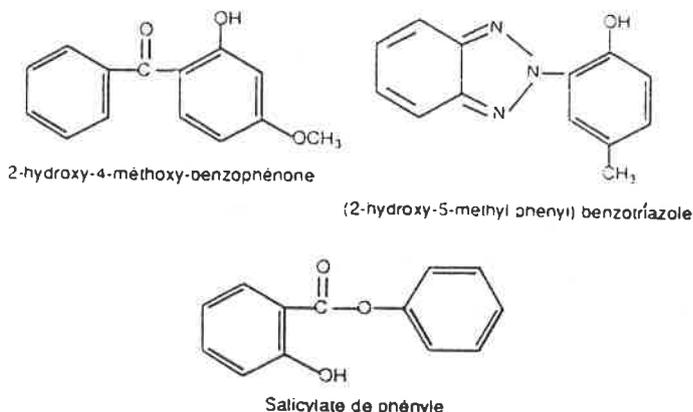


FIGURE 19. - Structure des stabilisants UV rencontrés dans les composites dentaires chimiopolymérisables.

On rencontre également des pigments, qui permettent au praticien d'adapter les résines à la couleur de la dentition du patient.

Ainsi, la matrice organique renferme de nombreux constituants dont dépendent les caractéristiques physiques du matériau. La phase matricielle est à l'origine du retrait qui intervient lors de la polymérisation des monomères et de l'absorption d'eau. Elle est également à l'origine de la valeur élevée du coefficient d'expansion thermique linéaire. C'est pourquoi, il vaut mieux mettre une quantité assez faible de matrice dans le composite pour obtenir un meilleur comportement du matériau en bouche. En général, les pourcentages de matrice dans les différents composites commerciaux sont compris entre 23 et 40 % en volume, mais ils sont parfois supérieurs à 40 % et varient d'un composite à l'autre.

Ainsi, on peut dire que les propriétés des composites dentaires sont liées à la nature chimique de la résine organique, mais aussi à son mode de polymérisation.

La polymérisation

Le taux de polymérisation est le facteur déterminant des propriétés des matériaux. Dans ce qui suit, nous allons montrer qu'il est lié au mode de polymérisation du composite qui peut être une polymérisation faisant intervenir un amorceur chimique associé à un accélérateur, ou une photopolymérisation.

La chimiopolymérisation

L'étude de la polymérisation du méthacrylate de méthyle [1] a permis de différencier plusieurs stades de la réaction (figure 20).

Après une période d'inhibition A, on observe une augmentation du taux de polymérisation B jusqu'à une valeur de 20 %. Celle-ci varie suivant la température de la réaction. Les radicaux polymères perdent alors de leur mobilité et leur diffusion est ralentie. Par conséquent, pendant la période C, la vitesse de polymérisation est contrôlée par la vitesse de diffusion des molécules de monomères. On observe alors une autoaccélération de la polymérisation : c'est l'effet de gel, ou effet Trommsdorff.

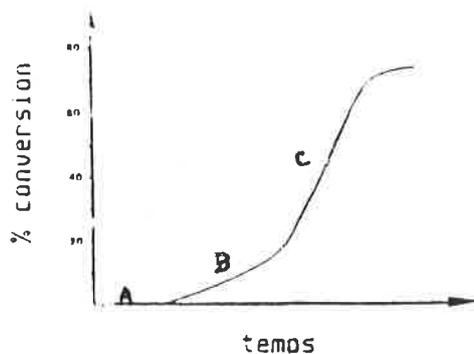


FIGURE 20. - Polymérisation en masse du MMA.

Dans le cas des esters diméthacryliques utilisés en dentisterie (EGDMA, TEGDMA), l'effet de gel se produit à de plus faibles degrés de conversion. De plus, ces monomères étant difonctionnels peuvent, de ce fait, donner naissance à des produits insolubles, emprisonnant des groupements méthacrylates n'ayant pas réagi (figure 21).

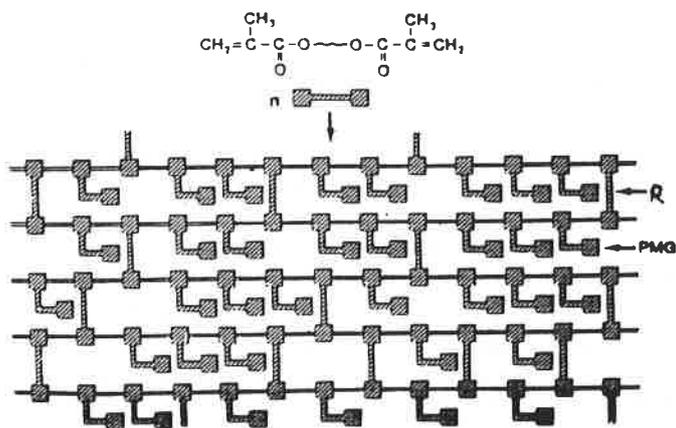


FIGURE 21. - Représentation simplifiée de la structure tridimensionnelle des copolymères obtenus par polymérisation d'esters diméthacryliques [1].
PMG : groupements méthacryliques pendants.
R : réticulation.

La connaissance du degré de conversion de résines dentaires par spectroscopie infrarouge par réflexion interne multiple (MIR) a permis de comparer les différents composites chimopolymérisables commerciaux et de connaître les facteurs qui agissent sur la polymérisation.

Ainsi, l'étude des résines DS (Delton), AB (adaptic bonding agent), (AG (adaptic glaze), et AD (adaptic composite) [1], a montré que la valeur du taux de conversion dépendait du pourcentage de bisGMA et de TEGDMA. Ainsi, comme le montre la figure 22, on constate que, si de telles résines renferment des quantités élevées de TEGDMA et faibles de bisGMA, on obtient un taux de conversion important.

Par contre, si l'on remplace le monomère difonctionnel TEGDMA par le monomère trifonctionnel TMPTA (figure 23), le taux de conversion diminue [18].

Par ailleurs, on a étudié l'influence de la nature et de la quantité des autres constituants présents dans la matrice [18] sur le taux de conversion des monomères. Ainsi, on a montré que le taux de conversion diminuait avec une quantité croissante d'amorceur et qu'une corrélation existait entre le nombre de doubles liaisons n'ayant pas réagi après polymérisation et la dureté du composite.

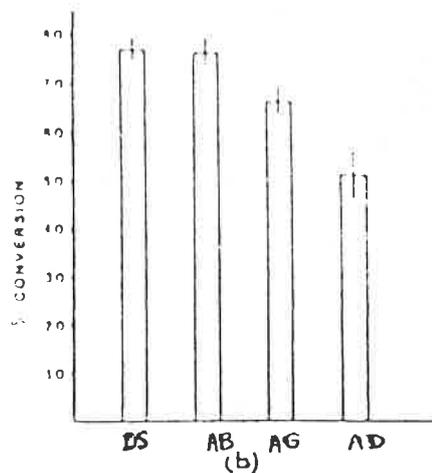
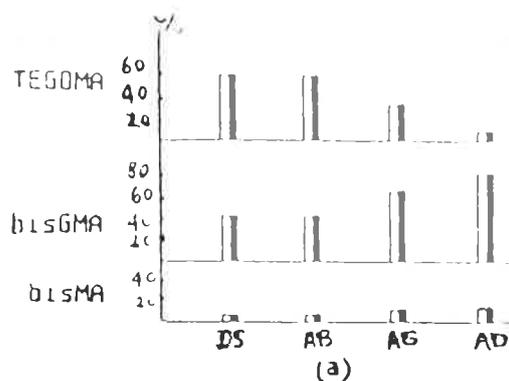


FIGURE 22. - Influence de la quantité de monomères sur le taux de conversion des résines DS, AB, AG et AD.

(a) Composition en monomères présents dans le composite (en pourcent en poids).
(b) Taux de conversion des résines.



FIGURE 23. - Structure du triméthylolpropane triacrylate (TMPTA).

Les propriétés mécaniques des composites chimopolymérisables dépendent non seulement du degré de conversion, mais aussi de la nature des monomères dans la matrice. On utilise en général des monomères diacryliques qui permettent d'obtenir, par réticulation, un réseau insoluble. Aussi, on appelle ces monomères diluants diacryliques, agents de réticulation. Ils ont la particularité de présenter peu d'insaturation après polymérisation. Dans le cas des résines chimiodurcissables, la polymérisation se réalise uniformément dans le matériau dont le degré de conversion ne dépend pas de la profondeur de la restauration. Le cas des composites photopolymérisables est différent.

La photopolymérisation

1. Conditions de la photopolymérisation

Les composites polymérisés par la lumière UV ou visible durcissent jusqu'à une certaine profondeur suivant la pénétration du faisceau lumineux dans le matériau, la nature et la quantité de photons émis et absorbés, le temps d'irradiation et, également, suivant la nature et la structure du composite [19].

C'est ainsi que l'on a constaté une augmentation de la quantité de résine polymérisée en profondeur par les UV, avec le temps d'irradiation, et une chute rapide de la dureté du matériau au-delà d'une certaine profondeur de résine pour un temps d'irra-

diation donné. C'est pourquoi les praticiens polymérisent les matériaux composites photopolymérisables par couches successives.

L'importance de la nature des photons émis est illustrée par la figure 24 sur laquelle on a reporté les taux de conversion des résines ELM, irradiée par les UV, et DF, irradiée par des radiations visibles, et qui comprennent les mêmes monomères. On peut alors constater que la résine DF polymérise sur une plus grande profondeur que le matériau ELM.

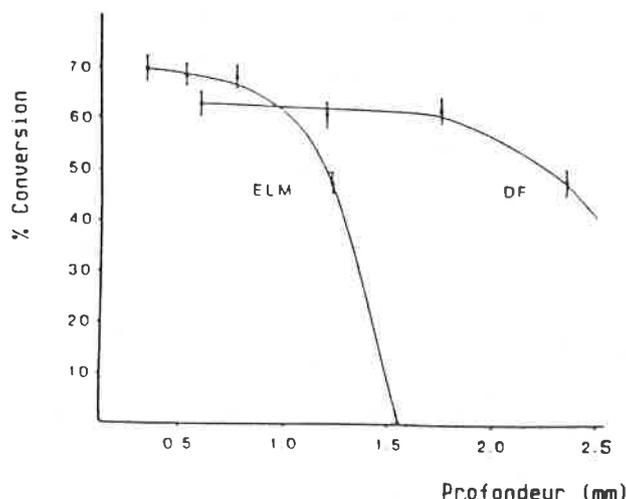


FIGURE 24. - Variation du taux de conversion en fonction de la profondeur des matériaux :
ELM irradié par la lumière UV.
DF irradié par la lumière visible.

Ainsi, si l'énergie du photon diminue, par contre sa diffusion dans le matériau augmente.

Par sa pratique aisée, la photopolymérisation présente un avantage notoire sur la chimie polymérisation. Elle nécessite cependant l'emploi de sources adaptées dont le spectre d'émission correspond au spectre d'absorption du photosensibilisateur utilisé. La diffusion des photons étant limitée à une certaine profondeur, le praticien doit travailler par couches successives, dont la faible adhésion entre elles peut affecter les propriétés mécaniques de la restauration. Pour éviter cette technique, il faudrait utiliser des sources de plus grande énergie.

2. Les sources lumineuses

Les sources lumineuses actuellement sur le marché sont essentiellement des lampes émettant entre 400 nm et 500 nm, entre le violet et le bleu-vert. Ces lampes à photopolymériser, pour la plupart d'entre elles, se trouvent associées au matériau composite de même marque et sont essentiellement des lampes à halogène qui émettent les photons grâce à un filament de tungstène chauffé à haute température. Leur particularité est d'avoir un spectre d'émission similaire au spectre d'absorption du photoamorceur que contient la résine. Toutefois, les allumages répétés de ces lampes entraînent la fonte du filament et réduisent la durée de vie des ampoules. De plus, ces lampes perdent de leur puissance au cours du temps. C'est pourquoi, il semblerait qu'une source d'énergie lumineuse cohérente et performante, le laser, de pic d'émission adapté au photoamorceur, puisse répondre aux exigences demandées.

La polymérisation par faisceau laser de monomères acryliques a déjà fait l'objet de plusieurs publications [20 - 21]. Dans le milieu dentaire, M. Werly et B. Touati, en 1985 [21], ont testé l'efficacité du laser. Leurs expérimentations ont été réalisées au moyen du laser argon, et sur des résines commercialisées par Kulzer. Ces praticiens ont constaté qu'une irradiation de deux minutes avec le laser permettait un durcissement de la résine jusqu'à 6 mm de profondeur.

Ainsi, le laser apparaît être, en dentisterie, une source lumineuse intéressante, mais il en est encore qu'à ses balbutiements.

Les défauts que présente le composite après polymérisation

Comme on vient de le voir, pour durcir en odontologie un matériau composite, on y introduit des monomères que l'on polymérise. Cette polymérisation ne permet toujours pas de répondre aux exigences demandées.

1. Le retrait

Quel que soit le type de polymérisation, on observe un phénomène de première importance puisqu'il est l'un des facteurs déterminants de la longévité de la restauration : le retrait. La rétraction à l'intérieur du composite se réalise au cours de la polymérisation. Elle est à l'origine de nombreuses contraintes internes, suivies de fissures marginales, de décollements au niveau de la jonction dent-matériau, et de fractures internes provoquant l'apparition de vides et de microfissures dans la phase organique.

L'existence d'un tel phénomène peut avoir un effet désastreux sur la tenue en bouche du matériau. En effet, la rétraction provoque la création d'un vide entre le matériau et la cavité dentaire qui est assez important pour permettre le passage des bactéries.

2. L'insaturation résiduelle

Lors de la polymérisation des monomères qui sont le plus souvent des diméthacrylates, on obtient un réseau réticulé insoluble. Toutefois, comme on l'a précédemment mentionné, il existe, après la polymérisation, un pourcentage non négligeable d'insaturation. L'insaturation résiduelle est alors due à la présence de molécules de monomères n'ayant pas réagi ou (et) de groupements méthacrylates "pendants". Le réseau obtenu est alors caractérisé par une distribution hétérogène de blocs fortement réticulés et d'autres moins réticulés. La présence de groupements insaturés "pendants" peut être due à l'oxygène qui diffuse en surface et inhibe alors la polymérisation, ou à des protons présents dans le milieu provenant du traitement préalable de la cavité dans laquelle on veut introduire le composite par une solution acide de manière à faire des reliefs pour que le matériau adhère convenablement. En effet, si la résine renferme un accélérateur, celui-ci peut être alors protoné et ne peut, de ce fait, agir au niveau de l'amorceur.

On a constaté que le degré d'insaturation des résines chimie polymérisables et photopolymérisables diminuait avec le temps : c'est l'effet de postpolymérisation. En effet, si l'on mesure la dureté du matériau polymérisé au cours du temps, on constate, qu'elle augmente pendant les 24 heures qui suivent la polymérisation [22].

Si la présence de doubles liaisons résiduelles dans le matériau polymérisé a un certain effet bénéfique par le fait qu'elle augmente la dureté du composite au cours du temps, elle est la cause de bien des inconvénients : elle empêche d'obtenir des duretés élevées, facilite l'abrasion du matériau, et est à l'origine des réactions d'oxydation des monomères, et donc d'un changement de couleur de la résine.

3. Stabilité de la couleur

Outre les monomères, les catalyseurs et les stabilisants vieillissent en donnant des composés colorés après oxydation photochimique par l'oxygène du milieu.

Dans le cas des résines chimie polymérisables, ces problèmes sont évités par l'adjonction de stabilisants UV. Il n'en est pas de même pour les résines photopolymérisables dans lesquelles on ne peut introduire de photostabilisant, et qui peuvent subir des changements de couleur. En effet, le photoamorceur qu'elles

contiennent en quantité résiduelle après polymérisation subit des photodécolorations à la lumière ambiante.

Comme on a pu le constater, les résines composites dentaires formées d'un renfort, dans la majorité des cas ensimé, et d'une matrice ont une composition qui varie d'un composite à l'autre. Cette composition est à l'origine des propriétés des composites.

Propriétés des composites dentaires

Propriétés physiques

Les propriétés physiques des matériaux dentaires dépendent, en grande partie, de la quantité de charge dans la résine, mais aussi de son mode d'ensimage. Elles sont pour la plupart d'entre elles représentatives du milieu environnant duquel découle, à long terme, le comportement de la résine. Parmi les plus importantes, on trouve celles qui sont indiquées ci-après.

1. Absorption de l'eau et solubilité dans l'eau du composite

L'absorption de l'eau dépend du pourcentage de matrice organique présente dans le composite. Elle se fait par diffusion au travers des chaînes de polymère. Ainsi, une matrice hautement chargée est en général moins sujette à l'absorption d'eau. De plus, la présence de groupements polaires dans la résine est responsable de l'absorption à la surface. L'absorption de l'eau affecte le matériau en diminuant ses propriétés mécaniques et sa résistance à l'usure. Elle peut, en effet, provoquer une détérioration de l'interface "charge-matrice" et, comme nous l'avons vu précédemment, une dégradation de la charge [9].

On a remarqué que les matériaux microchargés IM et HM, qui ont des charges de surfaces spécifiques élevées présentent une forte absorption d'eau. Cette dernière a pour conséquence une solubilisation de certains éléments, à savoir le baryum, le strontium, ou le zinc, qui ont été introduits dans la résine pour lui conférer son opacité aux rayons X.

2. Rugosité de la surface

La rugosité de la surface est un facteur déterminant sur le plan esthétique et est directement responsable de la résistance à l'usure du composite. Elle dépend de la taille des particules du renfort et donc du type de matériau. En effet, parmi tous les composites obligatoirement polis après insertion, les composites traditionnels présentent toujours une surface irrégulière. Ceci provient du fait que le polissage de la surface du matériau provoque l'arrachement de charges de taille élevée, créant une nouvelle surface irrégulière. Cette dernière a pour effet de retenir les espèces buccales, bactériennes ou non, responsables d'une coloration du matériau.

La rugosité de la surface peut entraîner une mauvaise résistance à l'usure du matériau et, de ce fait, une restauration peu esthétique au cours du temps.

3. Les changements de couleur

Les variations chromatiques des composites dépendent des constituants de la matrice. Ainsi, s'il reste de l'amine après polymérisation, celle-ci produit un assombrissement de la teinte du matériau. Toutefois, si l'accélérateur utilisé est une amine hydroxylée, on obtient un matériau dont la couleur varie peu au cours du temps.

La teinte des résines peut évoluer si les conseils de conservation indiqués par le fabricant ne sont pas respectés. Les résines doivent être, de préférence, stockées à des températures assez basses.

Il faut remarquer que, si la teinte du matériau en bouche s'assombrit dans le temps, l'hygiène buccale joue un rôle prépondérant sur ces variations de couleur.

Les fabricants ont longtemps proposé une teinte universelle de composite dentaire, pensant que la résine prendrait, par mimétisme, le coloris de la dentition. Aujourd'hui, il existe un grand choix de teintes, permettant une meilleure adaptation aux différents types de dentition.

4. Contraction du matériau lors de la polymérisation

Le principal inconvénient que présente un matériau est lié au fait qu'il se contracte lors de sa polymérisation, le retrait pouvant être compris entre 35 et 60 μm .

La contraction du composite est due à la réticulation des monomères polyfonctionnels lors de la polymérisation, et donc au rapprochement des unités monomères. Ainsi, le retrait sera d'autant plus grand que la quantité de matrice sera élevée [12]. Par contre, si on introduit dans la résine une grande quantité de renfort minéral, on diminue l'importance du retrait qui dépend également du type de matériau utilisé.

En effet, dans le cas des résines chimio-polymérisables, la polymérisation se fait de manière uniforme dans le composite et la contraction est dirigée vers le centre du matériau. Par contre, dans le cas des résines photopolymérisables, la polymérisation s'effectue à partir de la surface irradiée et le retrait est alors dirigé vers cette surface. Dans ce cas, le retrait sera moins important en profondeur où la polymérisation est incomplète [23].

L'importance du retrait est également liée à la taille des charges. En effet, les résines microchargées se contractent beaucoup plus que les composites hybrides.

Pour éviter que le retrait soit trop gênant, on utilise, de préférence, les matériaux composites pour l'obturation de petites cavités. De plus, la polymérisation est effectuée par couches successives de faible épaisseur.

5. Évolution de la forme des matériaux en fonction de la température

La forme des matériaux dentaires polymérisés peut évoluer lorsqu'ils subissent des différences de température. Ces changements de forme sont représentés par le coefficient d'expansion thermique linéaire calculé par unité de longueur pour une augmentation de température de 1 °C. Ainsi, on constate que le coefficient d'expansion thermique est beaucoup plus élevé dans le cas des composites que dans le cas de l'émail et de la dentine. Par ailleurs, ce sont les composites microchargés qui ont le coefficient le plus élevé.

Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des composites sont un facteur important pour le choix de la résine d'obturation. En effet, il ne faut pas oublier que les dents subissent certaines pressions, non seulement lors de la mastication, mais également lors du brossage avec des dentifrices abrasifs.

Il n'existe pas actuellement de test particulièrement adapté pour traduire ce que peut subir un tel matériau. Toutefois, on peut évaluer, par certaines propriétés, ce que les pressions engendrent dans le matériau. Ces propriétés sont la dureté du composite, sa résistance à la compression et à la flexion, son module d'élasticité, et sa résistance à l'usure.

• Dureté

Cette propriété représente la résistance à la pénétration du matériau. Elle dépend du type de renfort (les composites traditionnels sont plus durs que les composites microchargés) et du mode de polymérisation. Dans le cas des composites photopolymérisables, la dureté varie avec le taux de conversion. Elle est donc plus

élevée en surface et augmente au cours du temps avec le phénomène de postpolymérisation précédemment décrit. Pour les composites chimio-polymérisables, la dureté est liée à l'importance de l'effet inhibiteur de l'oxygène.

La dureté dépend également de la nature de la phase matricielle car, de cette dernière, dépend la quantité d'eau absorbée. C'est pourquoi, la dureté est plus faible à la surface du matériau qu'en profondeur, ce qui oblige les praticiens à abraser la surface.

• Résistance à la compression

Cette propriété est très importante car elle semble être la fonction la plus représentative des fonctions masticatoires.

Pour les matériaux dentaires, les valeurs de la résistance à la compression sont plus élevées pour les composites microchargés dans lesquels la répartition des tensions lors de la contrainte tend à presser les particules les unes contre les autres [24].

• Résistance à la flexion

La résistance à la flexion des composites dépend du type de matériau utilisé. On constate que les composites microchargés ont une bonne résistance à la flexion, alors que les composites traditionnels ou hybrides ont une plus faible résistance à la flexion [25].

• Module d'élasticité

Cette propriété est importante puisqu'un matériau ayant un faible module d'élasticité se déformera facilement une fois soumis aux forces de mastication. Une telle déformation peut avoir des effets plutôt catastrophiques sur les structures dentaires environnantes qui sont obligées de résister à des forces mal réparties.

• Résistance à l'usure

Elle représente le point faible des matériaux composites. En effet, la cinétique d'usure des résines composites s'accélère dans le temps. Cette dégradation est due aux défauts de la surface du matériau, aux contraintes thermomécaniques créées par la mastication d'aliments chauds et froids, et aux stress entre la matrice et le renfort résultant de la différence de leur coefficient d'expansion thermique linéaire.

La dégradation en surface des résines dentaires est fonction du type, de la taille, et du pourcentage des particules du renfort. La régularité de la surface des composites microchargés entraîne une résistance élevée à l'usure et, surtout, une usure homogène de la surface due à la taille des particules. Cette propriété est également valable pour des composites de bonne répartition granulométrique des charges.

Les composites hybrides sont également caractérisés par une grande résistance à l'usure car ils contiennent des particules de diamètre inférieur au micron. Les résines traditionnelles, par contre, sont moins résistantes à l'usure à cause des particules de taille élevée qui rendent la surface du matériau irrégulière et donc résistante à la friction des aliments, menant ainsi à une abrasion plus importante.

Plusieurs méthodes [26-27] sont proposées pour évaluer le degré d'usure des composites "in vivo". C'est ainsi que l'on peut déterminer la perte que subit le matériau, à partir d'empreintes de la dent, à des intervalles de temps définis. La perte de composite est évaluée à partir de la quantité de mercure qu'il faut ajouter, pour retrouver la forme de l'empreinte initiale [26]. Grâce à ces méthodes, on a pu constater que l'usure de la surface du matériau qui n'est pas au contact de la dent est supérieure à celle de la surface qui est au contact de la dent.

De plus, l'usure du composite dépend de la taille de la cavité à restaurer. Contrairement aux amalgames, la dégradation des composites est plus grande pour une grande cavité, ce qui limite leur utilisation.

Ainsi, ce tour d'horizon des propriétés physiques et mécaniques des matériaux dentaires montre que chaque constituant des com-

posites influe sur ces propriétés. Le composite n'est donc pas un mélange grossier de composants, mais un produit finement dosé, où chaque élément joue un rôle important dans les propriétés mécaniques, physiques et, aussi, biologiques.

Propriétés biologiques des composites dentaires utilisés en odontologie

Les résines composites, et plus particulièrement les constituants de la matrice, sont des substances irritantes pour l'organe dentinopulpaire. L'utilisation d'agents protecteurs à base d'hydroxyde de calcium, au fond des cavités profondes, permet de réduire cette irritation. Celle-ci n'a d'ailleurs pas une origine purement chimique. En effet, elle peut provenir de la présence de bactéries qui se sont introduites grâce au mordantage de la dentine (qui sera définie par la suite) et à la formation du hiatus après polymérisation du matériau. On peut alors penser que les propriétés biologiques des composites sont étroitement liées aux techniques utilisées pour le collage du matériau à la dent. Aussi, avant d'aborder le problème de la biocompatibilité, il est important de connaître le type de collage qui a été utilisé.

1. Type de collage utilisé

Le collage des matériaux composites intéresse trois structures dentaires : l'émail, la dentine et, parfois, le ciment. En effet, si l'on observe la coupe d'une dent, on constate (figure 25) qu'il y a, au centre, la pulpe dentaire entourée par la dentine, elle-même recouverte d'émail dans sa partie coronaire et de ciment dans sa partie radiculaire.

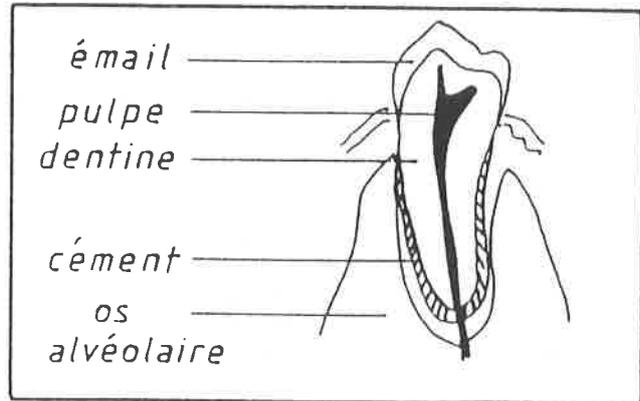


FIGURE 25. - Coupe d'une dent observée à l'œil nu.

Chez l'homme, le ciment repose dans 60 % des cas, sur le rebord inférieur de l'émail. Dans 30 % des cas, l'émail et le ciment peuvent être bout à bout, alors qu'on rencontre, dans 10 % des cas seulement, l'émail et le ciment séparés par la dentine.

L'interaction composite-dent est étroitement liée à la structure et aux propriétés de chacun de ces tissus.

Le conditionnement de la cavité apparaît comme l'étape la plus importante et la plus délicate dans la restauration dentaire. En effet, l'adhésion à l'émail nécessite le mordantage du tissu. Cette attaque par des solutions d'acide phosphorique, dont l'objectif est de créer une certaine rugosité en surface, peut parfois conduire à une imprégnation de la dentine, qui devient alors perméable. Ceci peut, de ce fait, provoquer des réactions inflammatoires de la pulpe. Aussi, on protège la dentine par des pansements à base d'hydroxyde de calcium. La pose de l'adhésif constitue l'étape suivante.

Il existe pour cela deux systèmes de collage. Le premier système est formé d'un agent amélodentinaire tel que les esters phosphorés (Scotchbond de 3M) qui agit à la fois au niveau amélaire et au niveau dentinaire.

Le deuxième système est double et est formé d'un agent amélaire et d'un agent dentinaire.

Les colles, au niveau polymérisation, se divisent en trois types. Elles peuvent être chimio-polymérisables et nécessitent le mélange base/catalyseur avant la pose, ou photopolymérisables. Dans ce dernier cas, elles peuvent être à composant unique, ou à deux composants, nécessitant le mélange solvant-résine. Ces colles à deux composants ont une meilleure mouillabilité et assurent une plus grande adhésion.

Cependant, les adhésifs, testés en cavités profondes présentent, à moyen terme, une certaine agressivité, vis-à-vis de l'organe dentinopulpaire, qui tend à diminuer avec le temps.

2. Évaluation de la biocompatibilité des matériaux [25]

Quelques méthodes "in vivo" ont été proposées pour évaluer la biocompatibilité des biomatériaux. Ces méthodes sont réalisées soit sur des dents saines d'animaux dont la dentition se rapproche de celle de l'Homme, soit chez l'Homme, sur des dents destinées à être extraites. Dans ce dernier cas, on utilise souvent la méthode qui consiste à évaluer, selon les critères définis par L.J. Baume et coll. [28], l'indice de la réaction pulpaire, pour des dents extraites au bout d'un temps déterminé.

Des tests "in vitro" ont été proposés parmi lesquels on rencontre des tests de cytotoxicité. Parmi eux, on trouve une méthode basée sur la libération de chrome (⁵¹Cr) de cellules épithéliales humaines marquées au chrome 51 et mises au contact de matériaux dentaires [25]. La quantité de chrome libérée est comparée à celle libérée par des cellules mises au contact d'une solution aqueuse de phénol (0,75 %), et permet d'évaluer la toxicité des composites.

TABLEAU III. - Liste de certains composites utilisés en odontologie [25].

Composite	Fabricant
Occlusin	Ici Pharma
Isomolar	Vivadent
Héliomolar	Vivadent
Estilux postérieur	Kulzer
Compolux molaire	Septodont
Compolux molaire LV	Septodont
Restozine molaire	Zizine
Restozine molaire PL	Zizine
Bioquartz molaire	Biodica
Bioquartz molaire énergie	Biodica
Composite dentoria molaire LB	Dentoria
Amafill	Pierre Rolland
Amalux	Pierre Rolland
P-10	3M
P-30	3M
Marathon	Den-Mat (Dentaire 92)
Fillispad Molair	Spad
Fillispad Molair Lumen	Spad
Alphalux	Spad
Comp. Organo-céramique Ifker Auto	Ifker
Comp. Organo-céramique Ifker Photo	Ifker
Visio-Molar (+ Ketac-Bond)	Espe
Molar Composite	Kent Dental (Promodentaire)
Herculite	Kerr
Ful-fil postérieur restorative	De Trey
Adaptic II	Johnson & Johnson
Restolux postérieur	Gacé
Estic Microfill	Kulzer
Durafill	Kulzer
Lumifor	Bayer
Biogloss	De Trey
Ketac-Silver	Espe

Ainsi, par différents tests, on peut évaluer la biocompatibilité des matériaux. Toutefois, il existe une discordance entre les tests "in vitro", et "in vivo".

Conclusion

L'étude bibliographique qui vient d'être décrite sur les matériaux composites utilisés en odontologie montre que de tels matériaux sont des mélanges judicieusement choisis en fonction des propriétés physiques, mécaniques et biologiques souhaitées. Comme on peut s'en rendre compte, la détermination de la meilleure composition d'un composite fait appel à des travaux variés au cours desquels les chimistes sont amenés à mettre en œuvre de nombreuses techniques expérimentales.

Si tous ces matériaux, tels que ceux indiqués dans le tableau III et qui sont actuellement sur le marché, présentent des propriétés intéressantes, bien des recherches restent à faire pour élaborer des composites plus stables en bouche, qui adhèrent mieux et dont la rétraction, à la base de tous les effets néfastes et intervenant en bouche, soit la moins importante possible. Les chimistes sont donc encore appelés à collaborer avec les chercheurs des laboratoires en odontologie pour trouver les meilleurs matériaux à utiliser dans ce domaine.

Références

- [1] G. Vanherle, D.C. Smith, International Symposium on Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials, 1985, Minnesota Mining + Mfg Co. 1985.
- [2] M. Braem, P. Lambrechts, G. Vanherle, *Actualités Odonto-Stomatologiques*, 1984, 147, 385.
- [3] M.J.M. Abadie, *Actualités Odonto-Stomatologiques*, 1984, 147, 363.
- [4] F. Lutz, *J. Prosth. Dent.*, 1983, 50, 4, 480.
- [5] R.L. Bowen et L.E. Reed, *J. Dent. Res.*, 1976, 55, 5, 738.
- [6] L. Ehrnford, *J. Dent. Res.*, 1981, 60, 10, 1759.
- [7] Byoung I. Suh., US Patent n° 4.442.240, 1984.
- [8] P. Lambrechts, G. Vanherle, *J. Biom. Mat. Res.*, 1983, 17, 249-260.
- [9] K.J. Soderholm, *J. Dent. Res.*, 1981, 60 (11), 1867.
- [10] D. Monteanu, A. Isfan et D. Bratu, *Chromatographia*, 1987, 23 (6), 412-418.
- [11] G.M. Brauer, *J. Dent. Res.*, 1981, 60 (12), 1966-1971.
- [12] J.M. Antonucci, J.W. Stansbury, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1988, 59, 388-91.
- [13] J.W. Stansbury, W.J. Bailey, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1988, 59, 402-406.
- [14] I.E. Ruyter, H. Oysaed, *J. Biom. Mater. Res.*, 1987, 21, 11-23.
- [15] E. Asmussen, *Acta. Odont. Scand.*, 1983, 11-18.
- [16] G.M. Brauer, J.W. Stansbury, J.M. Antonucci, *J. Dent. Res.*, 1981, 60 (7), 1343-1348.
- [17] M. Taira, H. Urabe, T. Hirose, *J. Dent. Res.*, 1988, 67 (1), 24-28.
- [18] E. Asmussen, *Acta. Odont. Scand.*, 1982, 90, 490-496.
- [19] I.E. Ruyter, H. Oysaed, *Acta. Odont. Scand.*, 1982, 40 (3), 179-192.
- [20] J.P. Fouassier, E. Chesneau, *Angew. Makromol. Chem.*, 1985, 135, 41-64.
- [21] M. Werly, B. Touati, P. Berckmann, *Odontologia*, la quintessence clinique internationale, 1985, 1.
- [22] W.M. Johnston, R.L. Leung, P.L. Fan, *J. Dent. Res.*, 1983, 62 (3), 363-365.
- [23] E.K. Hansen, *Scand. J. Dent. Res.*, 1982, 90, 329-335.
- [24] P. Lambrechts, *Oper. Dent.*, 1987, 12, 53.
- [25] L. Scherman, *Les Composites Postérieurs*, Ed. SNPM, Paris, 1987.
- [26] N.J. Urquiola, G.T. Charbeneau, *J. Dent. Res.*, 1981, 60.
- [27] F. Lutz, *J. Dent. Res.*, 1984, 63, 914-920.
- [28] L.J. Baume, G. Fiore Donno, 1968, *JADA*, 76, 1016-1022.