

**UNIVERSITÉ TOULOUSE III – PAUL SABATIER**

FACULTÉ DE CHIRURGIE DENTAIRE

---

ANNÉE : 2018

2018-TOU3-3019

**THÈSE**

POUR LE DIPLÔME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE

Présentée et soutenue publiquement par

**Paul PAGÈS**

Le 12 Avril 2018

---

**Concept et applications des Ormocers en odontologie : Une véritable alternative aux résines d'obturation conventionnelles ?**

Directeur de thèse : Docteur Sarah GARNIER

---

**JURY**

Président :	Professeur Franck DIEMER
Assesseur :	Docteur Sabine JONIOT
Assesseur :	Docteur Paul MONSARRAT
Assesseur :	Docteur Sarah GARNIER
Invitée :	Docteur Jany DANDURAND



*Faculté de Chirurgie Dentaire*

➔ DIRECTION

DOYEN

Mr Philippe POMAR

ASSESEUR DU DOYEN

Mme Sabine JONNIOT

CHARGÉS DE MISSION

Mr Karim NASR

Mme Emmanuelle NOIRRI-ESCLASSAN

Mr Franck DIEMER

PRÉSIDENTE DU COMITÉ SCIENTIFIQUE

Mme Cathy NABET

RESPONSABLE ADMINISTRATIF

Mme Muriel VERDAGUER

➔ HONORARIAT

DOYENS HONORAIRES

Mr Jean LAGARRIGUE +

Mr Jean-Philippe LODTER +

Mr Gérard PALOUDIER

Mr Michel SIXOU

Mr Henri SOULET

➔ ÉMÉRITAT

Mr Damien DURAN

Mme Geneviève GRÉGOIRE

Mr Gérard PALOUDIER

➔ PERSONNEL ENSEIGNANT

**Section CNU 56 : Développement, Croissance et Prévention**

56.01 ODONTOLOGIE PEDIATRIQUE et ORTHOPEDIE DENTO-FACIALE (Mme BAILLEUL- FORESTIER)

ODONTOLOGIE PEDIATRIQUE

Professeurs d'Université : Mme BAILLEUL-FORESTIER, Mr. VAYSSE

Maîtres de Conférences : Mme NOIRRI-ESCLASSAN, Mme VALERA, Mr. MARTY

Assistants : Mme DARIES, Mme BROUTIN

Adjoint d'Enseignement : Mr. DOMINE, Mme BROUTIN, Mme GUY-VERGER

ORTHOPEDIE DENTO-FACIALE

Maîtres de Conférences : Mr BARON, Mme LODTER, Mme MARCHAL, Mr. ROTENBERG,

Assistants : Mme YAN-VERGNES

Adjoint d'Enseignement : Mme DIVOL,

56.02 PRÉVENTION, ÉPIDÉMIOLOGIE, ÉCONOMIE DE LA SANTÉ, ODONTOLOGIE LÉGALE (Mr. HAMEL)

Professeurs d'Université : Mr. SIXOU, Mme NABET, Mr. HAMEL

Maître de Conférences : Mr. VERGNES,

Assistant: Mr. ROSENZWEIG,

Adjoints d'Enseignement : Mr. DURAND, Mlle. BARON, Mr LAGARD

**Section CNU 57 : Chirurgie Orale, Parodontologie, Biologie Orale**

57.01 CHIRURGIE ORALE, PARODONTOLOGIE, BIOLOGIE ORALE (Mr. COURTOIS)

PARODONTOLOGIE

Maîtres de Conférences : Mr. BARTHET, Mme DALICIEUX-LAURENCIN

Maître de Conférences Associée : Mme VINEL

Assistants: Mr. RIMBERT, Mr. ANDUZE-ACHER

Adjoints d'Enseignement : Mr. CALVO, Mr. LAFFORGUE, Mr. SANCIER, Mr. BARRE, Mme KADDECH

**CHIRURGIE ORALE**

Maîtres de Conférences : Mr. CAMPAN, Mr. COURTOIS, Mme COUSTY  
 Assistants : Mme COSTA-MENDES, Mr. BENAT  
 Assistante Associée : Mme GEORG,  
 Adjoints d'Enseignement : Mr. FAUXPOINT, Mr. L'HOMME, Mme LABADIE, Mr. RAYNALDI, Mr MINTY

**BIOLOGIE ORALE**

Professeur d'Université : Mr. KEMOUN  
 Maîtres de Conférences : Mr. POULET, Mr BLASCO-BAQUE  
 Assistants : Mme DUBOSC, Mr LEMAITRE, Mr. TRIGALOU, Mme TIMOFEEVA  
 Adjoints d'Enseignement : Mr. PUISSOCHET, Mr. FRANC, Mr BARRAGUE

**Section CNU 58 : Réhabilitation Orale****58.01 DENTISTERIE RESTAURATRICE, ENDODONTIE, PROTHESES, FONCTIONS-DYSFONCTIONS, IMAGERIE, BIOMATERIAUX (Mr ARMAND)****DENTISTERIE RESTAURATRICE, ENDODONTIE**

Professeur d'Université : Mr. DIEMER  
 Maîtres de Conférences : Mr. GUIGNES, Mme GURGEL-GEORGELIN, Mme MARET-COMTESSE  
 Assistants : Mr. BONIN, Mme. RAPP, Mr. MOURLAN, Mme PECQUEUR, Mr. DUCASSE, Mr FISSE  
 Adjoints d'Enseignement : Mr. BALGUERIE, Mr. MALLET, Mme FOURNIER

**PROTHÈSES**

Professeurs d'Université : Mr. ARMAND, Mr. POMAR  
 Maîtres de Conférences : Mr. CHAMPION, Mr. ESCLASSAN, Mme VIGARIOS, Mr. DESTRUHAUT  
 Assistants : Mr. EMONET-DENAND, Mme. SELVA, Mr. LEMAGNER, Mr. HENNEQUIN, Mr. CHAMPION,  
 Adjoints d'Enseignement : Mr. BOGHANIM, Mr. FLORENTIN, Mr. FOLCH, Mr. GALIBOURG, Mr. GHRENASSIA, Mme LACOSTE-FERRE, Mr. POGEANT, Mr. GINESTE, Mr. LE GAC, Mr. GAYRARD,  
 Mr. COMBADAZOU, Mr. ARCAUTE, Mme DE BATAILLE,

**FONCTIONS-DYSFONCTIONS, IMAGERIE, BIOMATERIAUX**

Maîtres de Conférences : Mme JONIOT, Mr. NASR, Mr. MONSARRAT  
 Assistants : Mr. CANCEILL, Mme. GARNIER, Mr. OSTROWSKI  
 Adjoints d'Enseignement : Mr. AHMED, Mme MAGNE, Mr. VERGÉ, Mme BOUSQUET

-----  
 Mise à jour pour le 01 février 2018

## Remerciements

**A mes parents**, vous m'avez transmis le goût du travail et des bonnes choses, m'avez toujours soutenu et fait passer la meilleure enfance qui soit. Maman, tu m'as fait découvrir un métier passionnant et j'espère devenir aussi apprécié par mes patients que tu ne l'es par les tiens. Papa, tu incarnes le modèle de docteur que j'aspire à devenir. Je vous aime.

**A mon frère**, meilleur colocataire que je n'ai jamais eu. De par ton statut d'ainé tu m'as ouvert la voie en de nombreuses occasions, à mon tour je te souhaite de trouver dans ce travail un exemple de motivation et de rigueur dans la rédaction de ta propre thèse.

**A ma famille**, oncles, tantes, grands-parents, cousin(e)s... chaque moment avec vous me comble de joie, merci pour l'amour que vous me donnez.

**A Noémie**, ma binôme malgré elle. Tu m'as supporté durant nos 3 ans d'externat, et j'ai autant appris que ri à tes côtés. Tous mes vœux de réussite à toi et Laura pour votre installation.

**A mes amis du groupe de travail DMDB** : Francis et son accent, Pierre et Carmen, Alexis et ses 12 phrases qui tournent en boucles, Anissa ma référente chir, Audrey ma référente pédo, mes correspondants ariégeois JB et Sbi, ma voisine Ana, ce creepy-boy de Thomas. Enfin à ma compagne Margot, où que tu sois notre amour sera plus fort que la distance.

**Aux différents bureaux de l'AECDT** : A mes aînées Mina, Cécile, Claire, Marie comme aux plus jeunes Flora, Laura, Adrien, PA, Mathieu. Ces années d'associatif m'ont fait grandir, j'ai aimé transmettre et recevoir à vos côtés. Merci pour ces bons moments.

**A Laëtitia**, trésorière embrigadée de force et amie chère à mes yeux.

**A la Bodega Deboga et ses grands esprits** : Jérôme, François, Olivier, Botté, Lénaïc, Bacrie, Roméo, Chauchard, et tous les autres. Merci d'avoir toujours repoussé les limites du raisonnable, ces semaines de ski avec vous resteront des moments hors du temps.

**A la DREAM et son coach Vincent Blasco**, des premières années tâtonnantes à la gloire actuelle vous avez su tirer le meilleur de moi pour me faire devenir un ailier de légende.

**A mes camarades de faculté**, Claire, Anne-Mimi, Lara, Seb, Cyril, Cécile, Edwige, et tous ceux avec qui j'ai usé les sièges du 3 chemin des Maraichers et trinqué dans ses sous-sols.

**A la faluche dentaire** : Bastian, Paul, JV, Chati, Olympe, Chloé. Per Tolosa, totjorn mai !

**A mes amis de tout horizon** : Anaïs, Mathilde, Lorraine, Arnaud, Morgane, Mathilde, votre amitié m'est précieuse. A mes amis dentaires rencontrés dans les alpages français.

**A la société VOCO** et son représentant Patrick Marais pour leur aide et leur disponibilité.

**Au corps enseignant et aux encadrants hospitaliers**, merci pour votre enseignement, votre pédagogie et votre implication dans la formation des dentistes de demain.

**Aux docteurs Jean-Pierre Lubespère et Laurent Lefèbvre**, vous avez pris le temps de me faire partager votre expérience clinique et de me transmettre une partie votre savoir ; trouvez dans ce travail l'expression de ma sincère gratitude.

A notre président du jury,

**Monsieur le Professeur DIEMER Franck**

- Professeur des Universités, Praticien Hospitalier d'Odontologie,
- Docteur en Chirurgie Dentaire,
- D.E.A. de Pédagogie (Education, Formation et Insertion) Toulouse Le Mirail,
- Docteur de l'Université Paul Sabatier,
- Responsable du Diplôme Inter Universitaire d'Endodontie à Toulouse,
- Responsable du Diplôme universitaire d'hypnose,
- Co-responsable du diplôme Inter-Universitaire d'odontologie du Sport
- Vice- Président de la Société Française d'Endodontie,
- Lauréat de l'Université Paul Sabatier,

*Nous vous sommes reconnaissants d'avoir accepté la présidence de notre jury de thèse.*

*Vous nous avez accordé le privilège de votre enseignement théorique et clinique en endodontie, et nous ferons tout notre possible pour lui rendre honneur. Nous vous exprimons toute notre gratitude pour la pédagogie et la bienveillance dont vous avez fait montre tout au long de nos études.*

*Nous espérons que cette thèse aura suscité votre intérêt, veuillez y trouver l'expression de notre sincère estime et de notre profond respect.*

A notre jury de thèse,

**Madame le Docteur JONIOT Sabine**

- Maître de Conférences des Universités, Praticien hospitalier d'Odontologie,
- Vice Doyen de la Faculté de chirurgie dentaire de Toulouse,
- Docteur en Chirurgie Dentaire,
- Docteur d'Etat en Odontologie,
- Habilitation à diriger des recherches (HDR),
- Lauréate de l'Université Paul Sabatier.

*Nous sommes honorés que vous ayez accepté de siéger au jury de notre thèse.*

*Votre enseignement aura enrichi l'apprentissage de notre profession de la première année de nos études supérieures au jour présent. Nous vous sommes reconnaissants pour le temps que vous consacrez à maintenir et à améliorer la qualité des enseignements et de la vie étudiante dans cette faculté.*

*Nous vous saurons gré de trouver dans ce mémoire l'expression de notre réelle déférence.*

A notre jury de thèse,

**Monsieur le Docteur MONSARRAT Paul,**

- Maître de Conférences des Universités - Praticien Hospitalier en Odontologie,
- Master 1 Recherche : Biosanté et Méthodes d'Analyse et de Gestion en Santé Publique,
- Master 2 Recherche : mention : Biologie, santé; spécialité : Physiopathologie,
- Lauréat de la faculté de Médecine Rangueil et de Chirurgie Dentaire de l'Université Paul Sabatier,
- Docteur de l'Université Paul Sabatier - Spécialité Physiopathologie,
- Diplôme Universitaire d'Imagerie 3D maxillo-faciale,
- CES Biomatériaux en Odontologie.
- Diplôme universitaire de Recherche Clinique en Odontologie

*Nous vous remercions d'avoir accepté de siéger au jury de cette thèse.*

*Nous conserverons de nos années étudiantes le souvenir de votre enseignement et de votre disponibilité. Vous nous avez transmis votre rigueur clinique dès nos premières vacances hospitalières en alliant pédagogie, bienveillance et méthodologie.*

*Trouvez dans ce travail l'expression de notre reconnaissance.*

A notre directeur de thèse,

**Madame le Docteur GARNIER Sarah**

- Assistante hospitalo-universitaire d'Odontologie,
- Docteur en Chirurgie Dentaire,
- Master 1 Santé Publique,
- CES d'Odontologie Conservatrice, Endodontie,
- Lauréate de l'Université Paul Sabatier

*Nous vous exprimons toute notre gratitude d'avoir accepté de diriger notre thèse.*

*Votre implication dans notre encadrement clinique comme dans la direction de cette thèse demeure un exemple à suivre pour le praticien que nous aspirons à devenir. Nous souhaitons vous dire à quel point nous avons apprécié votre patience et votre qualité d'écoute à notre égard.*

*Veillez trouver dans cet ouvrage l'expression de nos remerciements les plus absolus et de notre sincère respect.*



A notre jury de thèse,

**Madame le Docteur DANDURAND**

- Poste universitaire,
- Ingénieur du CIRIMAT,
- PhD,

*Nous vous remercions d'avoir accepté de siéger au jury de notre thèse.*

*Vous nous avez fait profiter de vos explications claires sur le fonctionnement des analyses thermogravimétriques et de votre compétence dans l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus avec nos échantillons de composite. Merci d'avoir pris de votre temps pour relire et corriger la rédaction de notre section expérimentale.*

*Ce travail n'aurait pu aboutir sans votre implication dans cette recherche.*

*Veillez trouver ici le témoignage de notre gratitude et de nos sincères remerciements.*

## Table des matières

<b>Introduction</b> .....	14
<b>1 Ormocers : Composition, propriétés et intérêt en odontologie</b> .....	16
<b>1.1 Composition</b> .....	18
1.1.1 La matrice .....	18
1.1.1.1 Matrice Inorganique .....	19
1.1.1.2 Matrice Organique .....	20
1.1.1.2.1 Les groupes réactionnels .....	20
1.1.1.2.2 Les groupes fonctionnels .....	22
1.1.1.2.3 Les abaisseurs de viscosité .....	22
1.1.1.2.4 Le système initiateur de polymérisation .....	23
1.1.1.2.5 Les inhibiteurs de prise .....	23
1.1.2 Les charges .....	24
1.1.3 Les agents de couplage .....	25
<b>1.2 Elaboration des composites Ormocers</b> .....	26
1.2.1 Création du réseau inorganique : le Processus Sol-Gel .....	27
1.2.1.1 Historique et définitions .....	27
1.2.1.2 Première étape : l'Hydrolyse et la Condensation .....	28
1.2.1.2.1 Réactions détaillées .....	28
1.2.1.2.2 Paramètres réactionnels des systèmes alcoxysilanes .....	31
1.2.1.2.2.1 Les types de précurseurs .....	32
1.2.1.2.2.2 Le Ratio groupe alkoxy/eau ( $R_w$ ) .....	35
1.2.1.2.2.3 Les catalyseurs et le pH .....	36
1.2.1.2.2.4 Le solvant .....	37
1.2.1.2.3 Paramètres réactionnels des systèmes de verre liquide .....	37
1.2.1.3 Deuxième étape : La Gélation .....	38
1.2.1.3.1 Principe général .....	38
1.2.1.3.2 Point de gel et temps de gel .....	39
1.2.1.3.3 Modèles du processus de Gélation .....	40
1.2.1.3.4 Paramètres d'influence sur la gélification .....	41
1.2.1.4 Troisième étape : le Vieillissement .....	42
1.2.1.5 Quatrième étape : le Séchage .....	43
1.2.1.6 Quid des groupes organiques ? .....	45
1.2.2 Formation des charges .....	46

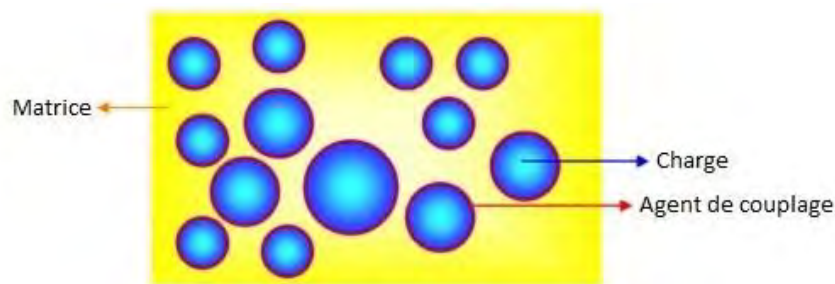
1.2.3	Formation du réseau organique.....	47
1.2.3.1	Mécanisme de photopolymérisation .....	48
1.2.3.2	Paramètres de la photopolymérisation .....	49
<b>1.3</b>	<b>Propriétés des Ormocers</b> .....	<b>50</b>
1.3.1	Propriétés mécaniques.....	50
1.3.1.1	Module d'élasticité.....	50
1.3.1.2	Dureté.....	51
1.3.1.3	Viscosité .....	53
1.3.1.4	Module de rupture.....	54
1.3.2	Propriétés physiques.....	56
1.3.2.1	Profondeur de polymérisation .....	56
1.3.2.2	Rétraction de polymérisation.....	57
1.3.2.3	Vieillessement dans l'eau .....	58
1.3.2.4	Degré de conversion .....	58
1.3.2.5	Transmission de la lumière .....	59
1.3.2.6	Micro-infiltration et perte d'étanchéité.....	60
1.3.2.7	Coefficient de dilatation thermique.....	61
1.3.2.8	Résistance à l'abrasion .....	61
1.3.3	Propriétés biologiques .....	61
<b>1.4</b>	<b>Indications</b> .....	<b>62</b>
1.4.1	Composite Ormocer classique (Admira Fusion).....	62
1.4.2	Composite Ormocer fluide (Admira Fusion Flow).....	63
1.4.3	Composite Ormocer bulk (Admira Fusion Xtra) .....	63
1.4.4	Composite Ormocer bulk fluide (Admira Fusion Xbase) .....	64
<b>1.5</b>	<b>Différences avec les composites dit classiques</b> .....	<b>65</b>
1.5.1	Composition .....	65
1.5.2	Propriétés .....	67
1.5.2.1	Inconvénients mécaniques.....	67
1.5.2.2	Inconvénients biologiques .....	67
<b>2</b>	<b>Partie expérimentale : Approche qualitative du comportement des matériaux Ormocers avant et après vieillissement</b> .....	<b>68</b>
<b>2.1</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>68</b>
<b>2.2</b>	<b>Matériels et méthodes</b> .....	<b>68</b>
2.2.1	DSC ou Calorimétrie Différentielle à Balayage.....	70
2.2.2	TGA ou Analyse Thermogravimétrique .....	71
<b>2.3</b>	<b>Résultats</b> .....	<b>73</b>
2.3.1	DSC .....	73

2.3.2	ATG : Comparaisons des échantillons avant et après vieillissement .....	73
2.3.3	Comparaison selon temps de polymérisation.....	79
<b>2.4</b>	<b>Discussion</b> .....	<b>85</b>
2.4.1	Analyses des thermogrammes des Ormocers.....	85
2.4.1.1	Analyse comparative en fonction du vieillissement.....	85
2.4.1.2	Analyse comparative en fonction des durées de polymérisation.....	86
2.4.2	Analyse des thermogrammes des composites conventionnels .....	89
2.4.2.1	Gr et Ga bien polymérisés non-vieillis.....	89
2.4.2.2	Gr et Ga bien polymérisés vieillis .....	89
2.4.2.3	Comparaison des cinétiques de dégradation des composites conventionnels à différentes durées de polymérisation.....	90
2.4.3	Analyse comparative de l'ensemble des thermogrammes.....	91
2.4.4	Définitions des biais possibles lors de la TGA .....	94
2.4.4.1	Calibrage des échantillons de composite.....	94
2.4.4.2	Calibrage machine ATG .....	94
<b>2.5</b>	<b>Conclusion partie expérimentale</b> .....	<b>95</b>
	<b>Conclusion</b> .....	<b>96</b>
	<b>Glossaire</b> .....	<b>97</b>
	<b>Table des illustrations</b> .....	<b>99</b>
	<b>Bibliographie</b> .....	<b>102</b>

## Introduction

Les résines composites utilisées pour la première fois en tant que matériau d'obturation dentaire dans les années 50 (1) ont constitué une avancée majeure par rapport aux amalgames employés jusqu'alors, que l'on décrite encore aujourd'hui pour leur composition mercurielle et leur inesthétisme (2).

Un composite est un matériau hétérogène à deux composants de nature ou d'origine différentes, qui possède des caractéristiques mécaniques supérieures à celles des matériaux qui le composent (3,4). Classiquement, les composites sont constitués d'un mélange de particules inorganiques dures incluses dans une matrice résineuse souple et comprennent trois composants principaux **[Figure 1]** :



**Figure 1** : représentation schématique d'une résine composite

- **Une matrice**, qui comprend un système de monomères, des inhibiteurs de prise, des abaisseurs de viscosité et un système initiateur de la polymérisation radicalaire. Elle constitue en moyenne 24 à 50 % du volume du composite. Elle sert de support commun aux charges et influence les propriétés en rapport avec les variations volumiques du matériau comme son coefficient d'expansion thermique, sa rétraction de polymérisation, son absorption hydrique et sa solubilité.

- **Des charges inorganiques**, il s'agit habituellement de dérivés de la silice ( $\text{SiO}_2$ ), de formes cristallines (particules de quartz ou de cristobalite) ou non (verre boro-silicaté). A ces dérivés siliceux sont parfois rajoutés des verres de métaux lourds ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{BaSiO}_3$ ) (4). Ces charges donneront au matériau ses propriétés mécaniques et sa radio-opacité.

- **Un agent de couplage**, qui est généralement un organo-silane, dont le rôle sera de lier chimiquement les charges à la matrice (5). Une extrémité est porteuse d'un groupement trihydroxysilane  $\text{Si}(\text{OH})_3$  qui se lie aux charges, tandis que l'autre extrémité possède un groupement méthacrylate qui se liera à la matrice lors de la polymérisation.

De nombreuses classifications des composites ont été réalisées et coexistent encore aujourd'hui. Si celle de Lutz & Philips (6) basée sur le type de charges présent dans les composites est la plus reprise, il est également possible de classer les composites suivant leur viscosité, leur mode de polymérisation, leur indication clinique ou la composition de leur matrice (3,7).

C'est cette dernière méthode que nous retiendrons dans le cadre de ce travail, puisque c'est elle qui met le plus en évidence la différence entre les Ormocers et les autres types de composites **[Tableau 1]**.

Matrice	Système chimique	Groupe	Exemple de matériau
Matrice conventionnelle	Méthacrylate pur (polymérisation en chaîne / polyaddition radicalaire)	Composites hybrides	Tetric EvoCeram
		Nano-composites	Filtek supreme XT
Matrice inorganique	Polymérisation par étape / polycondensation inorganique	Ormocers	Admira Definite
Méthacrylate modifié par un acide	Polymérisation en chaîne/ polyaddition radicalaire	Compomères	Dyract eXtra
Epoxyde cyclique (sécable)	Polymérisation en chaîne / polyaddition cationique	Siloranes	Filtek Silorane

**Tableau 1** : Classification des composites en fonction de la composition de leur matrice

On distingue donc les résines composites conventionnelles, dont les matrices organiques sont à base de méthacrylate et de ses dérivés, de trois autres types de composites :

- Les composites à matrice inorganique : il s'agit des Ormocers, qui possèdent une matrice à base siliceuse et dont nous allons développer le procédé de fabrication et les propriétés par la suite.

- Les compomères : nés de la combinaison des mots COMPOSITE et ionOMERE, ils sont essentiellement composés de monomères diméthacrylates acides et de verre de fluorure réactif. Leur prise initiale lors de leur photopolymérisation est comparable à celle des composites conventionnels, mais ils établiront une réaction acide-base entre les monomères et les ions relargués par le verre lorsqu'ils absorberont de l'eau (ils sont dits lixiviables [*glossaire*]). Cela leur donne une résistance supérieure aux matériaux verres ionomères classiques mais inférieure aux résines composites conventionnelles (8,9).

- Les composites à matrice silorane : Le silorane est composé de deux molécules : le siloxane [*glossaire*], rendant le matériau hydrophobe, et l'oxirane, qui lui permet de polymériser. L'ouverture du cycle de l'oxirane à l'initiation de la polymérisation permet de compenser la rétraction de polymérisation du matériau survenant au cours de la formation des polymères, entraînant un taux de rétraction inférieur à 1 % (10,11).

Le champ d'application des matériaux composites est vaste, d'autant plus qu'il en existe de nombreuses sortes selon leurs charges, leur matrice, leur mode. Parmi toutes ces sortes de composites, nous allons chercher à comprendre en quoi les Ormocers se distinguent des résines conventionnelles et quels intérêts cliniques ces derniers peuvent avoir pour s'intégrer dans la pratique de la chirurgie dentaire contemporaine.

## 1 Ormocers : Composition, propriétés et intérêt en odontologie

Amorcé depuis plus de 20 ans maintenant, le développement des composites Ormocers marque un progrès important dans le domaine de l'odontologie restauratrice.

Cette innovation répond à la nécessité de limiter le phénomène de contraction de polymérisation, ayant lieu lors du photo-durcissement des composites.

Cette contraction est responsable de différents effets secondaires indésirables :

- l'apparition de hiatus à l'interface composite-dent pouvant mener à la survenue de caries secondaires,
- la modification de l'anatomie de la dent restaurée,
- la modification de l'occlusion préalablement établie,
- l'apparition de zone de fragilité dans le composite, pouvant mener à la fracture de celui-ci (2,12).

En plus de diminuer cette contraction de prise, ce type de composite permet également de limiter le relargage de monomères méthacrylates (13). Ceux-ci sont des précurseurs du Bisphénol A, un perturbateur endocrinien mimant les effets des œstrogènes et susceptible d'entraîner différentes pathologies (voir le chapitre sur les inconvénients biologiques des composites classiques, chapitre 1.5.2.2).

Mais tout d'abord, attachons-nous à définir ce qu'est un Ormocer :

Les Ormocers, ou ORganically MODified CERamics, sont des matériaux polymères hybrides non-métalliques possédant une fraction organique et une fraction inorganique liées par des liaisons covalentes stables et réalisés à partir d'alkoxysilanes organo-modifiés, de polymères organo-fonctionnalisés, ou des deux (14,15). Ils sont formés de co-polymères organo-inorganiques et de charges silanisées (16,17). L'infrastructure à base de dioxydes de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) des Ormocers est très semblable à celle des céramiques, et c'est de cette structure commune que les Ormocers tirent leur nom.

En plus de posséder des propriétés de chacun de ses composants organiques et inorganiques, les Ormocers présentent également des propriétés nouvelles supplémentaires qui les rendent très attractifs dans leur utilisation en tant que matériaux de restauration (18,19).

Tout comme les composites conventionnels, les composites Ormocers peuvent être malléable (de forte viscosité) ou fluide (de faible viscosité). Nous trouverons des Ormocers qui s'appliquent par incrément de 2mm, ou bien des Ormocers à placement de masse, dits bulk **[glossaire]**.



Ces matériaux ont été mis au point par l'institut Fraunhofer, institut allemand spécialisé dans la recherche en sciences appliquées en collaboration avec l'école polytechnique de Hanovre (Allemagne). Les produits Ormocers furent commercialisés en tant que matériaux d'obturation dentaire à partir de 1998 et n'ont depuis cessé d'être améliorés (2,20).

En dehors de l'industrie dentaire, les Ormocers sont également utilisés dans l'électronique, les microsystèmes, les systèmes optiques, la conservation alimentaire, les revêtements anti-corrosifs ou anti-rayures (21,22).

## 1.1 Composition

Comme indiqué précédemment, les Ormocers se distinguent principalement des autres composites par la composante inorganique de leur matrice (7,16). On retrouve donc dans leur composition une matrice inorganique, mais également comme dans les résines conventionnelles une matrice organique ainsi que des charges et des agents de couplage.

### 1.1.1 La matrice

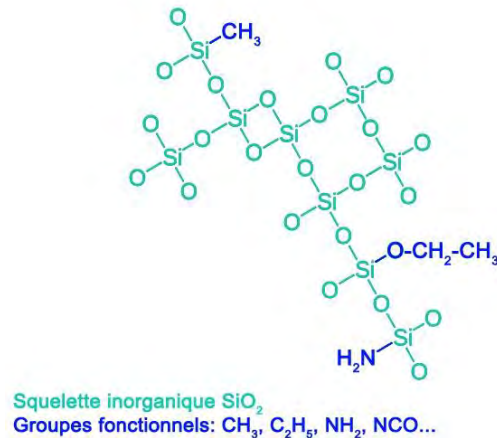


**Figure 2** : Représentation de l'intrication des matrices organique et inorganique

Elle sert de support et de liant entre les différents constituants du composite. Elle est composée d'une partie organique, et d'une partie inorganique **[Figure 2]**.

### 1.1.1.1 Matrice Inorganique

Elle s'articule autour d'une infrastructure de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). C'est sur ce squelette inorganique que viennent se fixer des motifs organiques polymérisables ou fonctionnels (23) [Figure 3].



**Figure 3** : Réseau inorganique de la matrice

Chimiquement, les Ormocers peuvent donc être décrits comme des polyalkoxysiloxanes (24).

Par rapport à une matrice possédant uniquement un réseau organique, cette structure inorganique permet d'améliorer les propriétés mécaniques, la résistance à l'usure et à l'abrasion (19), l'adaptation marginale du matériau, ainsi que de réduire la contraction de polymérisation de ce dernier (25). Elle influencera l'élasticité et les propriétés de polarité, de conductivité, d'interface du matériau (propriétés d'adhésion, énergie de surface) (7,22).

La matrice inorganique est formée lors du procédé Sol-Gel par le laboratoire commercialisant le composite, le praticien n'a donc pas d'influence sur la formation de ce réseau.

Le réseau inorganique est formé par des siloxanes organisés en réseau dont certains sont fonctionnalisés par des groupes organiques types  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ ,  $\text{N}^+\text{Me}_3\text{Cl}^-$  (17).

### 1.1.1.2 Matrice Organique

Elle constitue la seconde trame de support du composite, et élabore un réseau tridimensionnel qui ne se formera définitivement qu'à la photopolymérisation. Ces polymères organiques influenceront la polarité, la capacité à établir des liaisons interchaînes, la dureté et les caractéristiques optiques du matériau (7).

On y retrouve :

- des groupes organiques réactionnels qui établiront le maillage tridimensionnel lors de la polymérisation.
- des groupes fonctionnels qui donneront certaines propriétés au matériau.
- des inhibiteurs de prise.
- des abaisseurs de viscosité (désormais présents que chez les composites « Ormocer-like », c'est-à-dire les composites 70 % matrice Ormocer/ 30 % matrice conventionnelle).
- un système initiateur pour déclencher la polymérisation radicalaire comme dans les matrices des composites conventionnels.

#### 1.1.1.2.1 Les groupes réactionnels

Les résines d'obturation Ormocers actuellement commercialisées (Admira Fusion, Admira Fusion Xtra, Admira Fusion Xbase) ne contiennent aucun monomère conventionnel libre dans leur matrice (26–29).

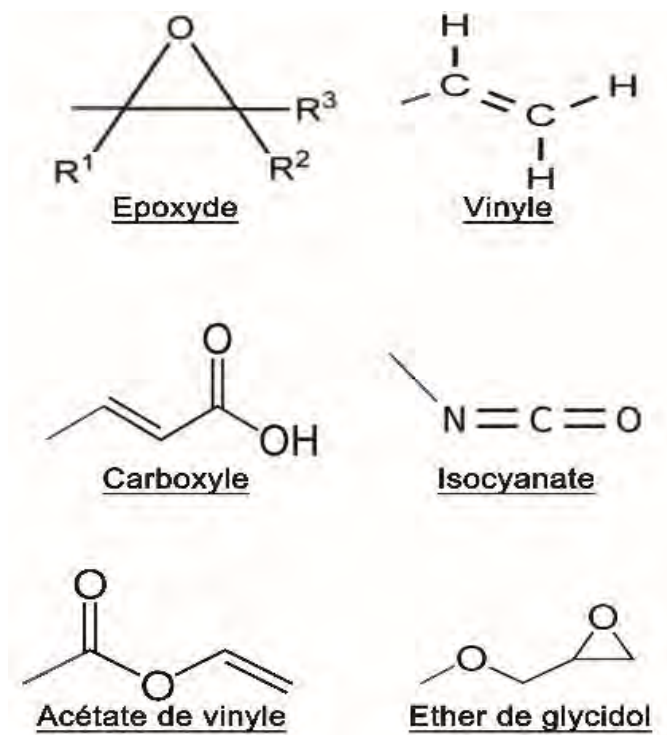
Les éléments qui formeront la partie organique du composite (les groupes réactionnels) sont portés par la portion inorganique des Ormocers. Ces larges molécules inorganiques sont donc fonctionnalisées par des groupes méthacrylates (27). Ainsi, l'analyse d'un composite Ormocer avant photopolymérisation par Chromatographie en phase gazeuse/ Spectrométrie de masse (GC-MS) ne révèle aucun monomère libre ; mais le même échantillon étudié par Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) présente ces molécules inorganiques porteuses de groupes méthacrylates (27).

L'absence de monomères Bis-GMA et de ses dérivés vise à limiter les effets oestrogen-like du Bisphénol A produit par leur dégradation, et ainsi maintenir leur excellente biocompatibilité (23).

Parmi les groupes réactionnels de polymérisation, on retrouve entre autres **[Figure 4]** :

- Des groupes époxydes.
- Des groupes vinyles.
- Des groupes carboxyles.
- Des isocyanates.
- Des groupes acétates de vinyles.
- Des éthers de glycidol.

Ce sont ces groupes qui seront activés par les radicaux libres formés par les photo-initiateurs lors de la photopolymérisation, et qui établiront des liaisons entre eux pour former le réseau organique (22,30).

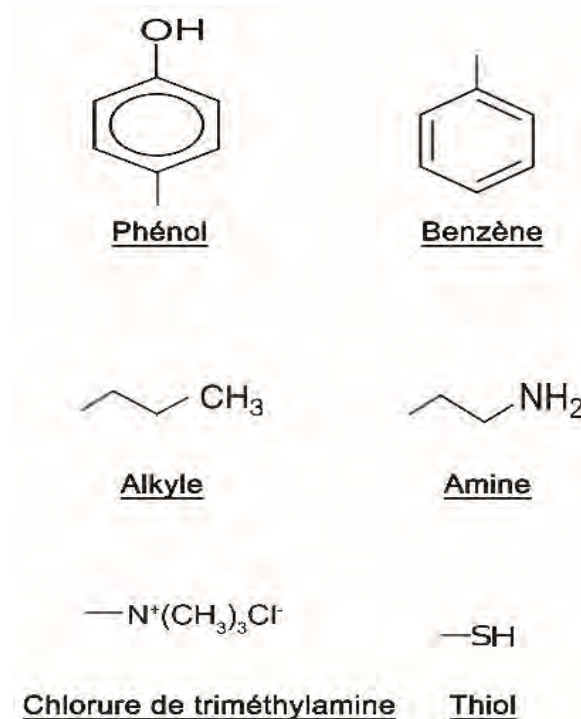


**Figure 4 :** Exemple de groupe réactifs à la photopolymérisation

## 1.1.1.2.2 Les groupes fonctionnels

Ces groupes, également portés par la partie inorganique du matériau, vont modifier les propriétés intrinsèques du matériau.

Ils sont de natures très variées : il peut par exemple s'agir de phénols, de benzènes, d'alkyles, d'amines primaires, de chlorure de triméthylamine ou de thiols (22,30)[**Figure 5**].



**Figure 5 :** Exemple de groupes fonctionnels

## 1.1.1.2.3 Les abaisseurs de viscosité

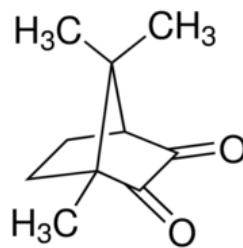
Etant donné qu'il s'agit de monomères de Bis-GMA ou de diuréthanes diméthacrylates, les abaisseurs de viscosité ne sont retrouvés que dans les matériaux à base Ormocer (ou « Ormocer-like », comme l'Admira) mais pas dans les matériaux 100 % Ormocers actuels.

Cependant contrairement aux résines composites conventionnelles les Ormocers ne semblent pas présenter une viscosité trop importante, même sans additifs. Nous aborderons ce point plus en détails lors du chapitre 1.3.1.3 sur la viscosité des Ormocers.

#### 1.1.1.2.4 Le système initiateur de polymérisation

Il est composé d'un photosensibilisateur et d'un amorceur. En présence d'un activateur (dans le cas des composites photo-polymérisables, il s'agit d'un photon), un complexe photosensibilisateur-amorceur va se former et générer un radical libre qui amorcera la polymérisation.

Dans les Ormocers commercialisés actuellement, le système initiateur utilisé est basé sur l'utilisation de la camphorquinone (CQ) comme photosensibilisateur, dont le pic d'absorption se situe à 466,5 nm (4,27) **[Figure 6]**.



**Figure 6** : Structure de la camphorquinone

La CQ est couplée à une amine tertiaire qui va servir d'amorceur et limitera les effets cytotoxiques de la CQ (31).

Nous détaillerons le processus par lequel le système initiateur est mis en jeu au cours du chapitre 1.2.3 sur la photopolymérisation.

#### 1.1.1.2.5 Les inhibiteurs de prise

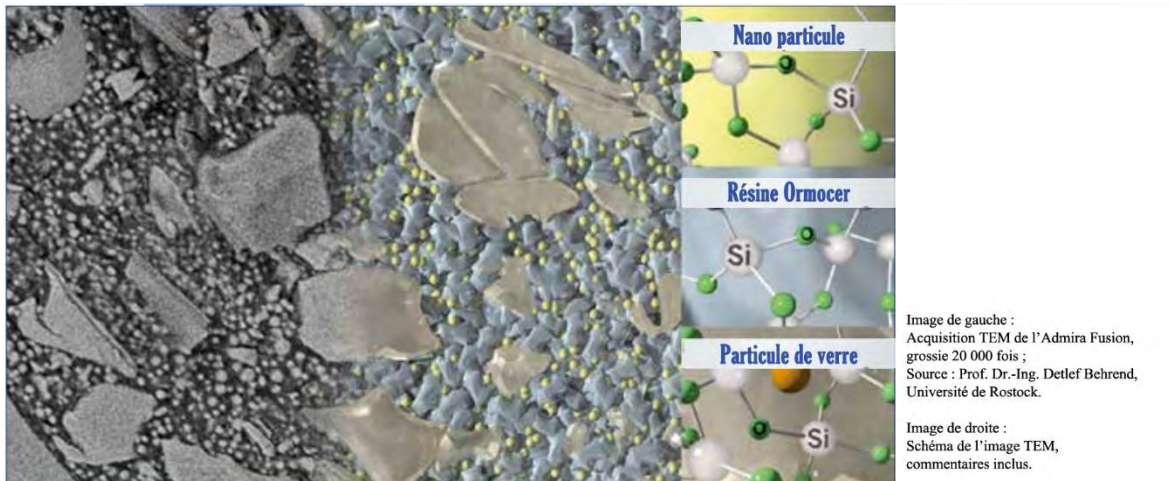
L'ajout d'inhibiteurs est nécessaire pour empêcher la polymérisation du composite dans sa compule. Ils empêchent la polymérisation spontanée des groupements réactionnels dans certaines conditions de stockage (selon la chaleur, la lumière). Ce sont généralement des dérivés du phénol qui sont ajoutés comme inhibiteurs de polymérisation (32) :

- hydroquinone (peut provoquer des décolorations).
- monométhyl éther d'hydroquinone.
- BHT : (2, 4, 6-tritertiary-butyl phénol).

A noter que l'oxygène atmosphérique agit également comme un inhibiteur de prise : en réagissant avec les radicaux libres présents, il empêche la polymérisation d'une couche d'oligomères de 50 à 500 nm à la surface des polymères. Les doubles liaisons qui n'ont ainsi pas réagi permettent l'apport d'incrément successifs de composite en polymérisant entre chaque couche (4).

### 1.1.2 Les charges

Les charges que l'on retrouve au sein des composites Ormocers sont des charges inorganiques silanisées (16). Tous les Ormocers actuellement commercialisés appartiennent à la catégories des Ormocers nano-hybrides (33), ce qui signifie qu'ils contiennent un mélange de charges de différentes tailles et de différentes compositions (32).



**Figure 7** : Image en Microscopie Electronique à Transmission d'un Ormocer

Les charges employées dans les Ormocers de l'industrie dentaire sont de nature uniquement inorganique, et viennent s'intercaler entre les chaînes carbonées de la matrice. On en retrouve deux sortes : des charges de verre-céramiques d'environ 1  $\mu\text{m}$  et des nanocharges de 20 à 50 nm (34). Ces charges sont donc constituées dans les deux cas d'oxydes de silicium (silicates), mais sont différentes en termes de dimensions et de configurations tridimensionnelles **[Figure 7]**.

Ces charges influent sur l'expansion thermique et la stabilité chimique du matériau (7), mais aussi sur ses propriétés mécaniques : elles améliorent la rigidité, la dureté, la résistance à la compression, et diminuent la résistance à la flexion et à la traction (32).

### 1.1.3 Les agents de couplage

Les agents de couplage sont des molécules bifonctionnelles chargées de réaliser l'interaction entre la matrice et les charges qui s'y mêlent. Dans les composites, l'agent de couplage employé est généralement un silane [glossaire] (4) [Figure 8].

Nom	Formule
Vinyltriéthoxysilane	$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Méthacryloxypropyltriéthoxysilane	$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
3-Glycidyloxypropyltriméthoxysilane	$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$
3-Aminopropyltriéthoxysilane	$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
3-Mercaptopropyltriéthoxysilane	$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$

Figure 8 : Agents de couplage du silane

S'ils sont de natures diverses, les agents de couplage s'articulent selon une architecture récurrente divisible en trois éléments [Figure 9] :

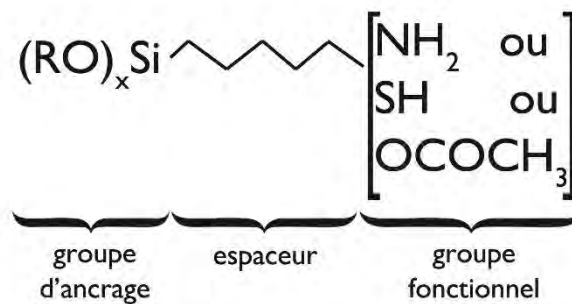


Figure 9 : Structure type d'un agent de couplage



- **Un groupe d'ancrage** : situé à une extrémité, il s'agit d'un mono, di ou tri alkoxy silane. Il réagira par condensation avec les groupes hydroxyles superficiels des charges : phénomène appelé l'ensimage [*glossaire*] des charges.

- **Un espaceur** : liant les deux extrémités, il peut faire varier non seulement la taille mais également la polarité de la molécule.

- **Un groupe fonctionnel** : Différents types de groupement peuvent occuper cette fonction (amine, thiol, ester d'acide acétique...). Ce groupe réagira lors de la polymérisation avec les polymères de la fraction organique de la matrice pour former des liaisons covalentes (4,35).

Il faut cependant remarquer que contrairement aux composites conventionnels, seule une petite partie de la matrice est de composante organique chez les Ormocers. La matrice inorganique étant composée de siloxanes, ces derniers vont directement établir des liaisons avec les fonctions hydroxyles libres présentes à la surface des charges, sans intermédiaires. Les agents de couplage ne servent donc à lier les charges qu'à la partie organique de la matrice.

## 1.2 Elaboration des composites Ormocers

Le réseau inorganique va être créé dans un temps pré-clinique par le laboratoire commercialisant le composite Ormocer via le procédé Sol-Gel, détaillé ci-après. Une fois ce réseau stabilisé et des composants organiques liés à celui-ci, le composite est conditionné et mis à la disposition des praticiens. Ces derniers, lors du placement du composite au contact du tissu dentaire, procéderont à la photopolymérisation du matériau. Le réseau organique se formera alors en créant des liaisons covalentes entre les groupements organiques réactionnels fonctionnalisant une partie des groupements silanes de la matrice et des charges (36).

## 1.2.1 Création du réseau inorganique : le Processus Sol-Gel

### 1.2.1.1 *Historique et définitions*

La création de ce réseau inorganique se fait selon un procédé basé sur une réaction de solution-gélification, abrégée « Sol-Gel » (23,37). La technologie Sol-Gel trouve ses racines dans la synthèse des colloïdes **[glossaire]** et des matériaux d'oxydes poreux issue des travaux d'Ebelen (1846), Tishchenko (1899) et Yoldas (1975). L'ensemble de ces approches classiques a exploité les transformations hydrolytiques des esters d'acides silicés, des alcoxysilanes, des sels alcooliques de métaux, des alkoxydes métalliques et a permis la création de ce procédé.

Le procédé Sol-Gel est une méthode de fabrication de matériaux basée sur la gélation d'un sol **[glossaire]** et le retrait des solvants excédentaires. Il permet ainsi la création d'un réseau d'oxydes, le gel **[glossaire]**, par des réactions de polycondensation progressives de précurseurs moléculaires dans un milieu liquide (38). Cette méthode appartient au domaine de la chimie douce, chimie utilisant des réactions à température ambiante dans des cuves de réaction ouvertes. Ces réactions s'inspirent de celles qui se produisent dans les systèmes biologiques (39).

L'obtention de produits siliceux solides se fait donc ici par gélation plutôt que par cristallisation ou précipitation, procédés mieux connus car plus anciens.

Dans le processus de fabrication de matériau via le procédé Sol-Gel, le silicium se distingue des métaux de transition comme un élément particulièrement intéressant. En effet, sa moindre électropositivité limite les risques d'attaques nucléophiles dans les structures auxquelles il est intégré, ce qui permet d'obtenir des matériaux plus stables et plus simples à manipuler que les matériaux à base de métaux de transition.

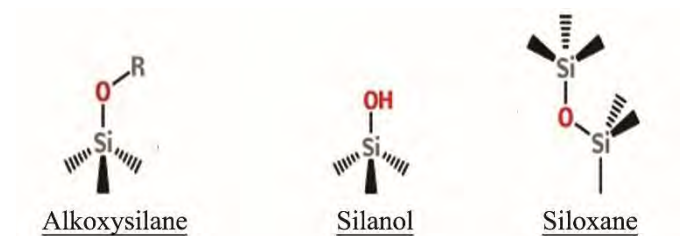
On décompose le procédé Sol-Gel en 4 étapes :

- **L'Hydrolyse et la Condensation** des précurseurs.
- **La Gélation.**
- **Le Vieillissement.**
- **Le Séchage.**

### 1.2.1.2 Première étape : l'Hydrolyse et la Condensation

#### 1.2.1.2.1 Réactions détaillées

Cette première étape va consister à transformer des précurseurs silanols (Si-OH) [*glossaire*] et alcoxysilanes (Si-OR) présents dans le mélange réactionnel en chaînes de siloxanes (Si-O-Si) [**Figure 10**]. Pour obtenir un gel, il faut former un maximum de liaisons siloxanes et donc diminuer la quantité de groupements silanols et alcoxysilanes résiduels dans le produit final.



**Figure 10** : Groupe Silicium-Oxygène d'importance dans le Procédé Sol-Gel

Les précurseurs les plus souvent utilisés sont le verre liquide (c'est-à-dire une solution de silicate de sodium, de formule générale  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) et les alcoxysilanes ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ).

Selon la nature des précurseurs, on différenciera les systèmes à base d'alcoxysilanes et les systèmes à base de verre liquide, qui possèdent chacun leurs particularités.

Systèmes à base d'alkoxysilanes :

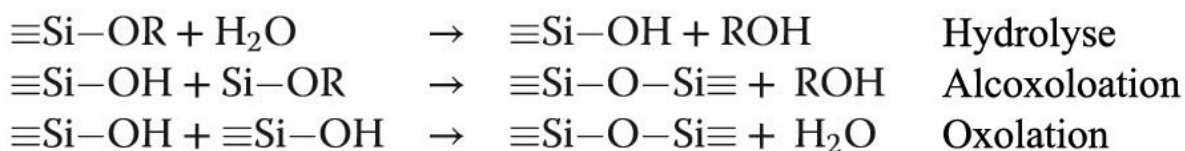
- La formation du silanol se fait par une réaction d'hydrolyse, qui transforme les alkoxysilanes en silanols par l'addition d'eau.
- Les alkoxysilanes  $\gamma$  sont présents soit purs, soit dilués dans un solvant organique (principalement des alcools).
- Ils sont plus complexes à manipuler mais offrent plus de possibilités de contrôler la morphologie et les propriétés du produit final.

Systèmes à base de verre liquide :

- Les silanols sous leur forme hydroxyle Si-OH se forment lors du changement de pH à partir de l'alkoxyde de silicium Si-O<sup>-</sup>.
- Le solvant utilisé est systématiquement de l'eau.

Les mécanismes réactionnels vont être les mêmes pour tous les précurseurs contenant du silicium, ainsi que pour les espèces monomériques, oligomériques et polymériques.

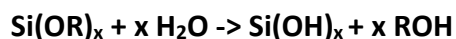
De manière générale, on distinguera trois réactions dans cette phase : l'hydrolyse d'un alkoxysilane en silanol, la condensation d'un silanol et d'un alkoxysilane (l'alcoxolation) et la condensation de deux silanols entre eux (l'oxolation) **[Figure 11]**.



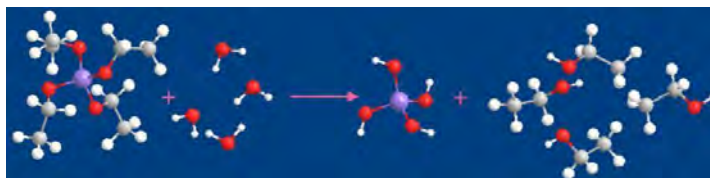
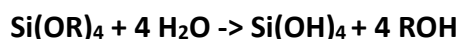
**Figure 11** : Réactions d'hydrolyse et de condensation

L'hydrolyse :

Un alkoxyasilane  $\text{Si}(\text{OR})_x$ , formé d'un atome de silicium et de x groupements alkoxyles, va subir une hydrolyse pour donner un silanol et x alcools selon la réaction suivante :



Par exemple, un tétraéthylorthosilicate  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  pourra être hydrolysé en un silanol  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et quatre éthanol  $\text{EtOH}$  selon la réaction exprimée et illustrée ci-dessous **[Figure 12]** :



**Figure 12** : Modélisation de la réaction d'hydrolyse

Dans un milieu acide, cette hydrolyse sera d'autant plus rapide que le précurseur a une densité électronique élevée, et donc porteur de radicaux R :  $\text{SiOR}_4 > \text{SiOR}_3(\text{OH}) > \text{SiOR}_2(\text{OH})_2 > \text{SiOR}(\text{OH})_3 > \text{Si}(\text{OH})_4$ . Inversement dans un milieu basique, plus le précurseur sera électrophile plus l'hydrolyse sera rapide (40).

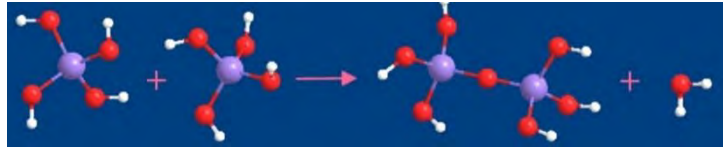
Autant en conditions acides que basiques, plus l'encombrement stérique des précurseurs sera faible plus ils auront tendance à s'hydrolyser : ainsi, les chances d'hydrolyse des alkoxyasilanes diminuent lorsque leur groupes alkoxyles sont ramifiés ou que leurs chaînes carbonées s'allongent.

Condensation par alcoxylation ou oxolation :

Les silanols produits par l'hydrolyse ou initialement présents vont être le siège de deux types de réactions : l'oxolation et l'alcoxylation.

Réaction d'oxolation :

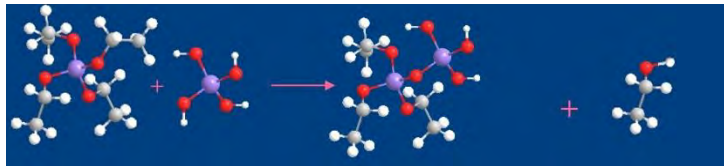
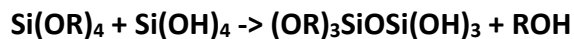
Deux silanols réagissent ensemble pour former un pont siloxane (Si-O-Si) et une molécule d'eau, selon la réaction **[Figure 13]** :



**Figure 13** : Modélisation de la réaction d'oxolation

Réaction d'alcoxolation :

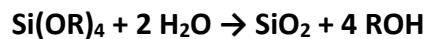
Un alcoxysilane réagira avec un silanol dans un processus d'alcoxolation pour former un pont siloxane et 4 groupements alcools **[Figure 14]**.



**Figure 14** : Modélisation de la réaction d'alcoxolation

## 1.2.1.2.2 Paramètres réactionnels des systèmes alcoxysilanes

La réaction globale lors de l'application du procédé Sol-Gel aux tétraalkoxysilanes est donnée par la réaction :



Dans les systèmes alcoxysilanes, la réaction d'hydrolyse est un prérequis nécessaire pour générer des silanols à partir des alcoxysilanes présents avant que la condensation ne survienne.

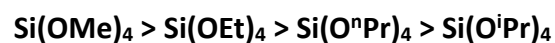
De nombreux paramètres influencent les réactions d'hydrolyse et de condensation, et leur variation délibérée permettra de modeler les matériaux afin de leur donner les caractéristiques que l'on recherchera chez eux.

Ces paramètres sont :

- Le type de précurseur(s).
- Le Ratio groupe alkoxy/eau (Rw).
- Le type de catalyseurs.
- Le type de solvant.
- La température.
- Le pH.
- La concentration relative et absolue des composants du mélange de précurseurs.

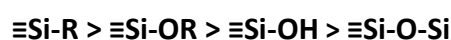
#### 1.2.1.2.2.1 Les types de précurseurs

La stabilité hydrolytique des alcoxysilanes est influencée par des facteurs stériques. Le branchement d'un groupe alkoxy ou l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée portée augmentent la densité électronique des alcoxysilanes. La densité électronique augmente donc dans l'ordre :



**Me** : groupe methyl  
**Et** : groupe ethyl  
<sup>n</sup>**Pr** : groupe n-propyl  
<sup>i</sup>**Pr** : groupe isopropyl

De plus, les effets inductifs des substituants attachés à l'atome de silicium sont très importants, car ils stabilisent ou déstabilisent les états de transition lors des réactions d'hydrolyse et de condensation. La densité électronique au niveau de l'atome de silicium diminue dans cet ordre :



Lors des réactions d'hydrolyse et de condensation, le nombre de substituants hydroxyles et de liaisons siloxanes va augmenter, ce qui entrainera une diminution de la densité électronique du silicium porteur et une augmentation de son électrophilie.

En conditions acides, la densité électronique autour de l'atome de silicium devrait être élevée car la charge positive de l'état de transition y est alors davantage stabilisée. Par conséquent, le taux de réaction pour l'hydrolyse et la condensation augmente avec la densité électronique.

De même en conditions basiques, l'état de transition chargé négativement doit également être stabilisé pour favoriser ces réactions. Les taux d'hydrolyse et de condensation augmente lorsque la densité électronique autour du silicium diminue.

#### **En conditions acides :**

Les réactions passent par une phase de transition chargée positivement. Le silicium réagira d'autant plus que sa densité électronique sera forte et son électrophilie faible. A partir de ces données, on comprend que :

- Le taux de réaction d'hydrolyse et de condensation augmente lorsque sa densité électronique augmente, donc que son électrophilie diminue.
- Le taux de réaction d'hydrolyse et de condensation décroît dans l'ordre  $\text{Si(OR)}_4 > \text{SiOH(OR)}_3 > \text{Si(OH)}_2(\text{OR})_2 > \text{Si(OH)}_3\text{OR} > \text{Si(OH)}_4 > \text{Si-O-Si}$ .
- Les siliciums terminaux étant porteurs de moins de liaisons siloxanes ou de groupes hydroxyles que les siliciums centraux, ils sont plus réactifs que ces derniers ce qui donnera principalement des réseaux en chaînes.

#### **En conditions basiques :**

A l'inverse de la situation en conditions acides, les réactions passent par une phase de transition chargée négativement. Le silicium réagira d'autant plus que sa densité électronique sera faible et son électrophilie forte.



Nous en déduisons que :

- Le taux de réaction d'hydrolyse et de condensation augmente lorsque sa densité électronique diminue et que son électrophilie augmente.
- Le taux de réaction d'hydrolyse et de condensation augmente dans l'ordre  $\text{Si(OR)}_4 < \text{SiOH(OR)}_3 < \text{Si(OH)}_2\text{(OR)}_2 < \text{Si(OH)}_3\text{OR} < \text{Si(OH)}_4 < \text{Si-O-Si}$ .
- Les siliciums centraux étant porteurs de davantage de liaisons siloxanes ou de groupes hydroxyles que les siliciums terminaux, ils sont plus réactifs que ces derniers ce qui donnera majoritairement des réseaux tridimensionnels ramifiés.



### En résumé :

R = chaîne carbonée  
 th = taux d'hydrolyse  
 tc = taux de condensation  
 de<sup>-</sup> = densité électronique  
 e<sup>ph</sup> = électrophilie

#### Dans toutes les situations :

Si R ↗, de<sup>-</sup> ↗.

de<sup>-</sup> : Si-R > Si-OR > Si-OH > Si-O-Si .

t<sub>h</sub> et t<sub>c</sub> ↗ le nombre de -OH et de -O-Si ; ↘ de<sup>-</sup> et ↗ e<sup>ph</sup>.

Acidité de SiOH ↗ quand nombre de liaisons Si-O-Si ↗ .

#### En conditions acides:

t<sub>h</sub> et t<sub>c</sub> ↗ quand de<sup>-</sup> ↗, donc quand e<sup>ph</sup> ↘.

t<sub>h</sub> et t<sub>c</sub> Si-R > Si-OR > Si-OH > Si-O-Si .

Les réactions aux Siliciums terminaux sont favorisées, donnant majoritairement des réseaux en chaînes.

#### En conditions basiques:

t<sub>h</sub> et t<sub>c</sub> ↗ quand de<sup>-</sup> ↘, donc quand e<sup>ph</sup> ↗.

t<sub>h</sub> et t<sub>c</sub> Si-O-Si > Si-OH > Si-OR > Si-R .

Les réactions aux Siliciums centraux sont favorisées, donnant majoritairement des réseaux 3D réticulés.

De plus, on notera que l'acidité des groupes silanols augmente avec le nombre de liaisons siloxanes établies avec le silicium. Cela entraîne une variation du PZC selon le degré de condensation d'une molécule de siloxane.

## 1.2.1.2.2.2 Le Ratio groupe alkoxy/eau (Rw)

La réaction globale de la transformation des tétraalkoxysilanes par le procédé Sol-Gel implique que deux équivalents d'eau ( $Rw=2$ ) sont nécessaires pour convertir  $Si(OR)_4$  en  $SiO_2$ . Quatre équivalents d'eau ( $Rw=1$ ) sont nécessaires pour hydrolyser complètement le  $Si(OR)_4$  en l'absence de phénomène de condensation [Figure 15].

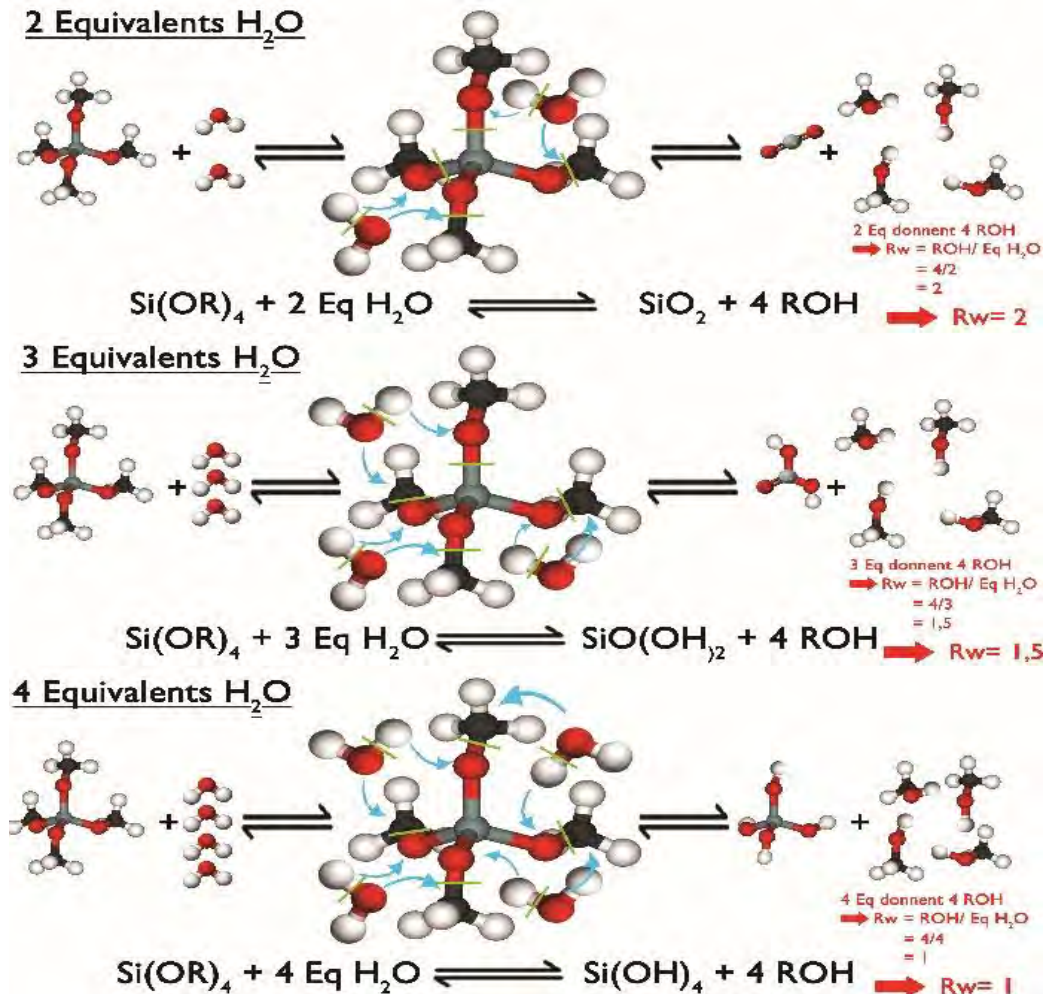


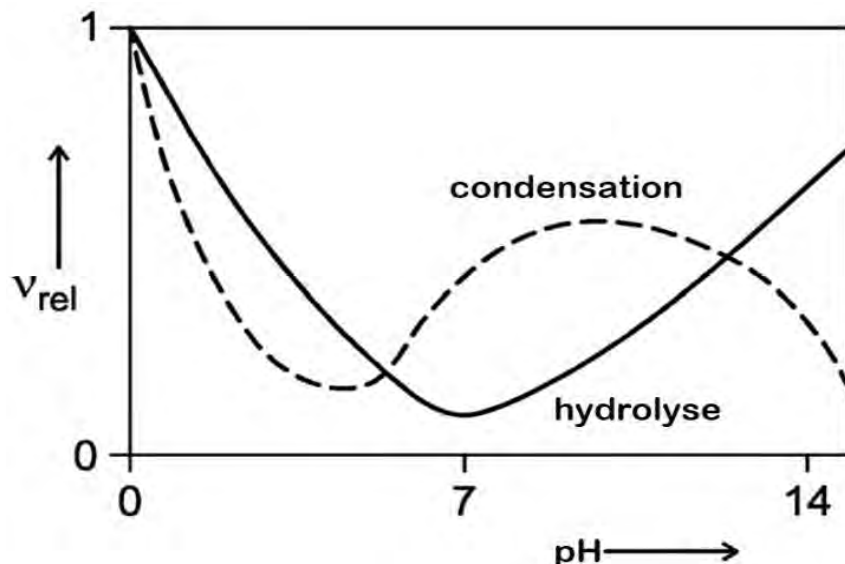
Figure 15 : Influence du  $Rw$  sur l'hydrolyse du  $Si(OR)_4$

Augmenter la proportion d'eau (donc, diminuer  $Rw$ ) privilégie la formation de groupes silanols par rapport à la formation de ponts siloxanes. Ainsi, on retiendra la règle générale qu'un  $Rw \gg 2$  favorise la réaction de condensation et qu'un  $Rw \leq 1,5$  favorise la réaction hydrolytique.

Tout comme le type de catalyseurs, le  $Rw$  influence donc grandement les propriétés des gels de silice (38).

## 1.2.1.2.2.3 Les catalyseurs et le pH

Les réactions Sol-Gel des alkoxy-silanes sont le plus souvent catalysées par un acide ou une base. Comme nous l'avons vu précédemment, les mécanismes réactionnels en conditions acides ou basiques sont différents. Le pH influera différemment sur les taux des réactions de condensation et d'hydrolyse [Figure 16].



**Figure 16** : Variations des taux d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH.

Le taux de réaction de l'hydrolyse est minimal à pH=7.

Le taux de condensation est minimal lorsque le pH est proche de 4,5 : cette valeur correspond au point isoélectrique de la silice, pour lequel les particules du sol peuvent s'approcher les unes des autres sans présenter de barrière électrostatique.

En conditions acides (à  $\text{pH} < 5$ ), l'hydrolyse est favorisée et c'est la condensation qui déterminera la vitesse de la réaction globale. Un grand nombre de monomères et de petits oligomères porteurs de groupes réactifs hydroxyles sera formé simultanément.

A contrario en conditions basiques (à  $\text{pH} > 5$ ), c'est l'hydrolyse qui déterminera le taux de réaction globale puisque les espèces hydrolysées tout juste formées seront immédiatement consommées du fait de l'importante vitesse de condensation.

#### 1.2.1.2.2.4 Le solvant

Le solvant joue un rôle fondamental dans l'homogénéisation du mélange réactionnel, en particulier au début de la réaction. Sa polarité, son moment dipolaire, sa viscosité, son caractère protique ou aprotique influencent le taux de réaction et donc la structure du matériau final.

Les solvants polaires, et en particulier les solvants protiques **[glossaire]** comme l'eau, les alcools ou le formamide, stabilisent les espèces polaires de la forme  $[\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y]_n$  par des liaisons hydrogènes. Ces dernières jouent en général un rôle très important dans les systèmes Sol-Gel.

Les solvants apolaires (le tétrahydrofuran ou le dioxane) sont parfois employés avec des espèces comme les monoorganotrialkoxysilanes  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$  ou avec les systèmes alkoxysilanes qui ne sont pas complètement hydrolysés.

#### 1.2.1.2.3 Paramètres réactionnels des systèmes de verre liquide

Les solutions aqueuses d'acides siliciques, aussi appelées « verres liquides », subissent le procédé Sol-Gel selon une réaction que l'on peut synthétiser sous la forme :



L'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  se forme lorsque le verre liquide réagit avec un acide ou lorsqu'un échange ionique a lieu entre un ion  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}^+$ . Cet acide n'est stable que lorsqu'il est en solution à un  $\text{pH} < 7$ . A des pH plus élevés on retrouve des espèces déprotonées, principalement  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , en solutions diluées ( $< 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ou concentrées ( $< 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

A l'inverse des systèmes à alkoxysilanes, il n'y a que trois principaux paramètres que l'on peut modifier pour contrôler la morphologie et les propriétés du produit final : la concentration des précurseurs, la présence de sels et le pH de la solution.

Nous devons distinguer dans l'emploi de ce système trois régimes de pH :

- **pH<2** : Lorsque le pH est inférieur à 2, les espèces d'acides siliciques sont chargées positivement. Le taux de réaction de condensation est proportionnel à la concentration en ions H<sup>+</sup>.
- **2<pH<7** : Lorsque le pH est compris entre 2 et 7, le taux de la réaction de condensation est proportionnel à la concentration en ions OH<sup>-</sup> et augmente donc lorsque le pH diminue.
- **pH>7** : Lorsque le pH est supérieur à 7, le taux de solubilité des particules est maximal. La solution contient alors essentiellement des espèces anioniques qui se repoussent les unes les autres et ne s'agrègent donc pas.

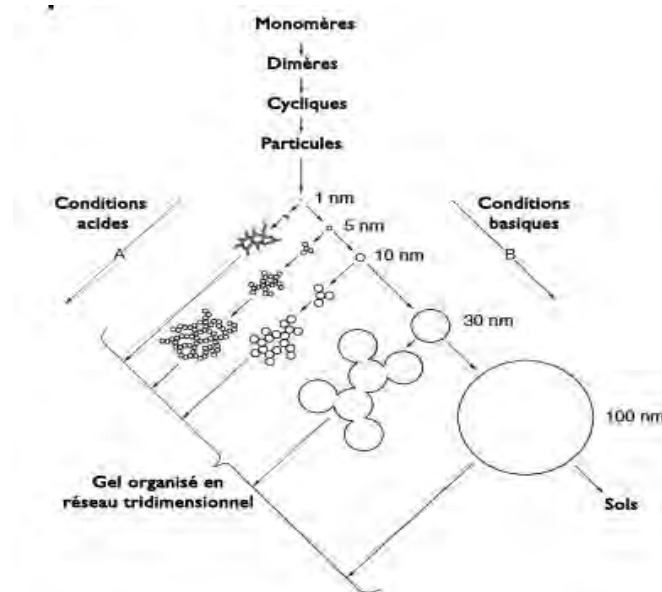
Dans le procédé Sol-Gel, la présence d'électrolytes va donc d'une part modifier la manière dont les précurseurs s'assemblent entre eux mais va également influencer le processus de gélation.

#### 1.2.1.3 Deuxième étape : La Gélation

Nous allons à présent aborder le déroulement de la transition Sol-Gel, ou gélation, c'est-à-dire la phase où les particules présentes dans le sol vont s'agréger les unes aux autres pour former un réseau tridimensionnel, le gel.

##### 1.2.1.3.1 Principe général

Au cours de l'étape initiale des réactions Sol-Gel, de petites particules oligomériques tridimensionnelles portant des groupes hydroxyles à leur surface sont formées. Ces dernières vont jouer un rôle de briques unitaires dans la construction du gel. Selon les conditions dans lesquelles ces particules réagissent, elles vont avoir tendance soit à poursuivre leur croissance pour former des particules plus volumineuses (se produit plutôt lorsque les conditions environnementales de la réaction seront basiques) soit à s'agréger ensemble (ce qui aura lieu principalement en conditions acides) **[Figure 17]**.



**Figure 17 :** Edification structurelle des gels de silice en fonction

**Attention :** L'aggrégation de particules oligomériques n'aboutit pas systématiquement à un processus de gélification : cela peut aboutir à la formation de particules de plus grandes tailles possédant une sous-structure polymérique.

Encore une fois le comportement de ces plus grosses particules, qu'elles restent en suspension dans le sol ou qu'elles s'agglomèrent entre elles en un réseau tridimensionnel, dépend des conditions expérimentales influençant la stabilité du sol.

Au fur et à mesure de la condensation des particules du Sol, ce dernier voit sa viscosité augmenter. Sous réserve que le sol soit initialement suffisamment concentré en précurseurs, la viscosité va continuer d'augmenter rapidement jusqu'à l'obtention d'une masse de gel élastique dont la forme reste stable. Ce passage d'une dispersion colloïdale visqueuse à la formation d'un réseau continu est défini par le point de transition Sol-Gel (ou point de Gel).

#### 1.2.1.3.2 Point de gel et temps de gel

D'un point de vue pratique, le temps de gel ( $t_{gel}$  = moment auquel le point de gel est atteint après le début des réactions d'hydrolyse et de condensation) est déterminé en retournant le contenant où a lieu la réaction. On constate alors que rien ne coule du récipient car les mailles du gel retiennent le liquide. Le volume occupé par le gel est le même que le volume initial.

L'atteinte du  $t_{gel}$  est accélérée par les paramètres augmentant le taux de réaction de condensation précédemment décrits, et la présence de catalyseurs permet de réduire d'un facteur 10 la durée nécessaire pour l'atteindre.

Par exemple, les valeurs moyennes du  $t_{gel}$  de l'orthosilicate de tétraméthyle  $Si(OMe)_4$  sont de 1000 heures en l'absence de catalyseurs, de 106h en présence de 0,05 mol d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  et de 92h en présence de 0,05 mol d'acide chlorhydrique HCl.

#### 1.2.1.3.3 Modèles du processus de Gélation

Différentes théories, chacune présentant ses avantages, modélisent le processus de gélation :

##### **Théorie de la percolation :**

La représentation la plus simple de la gélation est celle de particules qui grossissent par agrégation ou par condensation jusqu'à ce qu'elles se percutent pour former des amas (ou clusters) de particules. Ces derniers voient leur volume augmenter par répétitions des collisions. Le gel est formé lorsque la dernière liaison entre les deux derniers clusters de particules est établie.

Cette théorie offre une description simple de la gélation et permet, par l'emploi de modèles mathématiques, de calculer un seuil de percolation au-delà duquel on considère que tous les clusters sont liés entre eux.

Il convient cependant de garder à l'esprit deux points :

- Dans la réalité, un certain nombre de clusters non-liés persistent encore lorsque le point de gel est atteint. Il s'agit d'un élément important à prendre en compte dans le vieillissement des gels (voir ci-après).
- La dernière liaison aboutissant à la formation du dernier cluster étendu n'est pas différente des liaisons formées plus tôt : le processus de gélation n'est pas un évènement thermodynamique particulier.

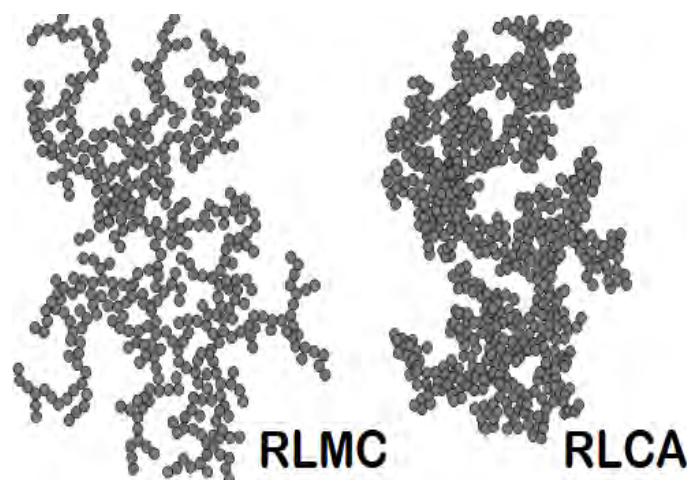
### **Modèles de grossissement cinétique :**

Ces modèles permettent une description alternative de la gélification. Ils expliquent les différentes microstructures observées lors du changement des conditions de réaction. Selon ces conditions, l'accroissement des systèmes de silicates se ferait principalement par condensation de clusters avec des monomères ou d'autres clusters. Le taux de condensation sera limité par la diffusion ou la réaction des réactifs. Dans ce modèle, les clusters sont davantage considérés comme des équivalents aux particules ou aux espèces oligomériques.

#### 1.2.1.3.4 Paramètres d'influence sur la gélification

### **En conditions acides :**

En conditions acides les réactions d'hydrolyse des alcoxysilanes prédominent sur les réactions de condensation. Puisque toutes les espèces sont hydrolysées assez tôt dans la réaction, elles peuvent se condenser en de petites entités oligomériques silanols possédant des groupes réactifs hydroxyles. Dans ces conditions, les réactions au niveau des atomes terminaux des silices sont favorisées pour des raisons électroniques, ce qui aboutit à la formation rapide de gels polymériques constitués par la condensation de ces petits groupements oligomériques et donne un réseau à pores étroits. Ce procédé se nomme RLCA (Reaction-Limited Cluster Aggregation) **[Figure 18]**.



**Figure 18** :RLCA et RLMC



### **En conditions basiques :**

Inversement, en conditions basiques la condensation est favorisée et c'est l'hydrolyse qui est le facteur déterminant du taux de réaction (puisque'elle est la réaction minoritaire).

De plus, le taux d'hydrolyse des liaisons siloxanes terminales est bien plus important qu'en conditions acides, assurant ainsi la mise à disposition de monomères pour la survenue de nouvelles condensations. Les monomères ainsi créés se condensent immédiatement avec les clusters existants, les réactions siégeant surtout au niveau des siliciums centraux.

Ce modèle est appelé RLMC (Reaction-Limited Monomer Cluster growth). La condensation de clusters les uns avec les autres est relativement défavorable, car ce processus requiert l'inversion de la configuration de l'atome de silicium concerné. Cela donne au final un réseau avec des particules de grandes dimensions et de larges pores, des gels colloïdaux.

### **Le murissement d'Ostwald :**

La formation de plus grosses particules, notamment en milieu aqueux, est également favorisée par le murissement d'Ostwald. Ce phénomène consiste en la dissolution des particules de plus petite taille tandis que les plus imposantes grossissent par condensation des espèces ainsi libérées. La solubilité d'une particule est donc inversement proportionnelle à son diamètre.

La solubilité de la silice dépend elle aussi des conditions expérimentales : comme nous l'avons vu précédemment elle est non seulement influencée par le pH, mais augmente aussi lorsque la température augmente. On obtient donc des particules plus volumineuses lorsque la température est élevée.

#### *1.2.1.4 Troisième étape : le Vieillissement*

L'augmentation rapide de la viscosité au point de gel fige le matériau dans une structure réticulaire donnée. Cependant, la structure peut considérablement changer dans le temps selon la température, le pH, le type de solvant ou lors de l'élimination du liquide interstitiel. Les réactions chimiques ne s'arrêtent pas avec la gélation, et des réarrangements structuraux ont lieu dans le gel qui possède encore au sein de ses pores une phase liquide. Ce phénomène qui augmente la rigidité du gel est appelé vieillissement.

Celui-ci est dû à plusieurs processus :

- La phase liquide encore présente dans les pores est initialement un sol, et contient encore des particules condensables et des monomères qui pourront se condenser au réseau déjà existant.

- Le gel étant encore très flexible, il permet aux groupements hydroxyles des silanols (Si-OH) et éthers des alcoxysilanes (Si-OR) voisins de se rapprocher pour établir des réactions de condensation. Cette rétraction spontanée du gel, appelée synérèse, se poursuit tant que le gel présente une flexibilité suffisante.

- Le gel n'est pas homogène dans sa structure, dans le sens où il présente des régions thermodynamiquement défavorables (présentant des petites particules ou des courbures très positives) ou favorables (les pores, les crevasses au sein de la structure). Les réactions d'hydrolyse et de condensation étant réversibles, on va observer un réaménagement structural par la survenue d'hydrolyse dans les zones thermodynamiquement défavorables et de condensation dans les zones thermodynamiquement favorables. Ce procédé (de murissement, ou d'épaississement) aboutit à la réduction de la courbure du site d'où viennent les particules, et au comblement des pores de petite taille.

#### 1.2.1.5 Quatrième étape : le Séchage

L'évaporation du liquide présent dans un gel par augmentation de la température ou baisse de la pression (que l'on qualifie de séchage conventionnel) se déroule en trois étapes :

- On observe d'abord une rétraction du gel qui sera égale au volume précédemment occupé par le liquide qui s'écoulera de l'intérieur du gel vers sa surface. Si le réseau est compliant, comme c'est le cas avec les gels dérivés des alcoxysilanes, le gel se déforme. Durant cette rétraction, les groupes hydroxyles présents à la surface interne se rapprochent les uns des autres et peuvent réagir entre eux pour former de nouvelles liaisons siloxanes. Le réseau devient donc bien plus rigide et la tension de surface augmente en proportion puisque le rayon des pores est réduit.

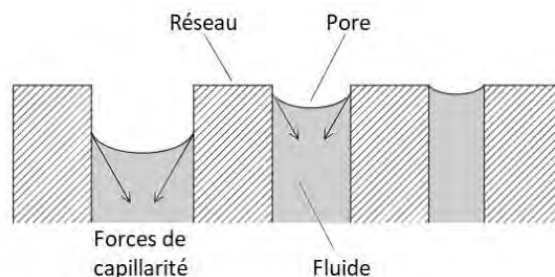
- Quand la tension de surface n'est plus capable de déformer le réseau et que le gel devient trop rigide pour rétrécir davantage, il y a une forte probabilité qu'un craquellement survienne. L'interface liquide/gaz n'est plus présente qu'à l'intérieur du gel, la majorité du liquide s'est évaporé en surface, et il ne reste qu'un film liquidien sur les parois des pores.

- Avec la poursuite du séchage, la continuité du film liquidien s'interrompt. Le liquide peut éventuellement persister dans des poches isolées, et il ne pourra quitter le réseau que par diffusion au travers de la phase gazeuse.

Le séchage du gel augmente donc la tension au sein de celui-ci et peut donc engendrer l'affaissement de son réseau. Deux processus interviennent :

- La différence de vitesse du rétrécissement du réseau entraîne la formation d'un gradient de pression. En effet, cette rétraction est plus lente dans la partie intérieure du gel ce qui causera la survenue de craquements dans le réseau.

- En présence de pores de diamètres différents, les pores les plus larges vont se vider plus rapidement que les pores les plus étroits. En effet, en présence de pores de différents rayons, le ménisque liquidien diminue plus rapidement dans les pores les plus larges **[Figure 19]**. Les parois entre les pores de différentes tailles seront donc davantage sujettes à des processus de stress et des craquelures.



**Figure 19** : Forces de contraction en surface de pores de différentes tailles lors du séchage

Ceci explique que l'on obtienne généralement une poudre de xérogel **[glossaire]** lorsqu'on sèche un hydrogel **[glossaire]** de manière conventionnelle. Bien que des stratégies aient été développées afin d'obtenir des xérogels sans craquelures, la forte rétraction du gel ne peut être évitée.

Si l'on emploie des méthodes permettant le remplacement du liquide présent dans les pores par de l'air, en évitant donc d'altérer le volume et la structure du gel, on parlera plutôt d'aérogels [**glossaire**]. Cette méthode repose sur l'hydrophobisation des parois des pores, évitant ainsi la formation de nouveaux ponts siloxanes.

#### 1.2.1.6 Quid des groupes organiques ?

Les quatre étapes du processus que l'on vient de décrire ne décrivent la formation de gel qui ne sont qu'inorganiques. Or, lors de la fabrication de matériaux Ormocers nous souhaitons utiliser le processus Sol-Gel pour obtenir des matériaux hybrides organo-inorganiques permettant une polymérisation du composite durant le temps clinique.

Il nous importe donc d'inclure dans le processus détaillé ci-dessus l'intégration de groupes organiques.

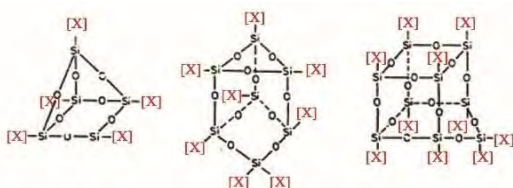
Dans le cadre de la fabrication des Ormocers, les groupes organiques seront liés de manière covalentes aux éléments inorganiques (41,42). Pour cela, on utilisera comme mélange de précurseurs au départ du procédé Sol-Gel une solution d'alkoxysilanes organo-substitués et de tétraalkoxysilanes correspondants. La similitude des groupes alkoxy R augmente le nombre de liaisons interchaînes, et donc facilite l'obtention d'un réseau tridimensionnel.

En règle générale, plus le groupement organique est volumineux, plus il augmente la densité électronique autour de l'atome de silicium. Ainsi, comme vu au chapitre sur les précurseurs (1.2.1.2.2.1), il tendra à accélérer les réactions en conditions acides et à les ralentir en conditions basiques.

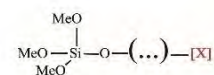
Les précurseurs hybrides seront de deux formes. Il s'agira :

- Soit de blocs inorganiques fonctionnalisés, des structures de plusieurs silanes assemblés portant de multiples groupes organiques [**Figure 20**].

- Soit de précurseurs bifonctionnels, des molécules portant un silane à une extrémité et un groupe organique à l'autre [**Figure 21**].



**Figure 20** : blocs inorganiques fonctionnalisés



**Figure21** : précurseur bifonctionnel

Selon les caractéristiques que l'on souhaite donner au composite, on emploiera différents types de précurseurs organo-fonctionnels **[Figure 22]**.

$R'Si(OR)_3$	Fonctions
$(RO)_3Si-CH=CH_2$	Site de liaisons inter-chaines.
$(RO)_3Si-CH_2CH_2CH_2O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$	groupe polymérisable.
$(RO)_3Si-CH_2CH_2CH_2O-CH_2-CH_2-CH_2-O$ (with epoxide ring)	groupe pour réactions de polyaddition ; exhausteur d'hydrophilie.
$(RO)_3Si-CH_2CH_2CH_2-NH_2$	exhausteur d'hydrophilie, site de couplage.
$(RO)_3Si-CH_2CH_2CH_2-SH$	site de liaisons inter-chaines photopolymérisables.

**Figure 22** : Exemples de trialkoxysilanes organo-fonctionnels employés dans la préparation de matériaux hybrides organo-inorganiques par procédé Sol-Gel et leurs fonctions.

Ces derniers sont très souvent identiques aux groupements présentés dans la **Figure 8** au chapitre 1.1.3, puisque l'architecture des agents de couplage est également bifonctionnelle et vise à lier des éléments organiques et inorganiques.

### 1.2.2 Formation des charges

On retrouve deux sortes de charges au sein des Ormocers utilisés en odontologie : des nanocharges de 50 nm maximum, et des particules de verre d'environ 1  $\mu m$  (28,34). Les deux sont composées de silices  $SiO_2$  (16).

On définit comme nanoparticule toute particule dont le diamètre est compris dans un intervalle d'environ 1 à 100 nm (43) tandis qu'on définit le verre comme un solide amorphe (non cristallin) présentant un phénomène de transition vitreuse (44).

- **Les nanocharges** sont produites par procédé Sol-Gel : en s'assurant d'un contrôle des différents paramètres en jeu dans ce procédé, il est possible de contrôler les dimensions et l'aggrégation des nanoparticules formées.

- **Les charges de verre** quant à elles peuvent être produites de deux façons :
  - Par le procédé Sol-Gel : En produisant un xérogel ou un aérogel inorganique selon le procédé décrit dans le chapitre 1.2.1 et en lui faisant subir un traitement thermique, il est possible d'obtenir des céramiques denses ou du verre.
  - Par refroidissement rapide via sa transition vitreuse : Le phénomène de vitrification est également possible si de la silice surfondue en phase liquide est refroidie rapidement jusqu'à sa solidification au point de transition vitreuse. Cependant ce procédé semble moins employé dans l'industrie dentaire.

Ces charges peuvent également être fonctionnalisées par des groupements organiques (45).

### 1.2.3 Formation du réseau organique

Une fois le réseau inorganique et les charges créés dans le composite, celui-ci est conditionné sous sa forme commerciale et mis à disposition des chirurgiens-dentistes.

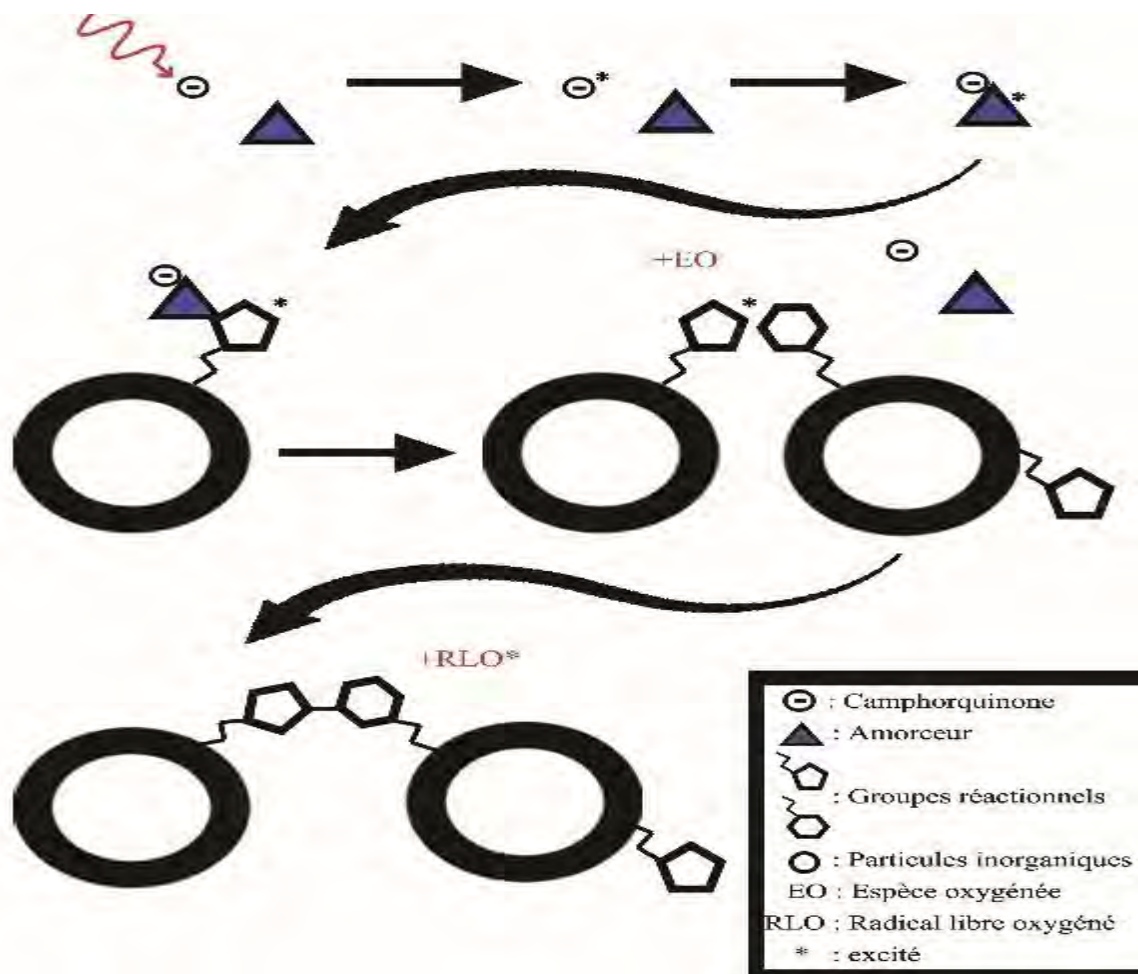
C'est à eux que revient la charge de mettre en place le dernier constituant du composite : le réseau organique.

Pour cela, après application d'un protocole de collage semblable à celui d'une résine conventionnelle (mordançage et mise en place d'un adhésif), le praticien met en place la résine d'obturation et utilise une lampe à photopolymériser afin d'initier la polymérisation du réseau organique.

### 1.2.3.1 Mécanisme de photopolymérisation

La polymérisation d'un composite dentaire est une réaction de polymérisation en chaînes de type radicalaire (32). Comme évoqué dans le chapitre sur les systèmes initiateurs (1.1.1.2.4), le processus de photopolymérisation met en jeu plusieurs composants pour établir un nombre maximal de liaisons entre les groupes réactionnels :

- Un activateur (le photon).
- Un photosensibilisateur (CQ).
- Un amorceur (amine tertiaire).
- Les groupes réactionnels.



**Figure 23 :** La polymérisation radicalaire des Ormocers

On distingue habituellement trois phases dans le processus de photopolymérisation radicalaire : l'initiation, la propagation et la terminaison (46). Cependant, dans le cadre des Ormocers où les groupes réactionnels ne sont pas présents sous forme de monomères mais sont tous liés au réseau inorganique, il n'y a pas de réelle phase de propagation (4) [Figure 23].

### **Phase d'initiation ou d'amorçage :**

Lors de l'application de la source lumineuse en regard du composite, celui-ci va recevoir une grande quantité de photons (essentiellement du spectre visible). Ces derniers, jouant le rôle d'activateur, vont exciter la camphorquinone qui, en se complexant avec l'amorceur, va produire un radical libre (47). Celui-ci va capter un électron au niveau du groupe réactionnel d'une fonction organique proche et se complexer à ce groupe qui sera alors activé (48). Ce composé activé va alors réagir avec un autre groupe réactionnel proche et ainsi former une liaison covalente.

### **Phase de propagation - terminaison :**

Une fois la double liaison formée, le radical libre va réagir avec une espèce oxygénée à proximité et former un radical libre oxygéné qui réagira avec un nouveau groupe réactionnel ou un autre activateur (propagation), ou sera éliminé par l'organisme (terminaison) (32).

#### *1.2.3.2 Paramètres de la photopolymérisation*

La qualité de la photopolymérisation va dépendre :

- De l'intensité de la lampe, mesurée en  $W/cm^2$ .
- De la distance entre la source de lumière et le composite (49).
- Du composite employé : sa teinte, la nature de ses charges, son vieillissement.
- De la durée de photopolymérisation (49).
- De l'épaisseur de composite photopolymérisé (50).

Une photopolymérisation de mauvaise qualité se manifestera par une diminution des propriétés mécaniques du composite ainsi que par une diminution du degré de conversion (49).



## 1.3 Propriétés des Ormocers

### 1.3.1 Propriétés mécaniques

#### 1.3.1.1 *Module d'élasticité*

Différents modules d'élasticité peuvent être employés pour caractériser les biomatériaux. Parmi ceux-ci, le plus couramment utilisé est le module de Young (abrégié « E » et généralement appelé « module d'élasticité » tant son usage est devenu courant).

Le module de Young se définit comme le rapport entre la contrainte exercée selon un axe et une direction donnés sur un matériau et la déformation de ce matériau dans cette direction suite à l'application de cette contrainte **[Formule 1]**. Il se donne à l'aide d'une unité de pression, le gigapascal (GPa). Il s'agit donc du module d'élasticité longitudinale (51).

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

*E* : Module de Young (G Pa)  
*σ* : contrainte ( GPa)  
*ε* : déformation (%)

**Formule 1** : *Module de Young*

Selon les précurseurs utilisés pour fabriquer les Ormocers, le module de Young peut varier du simple au double : 6,430 GPa pour un Ormocer synthétisé à partir de silanes amines diméthacrylates dans un composite sans diluant diméthacrylate par rapport à 10,620 GPa pour un Ormocer synthétisé à partir de silanes amides diméthacrylates dans les mêmes conditions. L'amélioration de ce module de Young peut être obtenue par addition d'organosols de silice (SiO<sub>2</sub>) ou de clusters de ZrO<sub>2</sub> (18).

Celui des Ormocers bulk est inférieur à celui des composites conventionnels sur les deux premiers millimètres d'épaisseur, mais à une profondeur de 4 et 6 mm le composite Ormocer bulk a un module plus important qu'une résine conventionnelle nanohybride (52).

Le module de Bulk, abrégé par la lettre K, est plus rarement employé dans les tests. Il se définit comme le rapport entre une pression hydrostatique et la diminution du volume induite par cette pression **[Formule 2]**.

$$K = \frac{s}{\epsilon}$$

$K$ : Module de Bulk ( GPa)  
 $s$ : Contrainte isostatique ( GPa)  
 $\epsilon$ : Déformation isostatique (%)

**Formule 2** : Module de Bulk

Le module de Young peut donc être interprété comme un indicateur d'un changement de longueur, là où le module de Bulk servira davantage à indiquer une modification volumique (51).

Ils permettent chacun à leur manière de traduire par une valeur la rigidité du matériau. Plus E ou K est élevé, plus le matériau est rigide (32).

### 1.3.1.2 Dureté

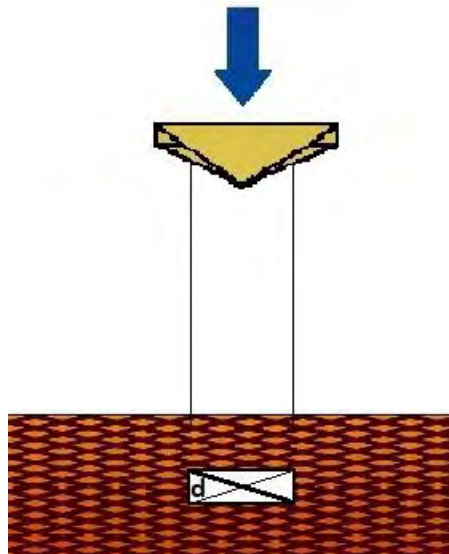
La dureté d'un matériau se définit par la résistance qu'oppose la surface de l'échantillon à la pénétration d'un poinçon. Elle est mesurée par l'indentation d'une empreinte laissée par un pénétrateur dans un matériau sous une force donnée et se mesure en mégapascal (MPa). Elle est le rapport d'une force en Newton (N) sur une surface exprimée en millimètres carrés (mm<sup>2</sup>) (53).

La dureté est une grandeur anisotrope (qui dépend de l'orientation du matériau testé), variant avec les directions cristallographiques, ce qui rend son usage difficile en tant que caractéristique absolue. Si elle a d'abord été évaluée selon la résistance à la rayure d'un matériau (par Friedrich Mohs en 1822), il a par la suite été mis en place des procédures standardisées bien plus rigoureuses pour obtenir des mesures plus précises et plus exploitables. Il existe différents essais variant selon la forme du pénétrateur et la nature de la mesure de l'empreinte (surface ou profondeur).

Ainsi, il convient de ne pas confondre la dureté, qui est définie précisément par les conditions de mesure ci-dessus, avec d'autres paramètres. Il faut par exemple distinguer la dureté de la ténacité. La ténacité est la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure ; cela s'oppose à la fragilité. Le diamant, corps naturel le plus dur connu à ce jour, est peu tenace, et se casse facilement grâce à son excellent clivage octaédrique.

Parmi les essais de dureté existants, l'essai de dureté Vickers est le plus utilisé pour caractériser les composites dentaires.

La dureté Vickers (abrégiée VH) a été définie dans les années 1920 par les ingénieurs de la société Vickers en Angleterre. Elle est caractérisée par l'empreinte faite par un indenteur sous une charge donnée durant 15 secondes **[Figure 24]**. L'indenteur est formé d'une pyramide en diamant à base carrée dont les faces opposées font un angle de  $136^\circ$ . La charge appliquée est comprise entre 10 et 1178 N. Le côté de l'empreinte est de l'ordre de 0,5 mm, la mesure s'effectuant à l'aide d'un microscope.



**Figure 24** : Schématisation de l'essai Vickers

La dureté Vickers (HV) est calculée à l'aide de la formule suivante **[Formule 3]** :

$$HV = \frac{0,189F}{d^2}$$

F est la charge appliquée en N

D est la diagonale de l'empreinte en millimètres.

**Formule 3** : Dureté Vickers

La norme de dureté Vickers a été adoptée en 1952 et a inspiré celle de microdureté, en 1969.

Les Ormocers semblent présenter une dureté supérieure ou au moins égale aux composites hybrides conventionnels (54–56).

### 1.3.1.3 Viscosité

Si on désire être précis, on peut préciser que la viscosité dont il est généralement question dans les différentes études sur les composites est la viscosité dynamique (exprimée en poiseuilles, 1 Pl = 1 Pa.s = 1 kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>). Dans le cas de l'écoulement laminaire d'un fluide, la viscosité dynamique  $\mu$  ou  $\eta$  est le rapport de la contrainte de cisaillement  $\tau$  au gradient de vitesse perpendiculaire au plan de cisaillement (57). Plus simplement, c'est la résistance à l'écoulement laminaire d'un fluide incompressible.

Elle est à différencier de la viscosité cinématique (exprimée en stokes, 1 St = 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) qui se définit quant à elle comme le rapport de la viscosité dynamique sur la densité du fluide (58).

Dans l'expérimentation menée par Moszner et al (18), on observe une variation de la viscosité des Ormocers selon les précurseurs dont ils sont issus (8 Pa.s chez l'Ormocer dérivé de silanes amines diméthacrylates contre 350 à 1080 Pa.s chez ceux dérivés de silanes amides diméthacrylates). On observe également que la viscosité augmente proportionnellement avec la quantité de nanoparticules siliceuses (SiO<sub>2</sub>) ou de macromolécules de dioxydes de zirconium substitués par des méthacrylates (Zr<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(méthacrylate)).

La viscosité d'un Ormocer peut s'expliquer par la structure des polysiloxanes, mais également par la présence de liaisons hydrogènes entre les fonctions amides des espaceurs organiques présents entre les atomes de silicium et les chaînes organiques. Ces liaisons hydrogènes peuvent être réduites par méthylation du groupe amide, ce qui permet de ramener la viscosité à une valeur peu élevée (18,59).

Pick et al. ont montré dans leur protocole expérimental en 2011 qu'à charges égales, les composites à matrice Ormocer présentent un module d'élasticité 30 % inférieur aux composites à matrice Bis-GMA – TEGDMA (60) .

La viscosité d'un polymère étant en règle générale proportionnel au module d'élasticité de celui-ci (61) [**Formule 4**], la viscosité des matériaux Ormocers doit être également moindre que celle des résines conventionnelles.

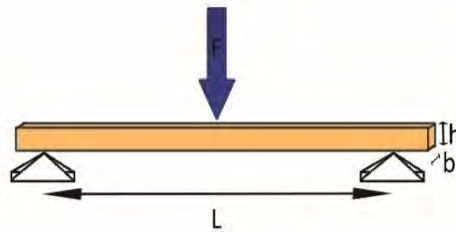
$$|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2} = \left[ \left( \frac{G'}{\omega} \right)^2 + \left( \frac{G''}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2}$$

**Formule 4** : Corrélation entre la viscosité  $\eta^*$  d'un polymère, les viscosités  $\eta'$  et  $\eta''$  de ses 2 constituants et leur module d'élasticité  $G'$  et  $G''$ .

Il a également été montré que diminuer la viscosité d'un composite tendait à augmenter son absorption hydrique (62).

#### 1.3.1.4 Module de rupture

Le module de rupture  $\sigma$  (appelé « Flexural Strength » et abrégé « FS » en anglais) est défini comme la contrainte maximale que peut supporter une pièce rectangulaire de dimensions fixées lorsqu'elle est sollicitée en flexion 3 points jusqu'à sa rupture, exprimé en N/mm<sup>2</sup> ou MPa [**Figure 25**].



**Figure 25** : Schéma d'un test du module de rupture

La méthode de test standard international est décrite dans la norme ISO 1920-4:2005; les dimensions de la pièce testée devant être : 150 mm x 25 mm x 25 mm (63,64).

Le module de rupture est calculé selon l'équation **[Formule 5]** :

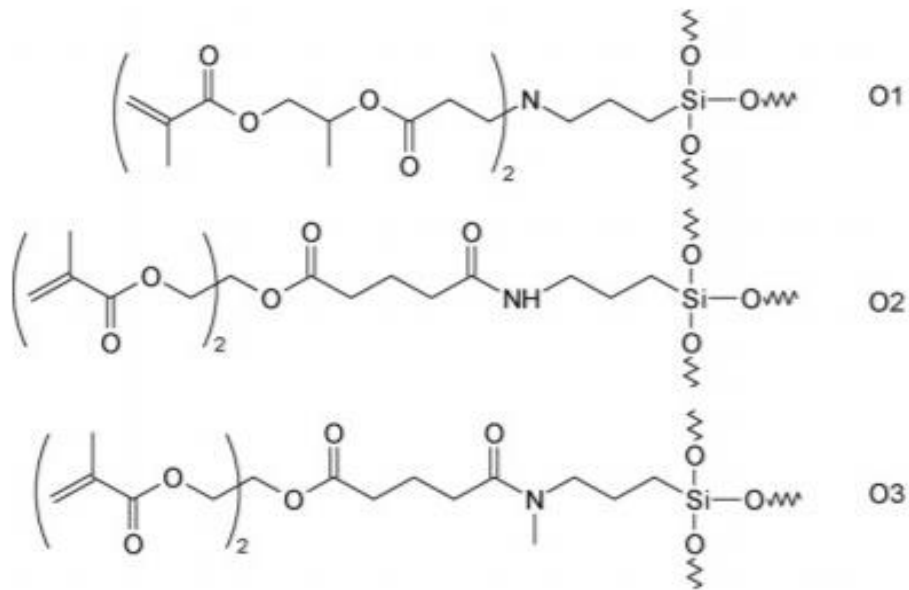
$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2}$$

**Formule 5** : Module de rupture

- F est la charge (force) appliquée au point de rupture (N).
- L est la longueur entre les deux points d'appui (mm).
- b est la largeur (mm).
- h est l'épaisseur (mm).

Dans leur expérience, Moszner et al. (18) comparent le module de rupture d'Ormocers synthétisés spécialement pour le test, et se rendent compte que ces derniers varient presque du simple au double selon le type de précurseurs silanes employés : là où le Tetric Evoceram® (composite à base résine classique, abrégé TE) et un Ormocer synthétisé à partir de silanes amines diméthacrylates que l'on abrègera O1 ont une FS semblable (120MPa pour le TE, 123MPa pour l'O1), un Ormocer synthétisé à partir de silanes amides diméthacrylates (O2 ou O3) aura une FS significativement plus basse de 73 MPa.

Il apparaît ainsi que les Ormocers synthétisés à partir de silanes amines diméthacrylates (O1) présente un module de rupture significativement plus faible que ceux synthétisés à partir de silanes amides diméthacrylates (O2 ou O3) **[Figure 26]**.



**Figure 26** : Structures des Ormocers diméthacrylates O1 O2 O3

### 1.3.2 Propriétés physiques

#### 1.3.2.1 Profondeur de polymérisation

On désigne par ce terme la profondeur maximale permettant la bonne polymérisation du composite. La définition même d'une polymérisation convenable étant variante d'une étude à l'autre, il convient de comparer les profondeurs de polymérisation des composites selon une définition commune préalablement établie.

Selon Flury et al. on obtient une mesure plus précise et reproductible en définissant la profondeur de polymérisation d'après son Dnew (Test de dureté Vickers où la profondeur de polymérisation est à 80 % de VH max) que d'après son Diso4049 (Mesure en millimètre de composite polymérisé) (65).

La profondeur de polymérisation dépend de la pénétration lumineuse à travers la masse de matériau (ce qui implique d'utiliser une sortie lumineuse adéquate, une bonne longueur d'onde, une bonne durée d'exposition), du type de résine, de la nuance et de la translucidité du composite, de l'épaisseur de l'incrément et de la distance à la source lumineuse.

Une polymérisation insuffisante entrainera une diminution des propriétés physiques, mécaniques et biologiques du composite. Cela altérera la biocompatibilité et la stabilité de la teinte. La profondeur de polymérisation et la concordance des teintes seront d'autant meilleures que le taux de conversion des monomères en polymères sera grand, et ce dernier sera d'autant plus élevé que la différence entre les indices de réfraction de la matrice et des charges sera faible (50).

Les données dont nous disposons concernent les composites à base Ormocer (qui contiennent donc des monomères conventionnels). Ces composites à base Ormocer ont des valeurs de dureté Vickers et de degré de conversion très similaires qu'ils soient polymérisés à 2 ou à 4 mm (54,66). Ces valeurs très proches à différentes profondeurs du composite nous indiquent une bonne profondeur de polymérisation, bien qu'il faudrait le pouvoir le confirmer expérimentalement.

#### 1.3.2.2 Rétraction de polymérisation

La rétraction de polymérisation est le phénomène de diminution du volume occupé par le composite lors de sa polymérisation, qui s'explique par le rapprochement des différentes molécules du composite lors de la formation de polymères à partir des monomères présents initialement.

Cette rétraction dépend de nombreux facteurs, parmi lesquels les propriétés mécaniques intrinsèques de la résine, la technique d'obturation employée, l'intensité lumineuse de la source utilisée lors de la polymérisation, la durée de la polymérisation, les propriétés mécaniques de la dent support du composite, la géométrie et la forme de la cavité que l'on obture avec ce composite (67).

Les Ormocers présentent une rétraction de polymérisation de 1,4 %, avec un taux de rétraction maximal de 0,13 %/s alors que l'on observe une rétraction de 1,9 % et un taux de rétraction maximal de 0,2 %/s pour des composites « conventionnels » (Grandioso de VOCCO) (68).

Dans le cas des Ormocers bulk, placés par incréments de 4 mm, leur taux de rétraction est de 1,25 % (67).



### 1.3.2.3 Vieillessement dans l'eau

L'absorption hydrique est moindre dans les composites à base diméthacrylate que dans les composites Ormocers, et la solubilité dans l'eau est plus importante chez les Ormocers que chez les composites à base diméthacrylate. De plus dans les matrices Ormocers, la quantité de charges influence l'absorption hydrique (62).

Lorsque l'on compare les composites purement Ormocers avec ceux auxquels ont été adjoints des monomères méthacrylates et des composites à base résine classique, les matrices purement Ormocers ont préservé l'intégrité de leur surface après une semaine de stockage en milieu aqueux et résistent mieux à un stockage d'une semaine en milieu alcoolique que les composites Ormocers adjoints en méthacrylate ou les RBCs (70).

Les composites vieillis dans l'eau présentent une réduction de leur résistance à la fracture et de leur microdureté (69).

### 1.3.2.4 Degré de conversion

Le degré de conversion (DC) est le pourcentage de double-liaisons carbonées initialement présentes dans un ensemble de monomères qui se sont converties en liaisons simples pour former un polymère. On le détermine par un calcul, à partir de la mesure spectrophotométrique de l'intensité d'absorbance à  $1638\text{ cm}^{-1}$  (pic d'absorbance des liaisons aliphatiques C=C) et à  $1608\text{ cm}^{-1}$  (pic d'absorbance des liaisons aromatiques C-C) du composite avant et après durcissement photo-induit (71) **[Formule 6]**.

$$DC = \left(1 - \frac{\frac{1638\text{cm}^{-1}}{1608\text{cm}^{-1}} \text{après polymerisation}}{\frac{1638\text{cm}^{-1}}{1608\text{cm}^{-1}} \text{avant polymerisation}}\right) \times 100$$

**Formule 6** : Degré de conversion

La technique de spectrophotométrie la plus souvent employée afin de calculer le DC est la Spectroscopie Infrarouge, ou Transformée de Fourier (FTIR).

Le degré de conversion joue un rôle déterminant sur les propriétés intrinsèques du composite et sur sa durée de vie : plus il sera proche de 100 %, meilleures seront les propriétés mécaniques et la biocompatibilité du matériau en bouche. Il n'est pas homogène sur toute l'épaisseur du matériau (48).

Le DC dépendra du type, de la quantité, de la taille, de la distribution et de la viscosité des particules en présence.

Si on a un trop grand nombre de particules différentes ensemble, chacune présentant un indice de réfraction qui lui est propre, la trop forte différence entre ces indices influencera la transmission lumineuse ce qui aboutira à une grande dispersion lumineuse et à un faible degré de conversion, même à la surface du matériau (66).

Parmi les études réalisées, les Ormocers ont présentés un DC inférieur aux composites à base diméthacrylate auxquels ils étaient comparés (18,71,72). Cela a parfois été expliqué par le fait que les Ormocers ayant un plus grand nombre de double-liaisons C=C, le réseau qu'ils forment serait plus dense et ces liaisons moins accessibles à la photopolymérisation ce qui limiterait leur conversion en liaisons simples C-C (18,73).

De ce DC va entre-autres dépendre la manière dont la polymérisation de liaisons inter-chaines va se terminer (cela dépend aussi des conditions de réaction, de la structure des monomères employés ou de la température) (73).

Il ne faut pas confondre le degré de conversion avec le degré de polymérisation qui lui est le nombre de monomères contenus dans une macromolécule et qui définira si celle-ci est un oligomère (<30 monomères) ou un polymère (> 30 monomères) (48).

#### *1.3.2.5 Transmission de la lumière*

L'énergie lumineuse dépend de la puissance de la lampe à polymériser utilisée, de la distance entre la source lumineuse et le composite à polymériser, du type de matrice et de charges présentes dans le composite, de la différence d'indice de réfraction entre les composants en présence, de la teinte et de l'épaisseur des incréments de composite.

En présence d'une énergie insuffisante au contact du composite le degré de conversion du composite sera faible, entraînant la persistance de résine non-polymérisée au sein du matériau. Cela altérera les caractéristiques bio-mécaniques de l'obturation, avec d'une part une perte partielle des propriétés mécaniques du matériau et d'autre part le relargage de monomères pulpotoxiques/cytotoxiques dans l'environnement direct de la dent traitée (52).

Lors de la photopolymérisation, les Ormocers bulk présentent une transmission lumineuse inférieure à celle des composites conventionnels bulk. Cependant une fois le composite photopolymérisé, leur transmission lumineuse ne présente pas de différence significative (72).

#### 1.3.2.6 *Micro-infiltration et perte d'étanchéité*

La rétraction de polymérisation induite lors de la conversion de monomères en polymères au cours de la polymérisation d'un composite met systématiquement en péril l'étanchéité du joint cervical de la restauration. Suite aux forces de traction exercées sur ce joint lors de la photopolymérisation, il peut survenir l'apparition de micro-infiltrations à l'interface dent-composite. A partir du moment où il existe un hiatus de plus de 0,2  $\mu\text{m}$  (c'est-à-dire un espace suffisamment grand pour autoriser le passage de bactéries) l'intégrité des tissus de support peut être compromise par infiltration bactérienne (74).

Concernant les Ormocers, ils possèdent une moindre contraction de polymérisation par rapport à des composites microhybrides (60) et de bonnes caractéristiques de rétraction (on observe que la rétraction de polymérisation augmente avec la profondeur de polymérisation, et que les deux sont moindre chez les Ormocers à base tétraméthacrylate que diméthacrylate) (56). Cependant, si une relation statistiquement significative a été mise en évidence entre la durée de photopolymérisation et la plus grande profondeur de polymérisation ou le meilleur taux de conversion, il n'existe pas de lien prouvé entre la profondeur de polymérisation et le taux de conversion (75).

Civelek et ses collaborateurs (76) ont montré une micro-infiltration moindre chez les Ormocers par rapport à celle observée chez des composites hybrides. Selon Moszner et al. (30), l'adaptation marginale des Ormocers est équivalente à celle des composites conventionnels.

### 1.3.2.7 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique, noté  $\alpha(T)$ , permet de mesurer l'augmentation de volume d'un système lorsqu'on fait varier la température. Ce coefficient va refléter les mouvements de dilatation/contraction d'un matériau lors d'une variation de température, et s'exprime en ppm/°C (millionième de mètre par degré Celsius). Là où les composites hybrides ont un  $\alpha(T)$  de  $35 \times 10^{-6}$  ppm/°C il est de  $11 \times 10^{-6}$  ppm/°C pour la dentine,  $17 \times 10^{-6}$  ppm/°C pour l'émail (77), et compris entre ces deux dernières valeurs chez les Ormocers. Les Ormocers devraient donc, lors de variations de température, avoir des mouvements de contraction/dilatation plus proches de ceux d'une dent naturelle qu'un composite conventionnel, ce qui devrait réduire significativement la formation d'un espacement marginal (72).

### 1.3.2.8 Résistance à l'abrasion

Les matériaux organo-inorganiques sont connus depuis longtemps pour leur propriétés de résistance à l'abrasion, et sont utilisés dans plusieurs domaines en dehors du secteur dentaire dans ce but (19,38).

Certaines études révèlent une résistance à l'abrasion plus importante que celle des composites hybrides (54,78), d'autres une résistance moindre (55).

### 1.3.3 Propriétés biologiques

Les Ormocers ont prouvé leur meilleure biocompatibilité par rapport aux composites microhybrides (54,79), et ils ne présentent pas de cytotoxicité vis-à-vis de la lignée de cellules fibroblastiques L929 (56). Testés sur des animaux, les Ormocers injectés en sous-cutanés n'ont pas développés de réactions inflammatoires ou de nécroses (16,80). Cela rejoint les observations d'Al Hiyasat sur leur meilleure polymérisation et la moindre cytotoxicité des matériaux Ormocers (Admira) (81).

Les Ormocers possèdent donc une très bonne biocompatibilité (78).

## 1.4 Indications

Les Ormocers trouvent à peu près les mêmes indications que les composites conventionnels. Etant donné leur faible diversité actuelle sur le marché européen (commercialisés par les laboratoires VOCO), nous nous attacherons à présenter de manière exhaustive les indications des différentes formulations de composites Ormocers d'après les données du fabricant :

### 1.4.1 Composite Ormocer classique (Admira Fusion)



**Figure 27** : Présentation commerciale de l'Admira Fusion

- Obturations des classes I à V ;
- Base pour restaurations dans les cavités de classes I et II ;
- Restaurations des lésions d'origine traumatique des dents antérieures ;
- Facettes sur dents antérieures colorées ;
- Corrections des formes et des teintes à but esthétique ;
- Fixation, contention de dents déchaussées ;
- Réparations de facettes, de défauts de l'émail et de matériaux provisoires pour couronnes et brides ;
- Scellement de fissures étendues ;
- Restauration des dents lactéales ;
- Réalisation de faux-moignons ;
- Inlays en composite.

#### 1.4.2 Composite Ormocer fluide (Admira Fusion Flow)



**Figure 28** : Présentation commerciale de l'Admira Fusion Flow

- Obturations de petites cavités et scellements étendus de fissures ;
- Comblement de contre-dépouilles ;
- Réalisation de fond de cavités ;
- Obturations des cavités des classes III à V ;
- Réparations des obturations, des facettes et des restaurations temporaires ;
- Scellement de prothèses translucides ;
- Fixation, contention de dents déchaussées.

#### 1.4.3 Composite Ormocer bulk (Admira Fusion Xtra)



**Figure 29** : Présentation commerciale de l'Admira Fusion X-tra

- Fond de cavités et restauration de classes I et II ;
- Restaurations de classe V ;
- Fixation, contention de dents déchaussées ;

- Réparations de facettes, de défauts de l'émail et de matériaux provisoires pour couronnes et bridges ;
- Scellement de fissures étendues ;
- Restauration des dents lactéales ;
- Réalisation de faux-moignons.

#### 1.4.4 Composite Ormocer bulk fluide (Admira Fusion Xbase)



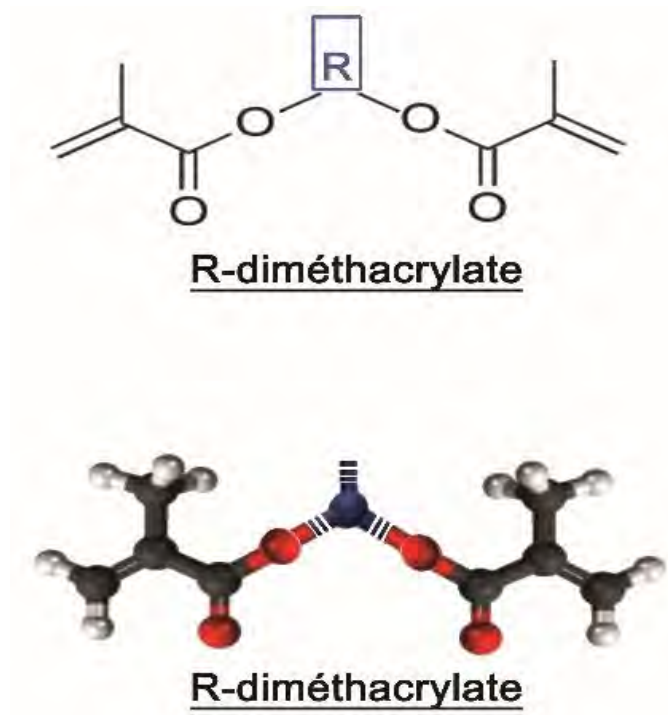
**Figure 30** : *Présentation commerciale de l'Admira Fusion X-base*

- Fond de cavité dans les cavités de classes I et II ;
- Petites obturations non-soumises aux contraintes occlusales de la classe I en technique d'obturation mini-invasive ;
- Obturations des défauts amélaire ;
- Réparation de petits défauts des restaurations indirectes, esthétiques ;
- Réparation de matériaux provisoires pour couronnes et bridges ;
- Réalisation de faux-moignons.

## 1.5 Différences avec les composites dit classiques



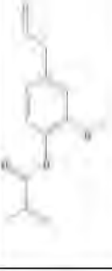

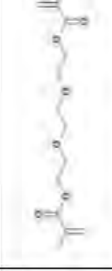

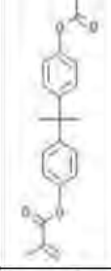

### 1.5.1 Composition

Dans les RBCs (« Resin Based Composite »), c'est-à-dire la grande majorité des composites rencontrés sur le marché, les monomères qui vont servir d'unités de base à la future matrice polymérique organique sont très souvent de type R-diméthacrylés, où R est un radical variable (32) [Figure 31]. Comme le polymère formé ensuite est très souvent issu de l'assemblage de monomères différents, il s'agira d'un copolymère (par opposition à un homopolymère, formé d'un seul type de monomère) (48). Le tableau ci-dessous décrit de manière non-exhaustive les principaux monomères utilisés dans les RBCs ainsi que leurs formules chimiques, leurs voies de synthèse et leurs principales caractéristiques au sein des composites où ils sont retrouvés [Tableau 2] :



**Figure 31** : Schéma d'un monomère R-diméthacrylate



	Nomenclature internationale	Type	Généralités	Synthèse	Formule chimique	Caractéristiques Chimiques
<b>Bis-GMA</b>	Bisphenol A Glycidyl Methacrylate (2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phénylene]-propane)	Monomère	Synthétisé par Bowen en 1956. 80-90% des monomères dans les composites dentaires.	Estérification de l'Acide méthacrylique et de l'alcool glycolique en méthacrylate de glycidyle, puis hydrolyse de la liaison ester du méthacrylate de glycidyle et addition du Bisphénol.		Ses 2 cycles aromatiques lui donnent une rigidité élevée. Ses 2 radicaux hydroxyles permettent l'établissement de liaisons hydrogènes, augmentent sa viscosité et son absorption d'eau.
<b>UDMA</b>	Uréthane diméthacrylate 1,6-bis-[2-methacryloxyethoxy-carbonylamino]-2,4-triméthylhexane	Monomère	Inventé en 1974 par Foster et Walker. Monomère le plus courant après le bis-GMA.	Addition d'un isocyanate sur un alcool.		Sa viscosité plus faible que le bis-GMA le rend plus flexible, permet l'adjonction de plus de charges et augmente la densité de liaisons inter-chaines. Sa rétraction de prise est plus importante. Il ne forme pas de Bisphénol A.
<b>EGMA</b>	Eugenyl Methacrylate 4-Allyl-2-méthoxyphényl méthacrylate (2-méthoxy-4-prop-2-enylphényl) 2-méthylprop-2-énoate	Monomère		Estérification de l'acide méthacrylique et de l'eugénol.		L'effet antibactérien de l'Eugenol persiste sans l'effet inhibiteur de prise du cycle phénol. Il est plus hydrophobe que le bis-GMA, il absorbe donc moins d'eau.
<b>EGDMA</b>	2-(2-Méthyl-acryloyloxy)éthyl 2-méthyl-acrylate	Diluant: Augmente la contraction de polymérisation et diminue la dureté du matériau.	Diluant le plus utilisé après le TEGDMA.	Transestérification ou esterification d'un éthylène glycol avec un excès de méthacrylate de méthyle ou d'acide méthacrylique.		Sa rigidité est inférieure au bis-GMA, son degré de conversion est relativement haut.
<b>TEGDMA</b>	Bis(2-méthylacrylate) de 1,2-éthanediylbis(oxy-2,1-éthanediyl) 2-[2-(2-méthylprop-2-enoyloxy)éthoxy]éthyl 2-méthylprop-2-énoate	Diluant: Augmente la contraction de polymérisation et diminue la dureté du matériau.	Diluant le plus utilisé car très réactif, sa réactivité augmente avec la longueur de sa chaîne aliphatique.	Transestérification ou esterification d'un triéthylène glycol avec soit un méthacrylate de méthyle soit un acide méthacrylique.		Il a une viscosité plus faible que le bis-GMA et un taux de conversion et une rétraction de prise plus élevés. Il est plus hydrophile que lui, donc absorbe plus d'eau.
<b>Bis-EMA</b>	2-[4-[2-[4-[2-(2-méthylprop-2-enoyloxy)éthoxy]phényl]propan-2-yl]phénoxy]éthyl 2-méthylprop-2-énoate 2,2-bis-(4-(2-méthacryloxyéthoxy)phényl)propane	Monomère	Fait partie des résines de Bowen modifiées.	Etablissement d'une liaison glycolique entre éthylène glycol et bisphénol A, puis esterification de l'acide méthacrylique avec l'autre groupement OH de l'éthylène glycol.		L'absence de groupe OH diminue leur viscosité et leur absorption d'eau, et augmente leur hydrophobicité.
<b>Bis-MA</b>	1-[4-[2-[4-[1-(2-méthylprop-2-enoyloxy)méthoxy]phényl]propan-2-yl]phénoxy]méthyl 2-méthylprop-2-énoate 2,2-bis-(4-(2-méthacryloxy)phényl)propane	Monomère	Fait partie des résines de Bowen modifiées.	Estérification de 2 acides méthacryliques avec un Bisphénol.		L'absence de groupe OH diminue leur viscosité et leur absorption d'eau, et augmente leur hydrophobicité.
<b>Bis-PMA</b>	3-[4-[2-[4-[3-(2-méthylprop-2-enoyloxy)propoxy]phényl]propan-2-yl]phénoxy]propyl 2-méthylprop-2-énoate 2,2-bis-(4-(3-méthacryloxypropoxy)phényl)propane	Monomère	Le moins utilisé des trois monomères de Bowen modifiés.	Création d'une liaison glycolique entre propylène glycol et bisphénol A, puis esterification de l'acide méthacrylique et du propylène glycol.		L'absence de groupe OH diminue leur viscosité et leur absorption d'eau, et augmente leur hydrophobicité.

**Tableau 2 :** Principaux monomères et diluants employés dans les composites conventionnels.

## 1.5.2 Propriétés

### 1.5.2.1 *Inconvénients mécaniques*

En dépit des grands avantages intrinsèques à leur structure (faible volatilité des monomères, durcissement rapide, grande dureté de la résine (5), faible sensibilité à l'usure, à la fracture et à la cassure), les RBCs présentent tous les mêmes inconvénients.

Ils présentent ainsi une contraction de polymérisation importante, ainsi qu'un faible degré de conversion, entraînant la persistance de monomères non polymérisés au sein du matériau une fois celui-ci mis en place. Cela peut mettre en péril l'intégrité marginale du joint composite-tissu dentaire, avec un risque d'infiltration marginale bactérienne et de sensibilités post-opératoires (32).

### 1.5.2.2 *Inconvénients biologiques*

A la lecture du **Tableau 2**, on constate que les résines de Bowen comme ses dérivés sont des précurseurs du Bisphénol A (13). Ils pourraient entraîner des effets cancérigènes, obésogènes, influencer sur le développement du cerveau, la reproduction, le diabète, l'asthme, le système cardio-vasculaire, le système immunitaire, et pourrait même être un facteur intervenant dans la MIH (Hypominéralisation Molaire – Incisive) (23).

Les composites utilisant ces monomères se caractérisent par la persistance de monomères non polymérisés à la surface de la dernière couche polymérisée, en raison du fort pouvoir d'inhibition de prise de l'oxygène (23,82). Associé à cela, le milieu humide dans lequel est placé le composite et la capacité de celui-ci à absorber l'eau qui l'environne tend à favoriser la survenue de réactions hydrolytiques ou enzymatiques (83) au sein des chaînes de polymères et à rompre les liaisons entre la matrice, les agents de liaison et les charges (23,82).

L'UDMA quant à lui ne présente aucun risque de formation de Bisphénol A, et par conséquent on ne relève pas d'effets oestrogéniques chez lui (5). Comme il possède moins de groupes méthacrylates et moins de monomères résiduels qui pourraient s'oxyder, sa biocompatibilité est meilleure que celle du Bis-GMA mais pire que celle des Ormocers.

## 2 Partie expérimentale : Approche qualitative du comportement des matériaux Ormocers avant et après vieillissement

### 2.1 Introduction

Le comportement des différents composites constitués d'une résine matricielle dérivée du bis-GMA et des polyuréthanes a été largement étudié dans la littérature. Celui des composites Ormocers en revanche est moins détaillé dans les écrits. Une approche qualitative a déjà montré le bon comportement de ces composites au contact des tissus dentaires (16). Il nous a paru intéressant de perfectionner nos connaissances sur ces matériaux en particulier lors de leur vieillissement en en faisant varier le temps de polymérisation et de comparer les résultats avec ceux des composites « conventionnels ». Pour cela différents essais au laboratoire CIRIMAT ont été réalisés. Nous détaillerons principalement l'analyse thermogravimétrique (TGA) dont l'interprétation nous permet de caractériser la dégradation des composites testés et leurs divers processus de perte de masse (à quelle température elles surviennent et quel pourcentage du matériau est perdu) . Nous concluons enfin quant aux propriétés de vieillissement et à la sensibilité aux variations de la durée de photopolymérisation des Ormocers par rapport aux composites conventionnels.

### 2.2 Matériels et méthodes

Les échantillons analysés ont été réalisés en 2 exemplaires à partir des composites Ormocers Admira Fusion (AF), Admira Fusion X-tra (AFXt) et Admira Fusion X-base (AFXb) des laboratoires VOCO et à partir des composites « conventionnels » G-aenial (Ga) des laboratoires GC, qui sont à base de monomères UDMA, et Grandioso (Gr) des laboratoires VOCO qui sont à base de monomères bisGMA. Conformément aux instructions des fabricants les composites bulk AFXt et AFXb, aussi appelés composites de placement de masse, ont été montés et photopolymérisés en un incrément unique dans un moule en silicone pour former un cylindre de 4mm d'épaisseur et de 3mm de diamètre tandis que les autres composites ont été polymérisés après façonnage d'un cylindre de 2mm d'épaisseur et de 3mm de diamètre.

La polymérisation a été effectuée à l'aide d'une lampe à photopolymériser CELALUX 3 (VOCO), à une intensité lumineuse de 1300 mW/ cm<sup>2</sup>. Nous avons fait varier le paramètre temps de polymérisation tel que **[Tableau 3]** :

t50 : 50 % du temps de polymérisation optimal.

t75 : 75 % du temps de polymérisation optimal.

t100 : 100 % du temps de polymérisation optimal.

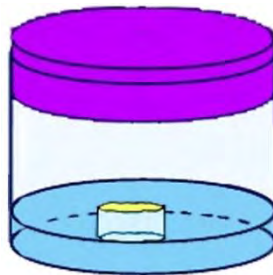
t200 : 200 % du temps de polymérisation optimal.

	AF	AFXtra	AFXbase	Grandioso	G-aenial
<b>t50</b>	10s	10s	10s	5s	5s
<b>t75</b>	15s	15s	15s	7,5s	7,5s
<b>t100</b>	20s	20s	20s	10s	10s
<b>t200</b>	40s	40s	40s	20s	20s

**Temps de polymérisation**

**Tableau 3** : valeurs des différentes durées de polymérisation employées

Pour le vieillissement, les échantillons polymérisés ont été placés à l'abri de la lumière dans des compartiments hermétiques contenant 2 ml d'eau non stérile dont le niveau affleurerait les bords de la surface supérieure du composite posé à plat durant 45 jours **[Figure 32]**.



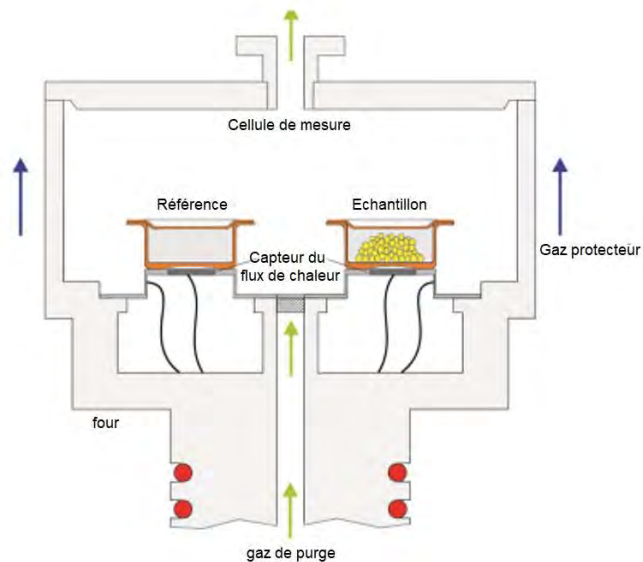
**Figure 32** : Schéma des conditions de vieillissement des composites

Deux types d'analyses ont été retenues : La Calorimétrie différentielle à Balayage (abrégée DSC) et l'Analyse Thermogravimétrique (TGA).

### 2.2.1 DSC ou Calorimétrie Différentielle à Balayage

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique utilisée pour étudier les transitions thermodynamiques lors d'une rampe positive ou négative en température

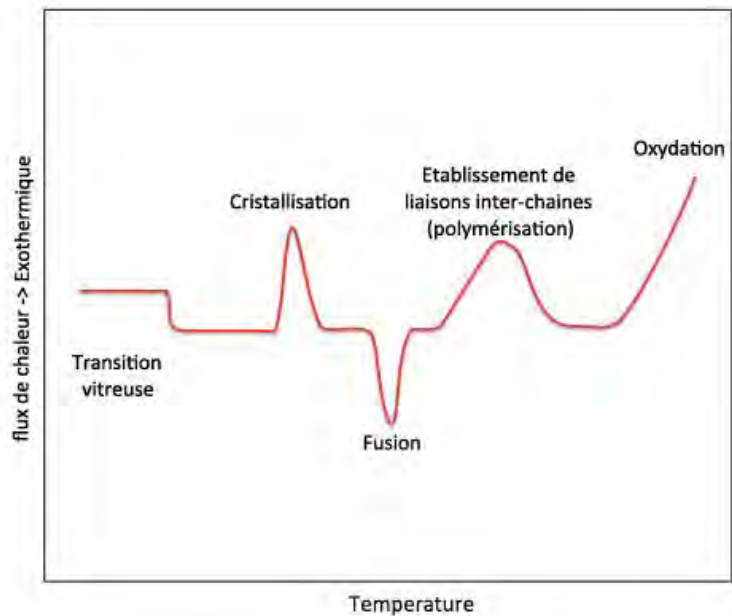
**[Figure 33].**



**Figure 33** : Fonctionnement d'un dispositif de DSC

Cette technique permet d'étudier les transitions thermiques d'un polymère, les changements qui interviennent dans un polymère lorsque l'on élève la température comme une fusion, une cristallisation ou une transition vitreuse (84–87).

- On impose le même profil de température (le plus souvent linéaire) à l'échantillon et à la référence.
  - On mesure le flux thermique pour maintenir les deux températures identiques. Ce flux est la compensation des effets thermiques des phénomènes qui agissent sur l'échantillon étudié.
  - On trace ensuite la courbe DSC, c'est-à-dire sur l'axe des abscisses la température du four et sur l'axe des ordonnées la différence de température entre l'échantillon et la référence
- [Figure 34].**



**Figure 34** : Interprétations des événements d'une courbe DSC

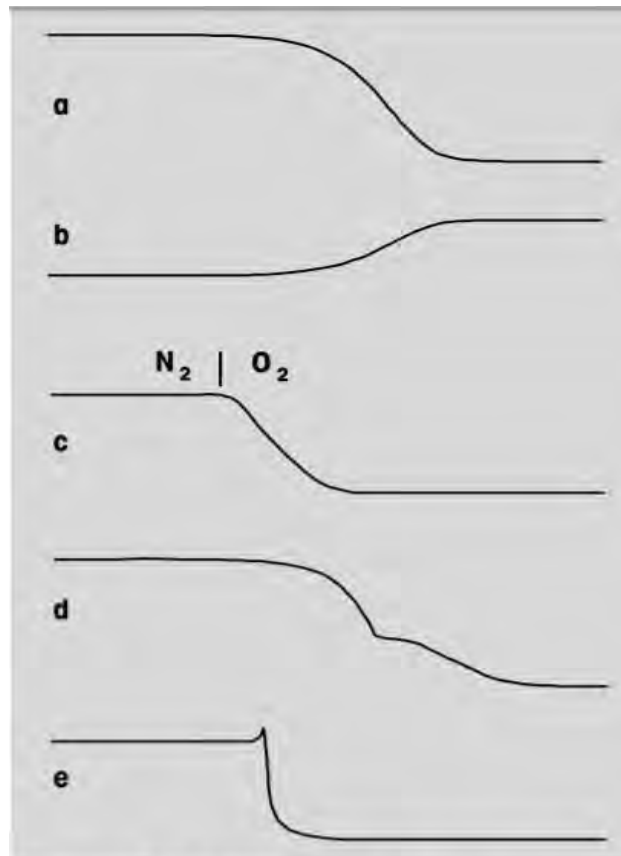
Cela permet :

- La détection des phénomènes tels que les changements de phase, les transitions vitreuses, les cristallisations, les fusions.
- L'identification de matériaux en comparant le thermogramme obtenu à une base de données (88).

Pour permettre l'obtention d'une courbe exploitable, l'échantillon doit présenter une fraction organique conséquente. Si la fraction inorganique est trop importante, les modifications de températures exercées sur l'échantillon seront de trop faible amplitude pour être correctement interprétées.

### 2.2.2 TGA ou Analyse Thermogravimétrique

L'Analyse thermogravimétrique (abrégée TGA en anglais) est une technique de mesure de la variation de la masse d'un échantillon subissant un régime de température sous atmosphère contrôlée. Elle mesure la perte de masse en fonction du temps et/ou de la température (89) **[Figure 35]**. Généralement, la perte de masse survient lors d'une déshydratation, d'une décomposition, de l'émission d'un gaz (88,90). On obtient à l'issue de l'expérience deux courbes : le TG (Thermogramme, qui correspond à l'évolution de la variation de la masse en fonction du temps ou de la température) et la DTG (la dérivée de la variation de masse, dont la pente objective la vitesse de variation de masse).



TGA de réactions chimiques  
 a: Décomposition thermique avec formations de produits de réaction volatiles;  
 b: Corrosion, oxydation de métaux (formation d'oxydes non volatiles);  
 c: Combustion du noir de carbone lors du changement de gaz;  
 d: Décomposition en plusieurs paliers;  
 e: Décomposition du type explosif avec effet de retour.

**Figure 35** : Interprétations des évènements d'une courbe TG d'une TGA

La TGA permet la caractérisation de la dégradation thermique ou de la stabilité des matériaux ainsi que la détermination de la cinétique de dégradation d'un matériau, mais ne permet pas de détecter ou de quantifier les variations telles que les changements de phase, les fusions ou les cristallisations (85,88).

L'utilisation de la TGA permet de suivre au cours du temps l'évolution des processus en œuvre lors de la montée en température de l'échantillon et d'évaluer s'il reste des monomères au sein du polymère.

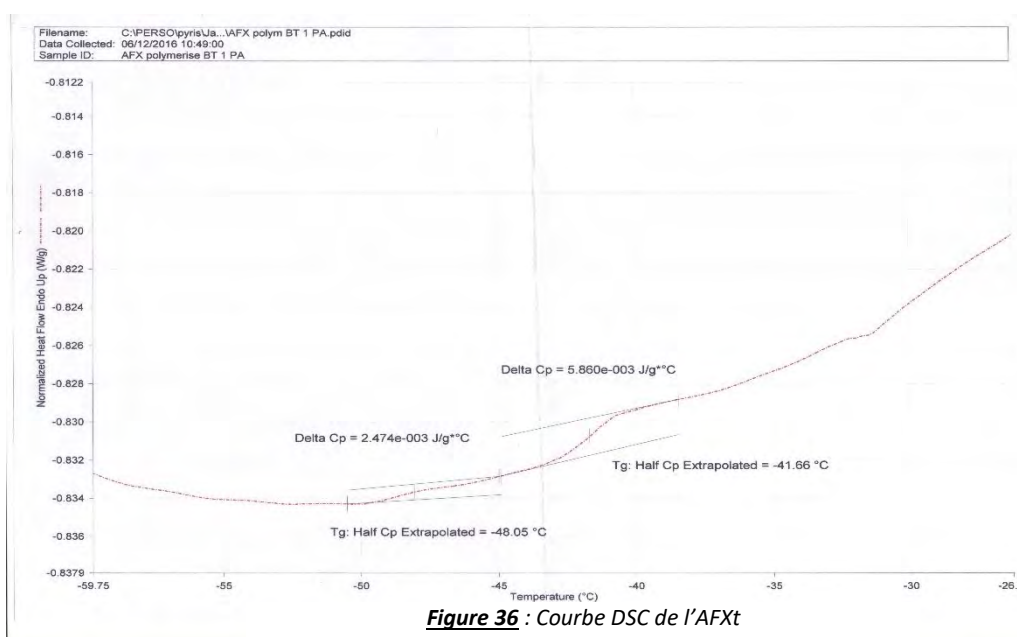
Paramètres de la TGA :

La TGA a été menée sur une machine équipée d'une balance à double-fléau, avec une montée en température à 10 °C/min dans un milieu azote/air.

Il n'y a pas eu de systématisation d'une mesure à blanc avant mesure d'un échantillon, mais un calibrage de la machine est réalisé en début de chaque mois.

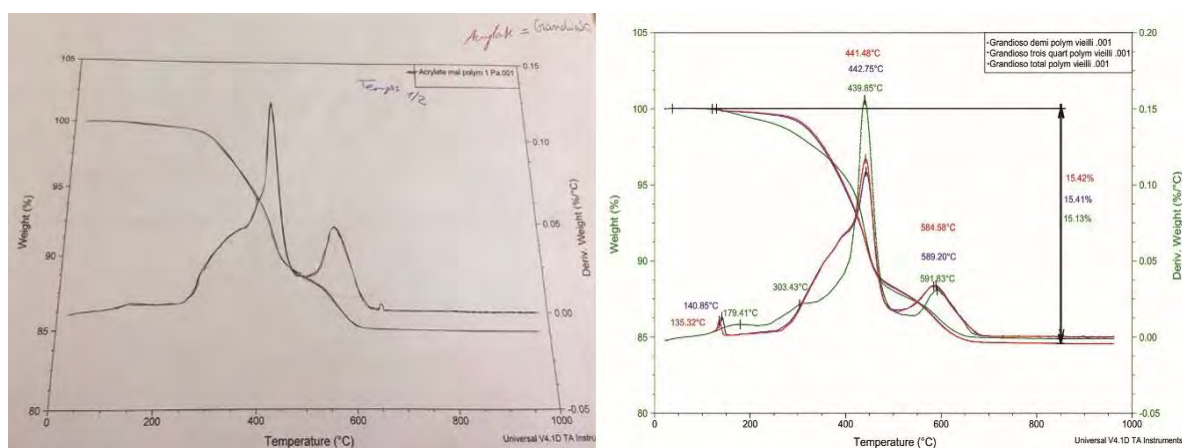
## 2.3 Résultats

### 2.3.1 DSC

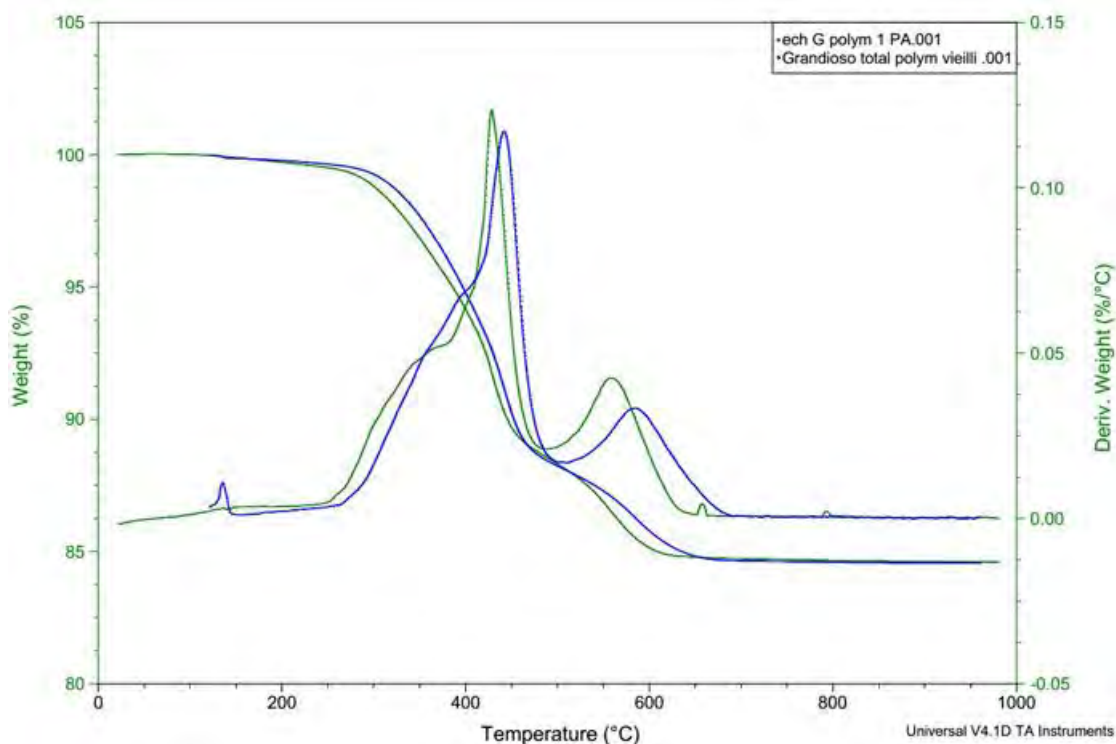


Le DSC effectué n'a permis l'obtention d'aucun résultat probant à cause de la présence trop importante de charges dans l'échantillon (90 % de sa composition) [Figure 36]. On n'observe pas de variations sur ces courbes.

### 2.3.2 ATG : Comparaisons des échantillons avant et après vieillissement Grandioso (Gr) :



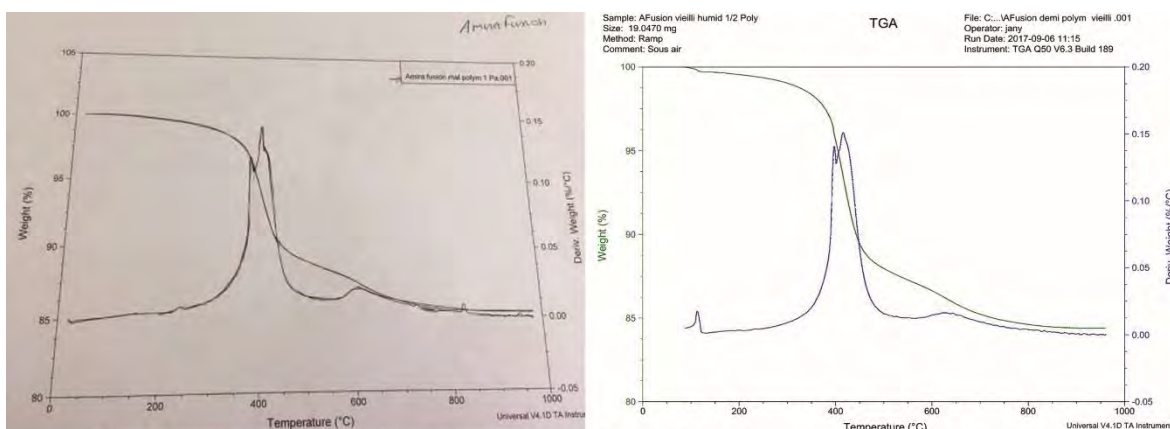




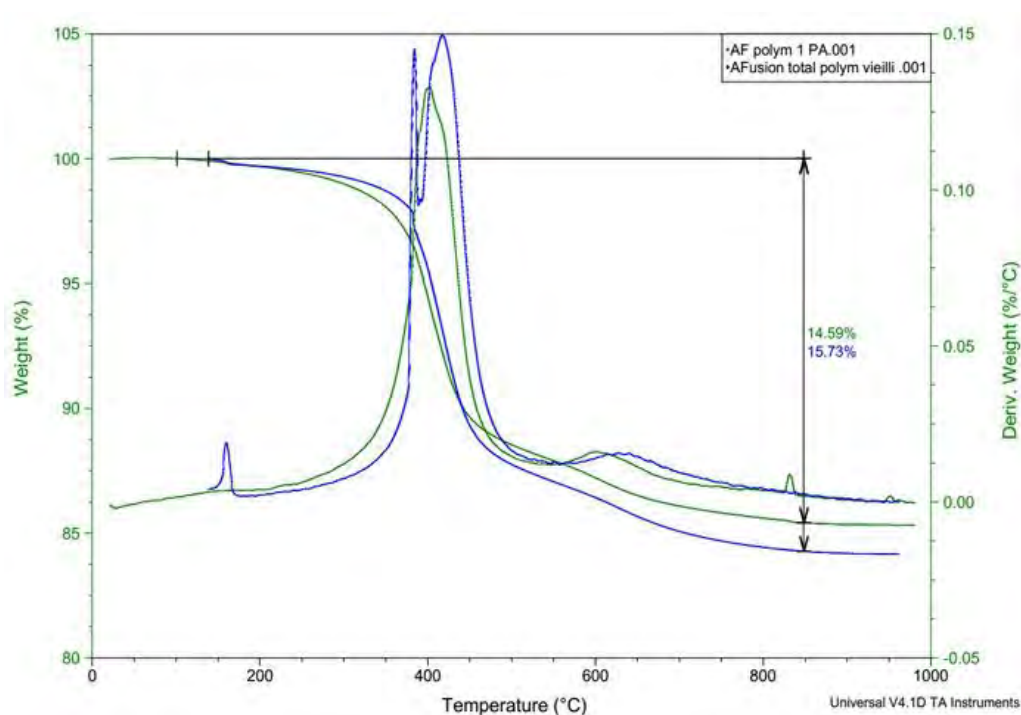
**Figure 38** : Comparaison Gr t100 à J-0 (courbe verte du thermogramme) et à J+45 (courbe bleue)

Les courbes de la variation de la masse (TG) et de la dérivée de la variation de la masse (DTG) des analyses thermogravimétriques à J-0 et J+45 du Grandioso (Gr) sont présentes sur les **figures 37** (à t50) et **38** (à t100). On distingue dans les deux cas deux régions d'intérêt sur la DTG, une entre 280 et 520°C, l'autre entre 520 et 650°C. A t50 comme à t100, on observe sur la courbe de l'échantillon vieilli une diminution de l'amplitude des pics culminants à ces deux régions ainsi qu'un décalage de l'ordre de +20°C sur l'axe des abscisses. De plus, dans le cas de l'échantillon polymérisé à t100, on constate l'apparition d'un pic à 135-140°C une fois vieilli.

### Admira Fusion (AF) :



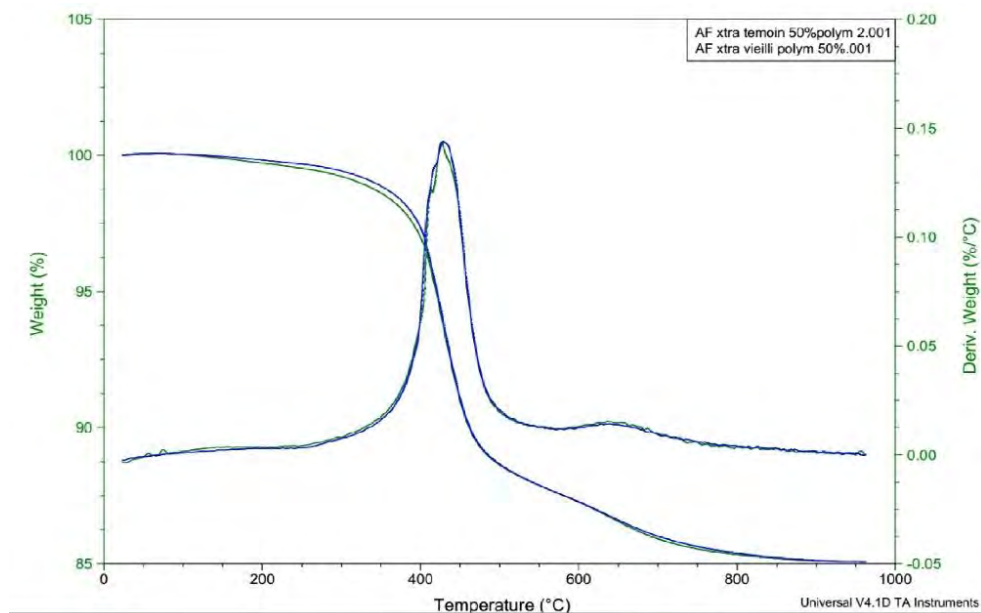
**Figure 39** : Comparaison AF t50 à J-0 (courbe du thermogramme de gauche) et à J+45 (courbe du thermogramme de droite)



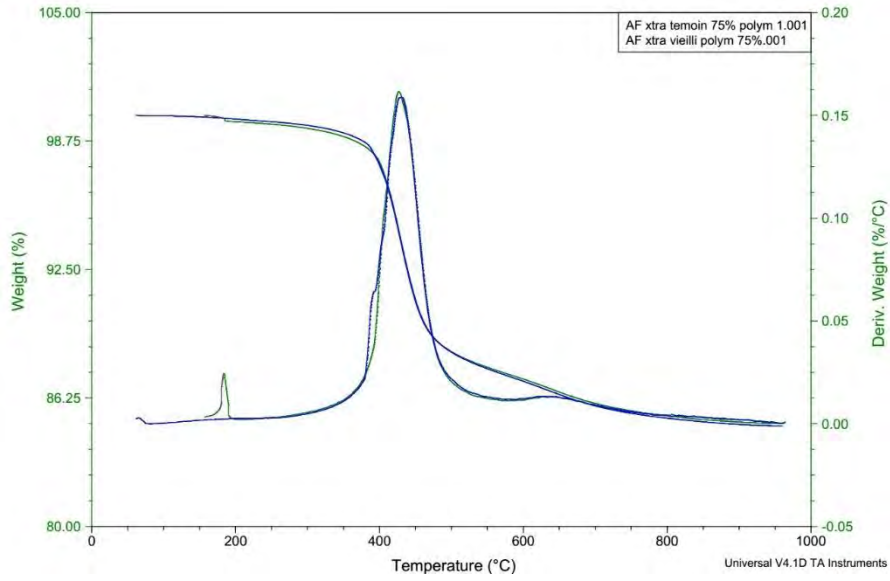
**Figure 40** : Comparaison AF t100 à J-0 (courbe verte du thermogramme de gauche) et à J+45 (courbe bleue)

Les **figures 39 et 40** indiquent les courbes du TG et de la DTG des analyses thermogravimétriques à J-0 et J+45 de l'Admira Fusion (AF) respectivement à t50 et à t100. On distingue dans les deux cas deux régions d'intérêt sur la DTG, une entre 350 et 500°C marquée par un pic élevé, l'autre entre 570 et 700°C bien plus atténuée. A t50 comme à t100, on observe sur la courbe de l'échantillon vieilli l'apparition de deux pics proches de 400°C au lieu d'un seul ainsi qu'un décalage de l'ordre de +10°C sur l'axe des abscisses. De plus, dans le cas de l'échantillon polymérisé à t100, un pic apparaît à 112°C une fois vieilli.

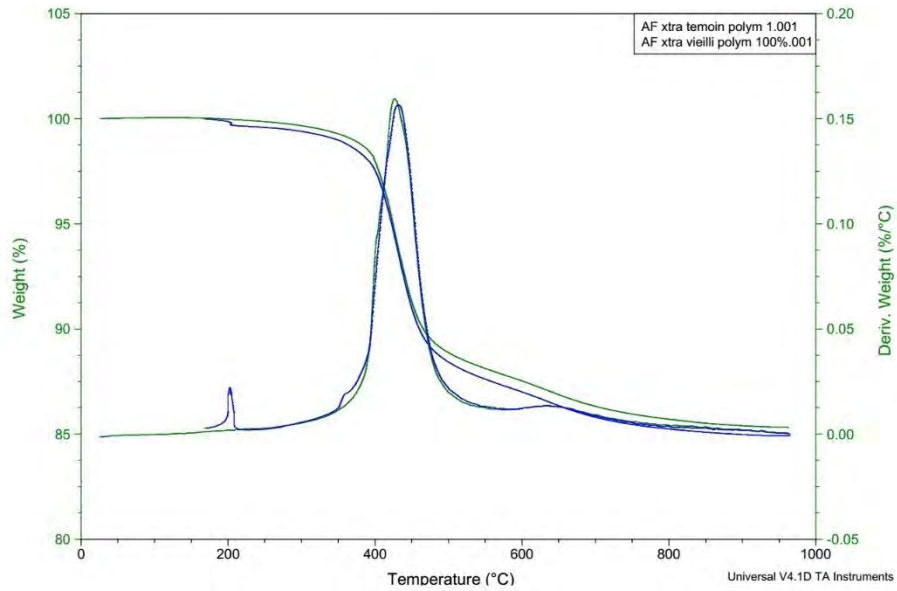
### **Admira Fusion Xtra (AFXt) :**



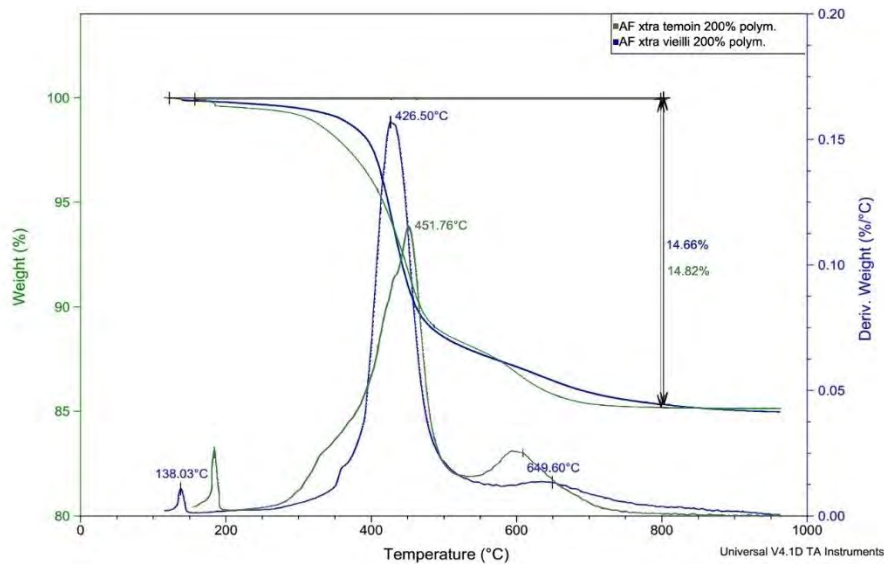
**Figure 41** : Comparaison AFXt t50 à J-0 (courbe verte du thermogramme) et à J+45 (courbe bleue)



**Figure 42 :** Comparaison AFxt t75 à J-0 (courbe verte du thermogramme) et à J+45 (courbe bleue)



**Figure 43 :** Comparaison AFxt t100 à J-0 (courbe verte du thermogramme) et à J+45 (courbe bleue)



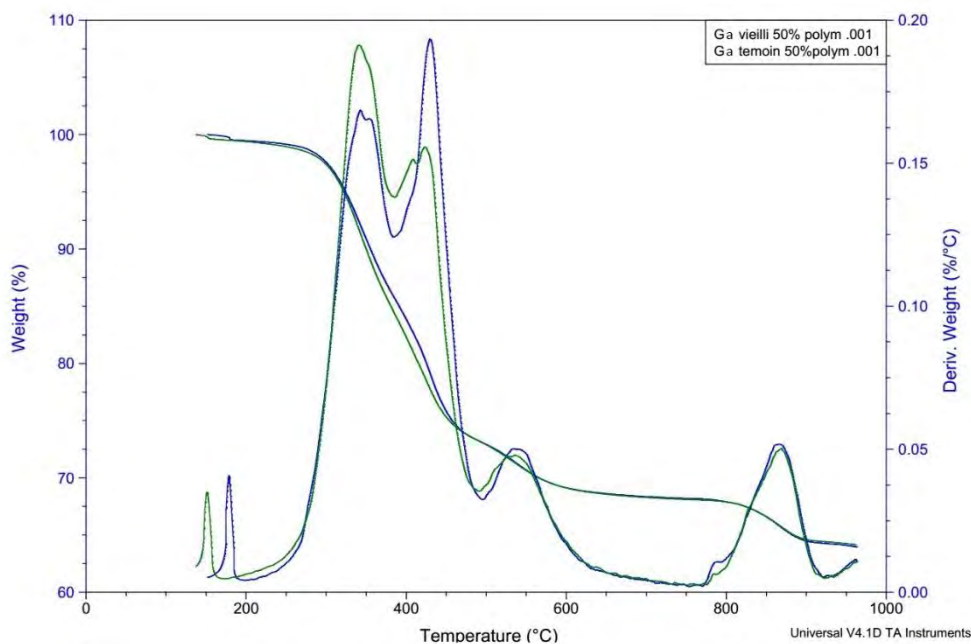
**Figure 44 :** Comparaison AFxt t200 à J-0 (courbe verte du thermogramme) et à J+45 (courbe bleue)

Les TGA réalisées sur l'Admira Fusion Xtra (AFXt) à t50, t75 ou t100 présentent sur leurs DTG une cinétique commune : un pic élevé à 425°C à J-0 (430°C à J+45) suivi d'un relief à 635-655°C avec une variation de +/- 10°C après vieillissement [Figures 41, 42, 43]. On remarque également la survenue de pics marqués de faible amplitude à 75°C pour AFXt t50 non-vieilli [Figure 41], à 183°C pour l'échantillon à t75 non-vieilli [Figure 42] et à 202°C pour l'échantillon à t100 vieilli [Figure 43].

A t200 [Figure 44], on observe 3 pics à J-0 : un pic fort à 451°C, et 2 plus petits à 184°C et 609°C. Une fois vieilli, on observe 2 pics faibles d'amplitude égale à 138°C et 650°C ainsi qu'un pic plus grand à J-0 à 426°C.

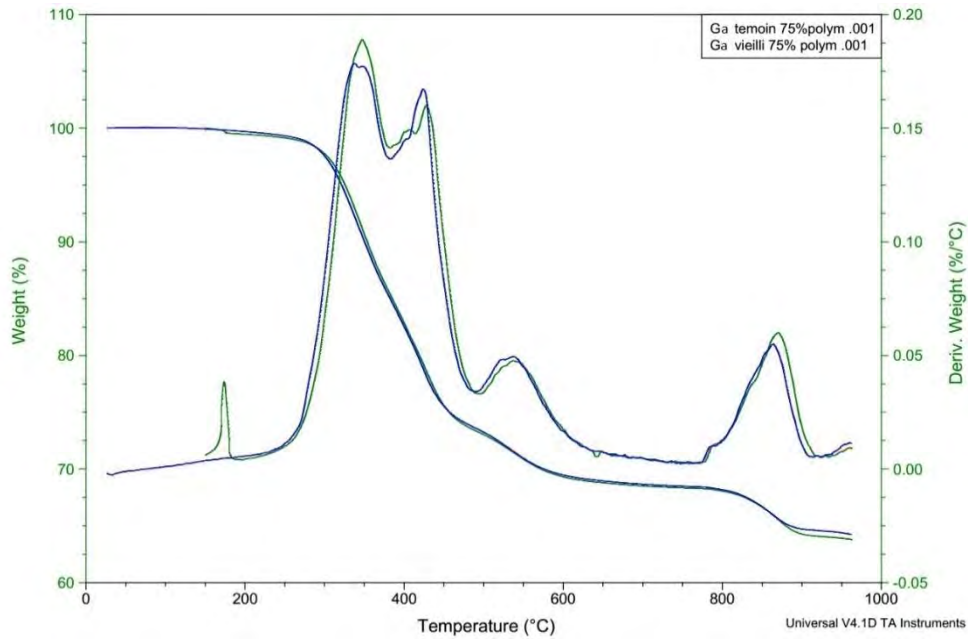
### G-aenial (Ga) :

L'ensemble des courbes DTG du G-aenial (Ga) présente un profil général commun (avec tout de même des variations de températures dans la survenue des pics) : Un double pic à 340-430°C de forte amplitude, un pic plus faible à 530°C et un dernier pic à 868°C. A cet aspect global va s'ajouter des particularités propres à chacune, détaillées ci-dessous :



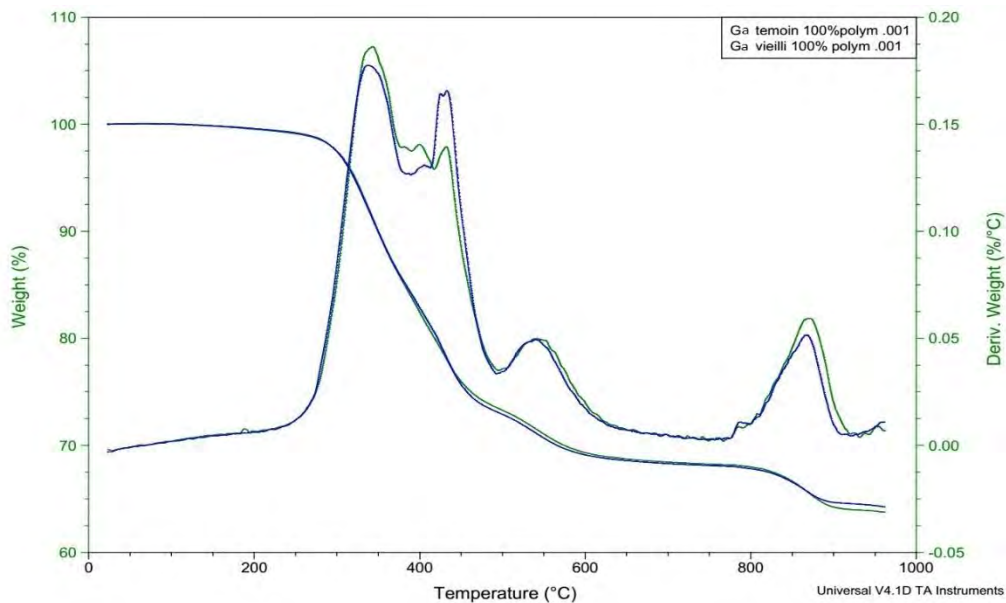
**Figure 45 :** Comparaison Ga t50 à J-0 (courbe verte du thermogramme) et à J+45 (courbe bleue)

A t50, les DTG du Ga conservent un aspect similaire [Figure 45]. Les seules différences significatives sont le décalage du premier pic de 151 à 178°C ainsi que l'inversion de l'amplitude entre les pics à 340°C et 429°C.



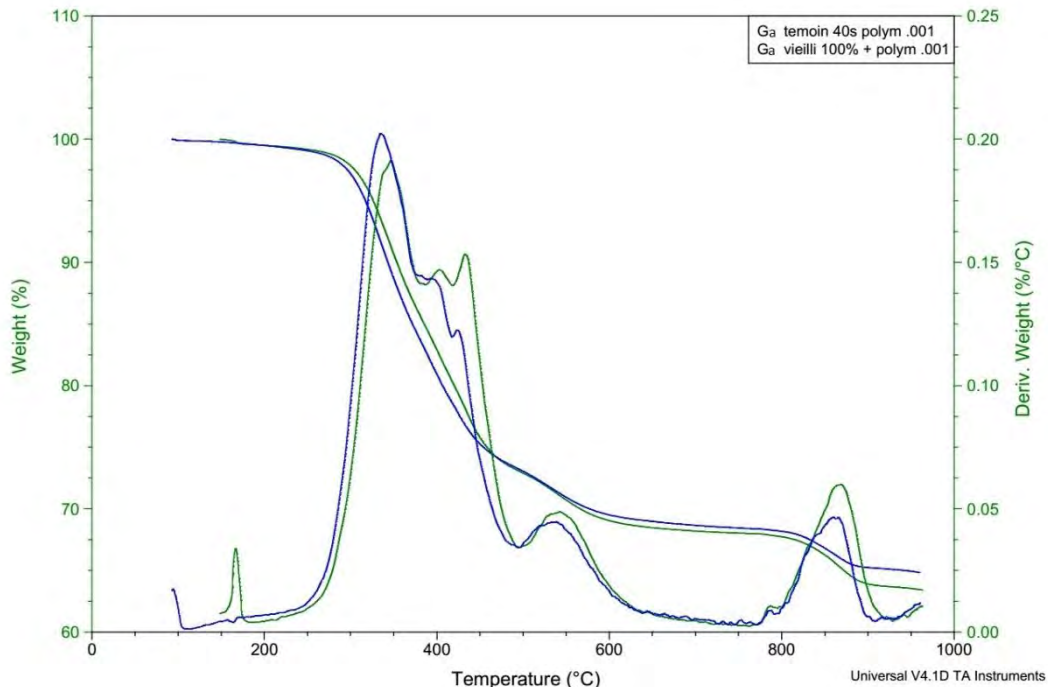
**Figure 46** : Comparaison Ga t75 à J-0 (courbe verte du thermogramme) et à J+45 (courbe bleue)

A t75, on observe après vieillissement une disparition du pic à 173°C ainsi qu’une augmentation de l’amplitude du pic à 425°C qui atteint presque la hauteur du pic à 347°C, initialement plus élevée **[Figure 46]**.



**Figure 47** : Comparaison Ga t100 à J-0 (courbe verte du thermogramme) et à J+45 (courbe bleue)

A t100, le pic jusque-là présent aux alentours de 170°C est absent tant à J-0 qu’à J+45 **[Figure 47]**. On observe le même phénomène d’élévation du pic à 433°C qu’à t75, tandis que la partie terminale de la courbe reste inchangée.

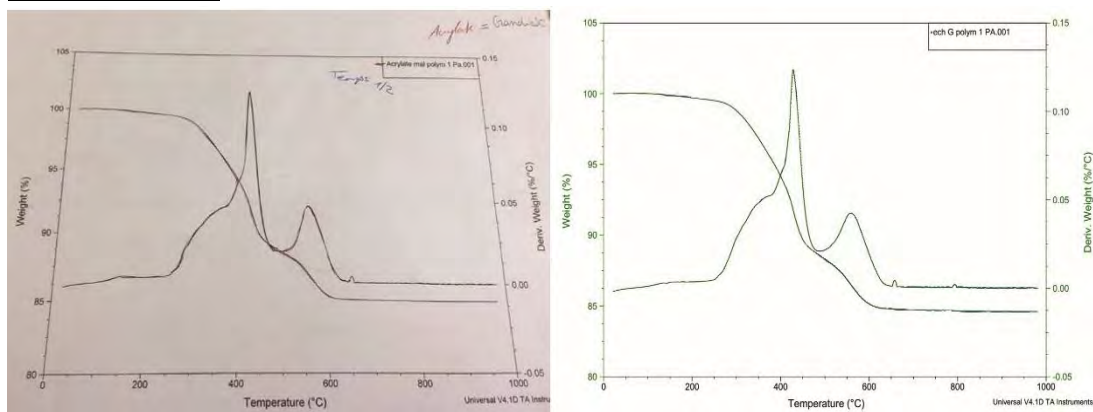


**Figure 48** : Comparaison Ga t200 à J-0 (courbe verte du thermogramme) et à J+45 (courbe bleue)

A t200 [Figure 48], on retrouve un pic à 167°C qui passe à 100°C une fois l'échantillon vieilli ; on note également que contrairement aux fois précédentes, le pic à 433°C ne s'accroît pas avec le vieillissement mais au contraire s'atténue avec le temps.

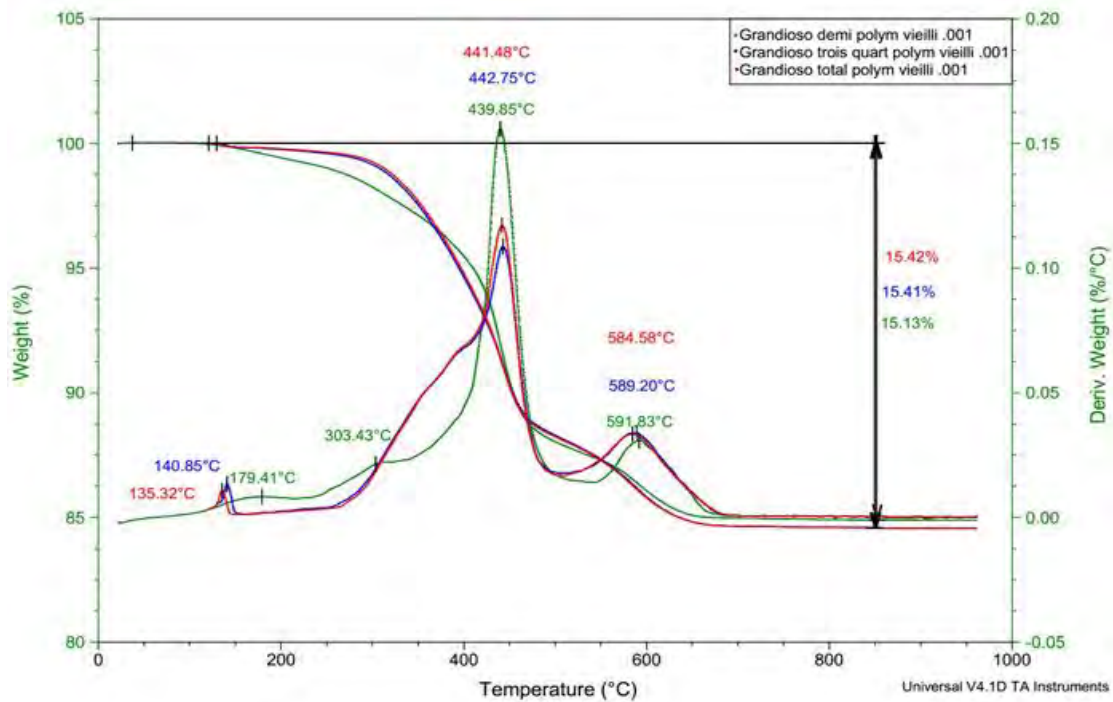
### 2.3.3 Comparaison selon temps de polymérisation

#### Grandioso (Gr) :



**Figure 49** : Comparaison Gr J-0 à t50 (courbe du thermogramme de gauche) et à t100 (courbe du thermogramme de droite)

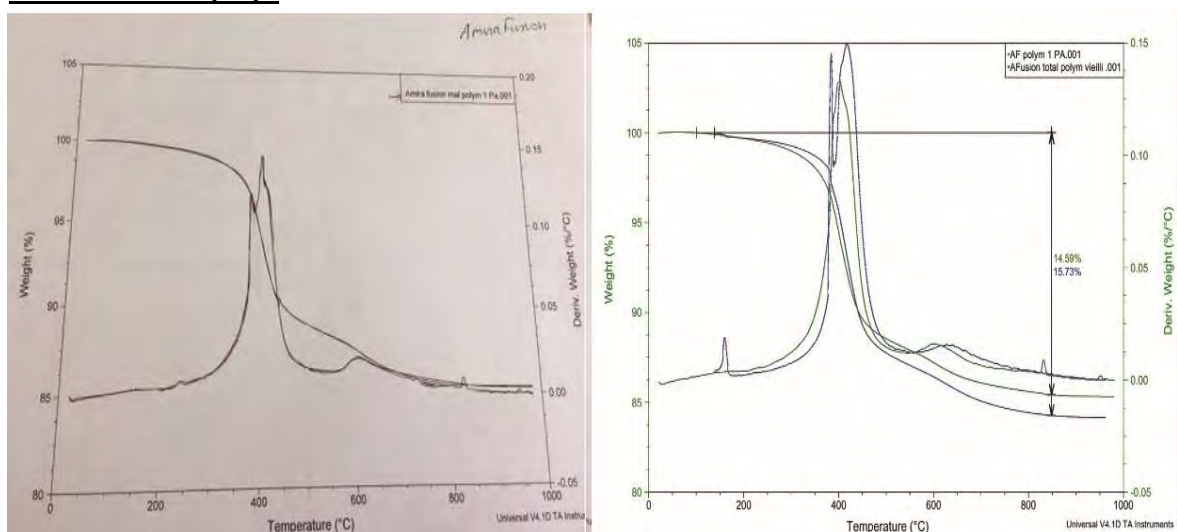
Analysé immédiatement après polymérisation, le Gr présente un thermogramme identique qu'il ait été polymérisé à t50 ou à t100. Il présente un premier pic à 430°C précédé d'une montée, et un second pic de moindre ampleur à 560°C [Figure 49].



**Figure 50** : Comparaison Gr J+45 à t50 (courbe verte), à t75 (courbe bleue) et à t100 (courbe rouge)

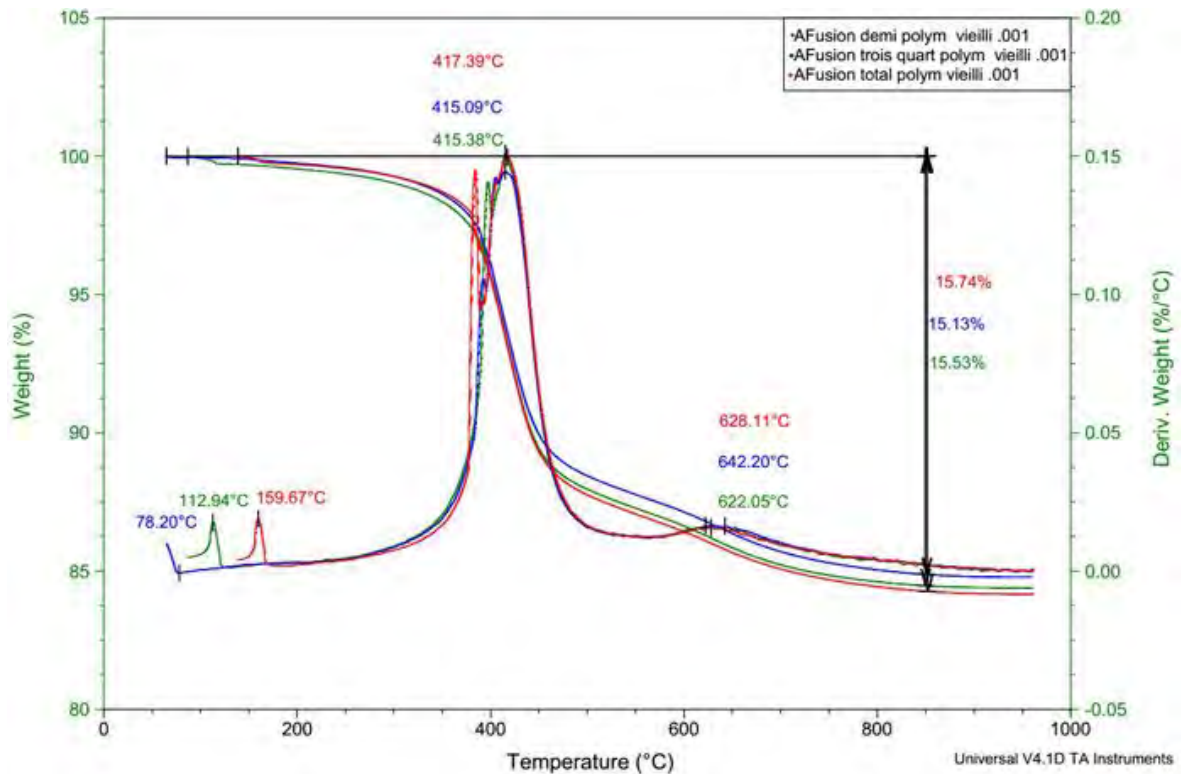
Les échantillons de Gr analysés après une période de vieillissement présentent des différences selon leur temps de polymérisation [Figure 50] : les DTG du Gr à t75 et t100 conservent l'allure des courbes des échantillons non-vieillis (avec, à une variation de 10°C près, un pic marqué à 440°C et un moins marqué à 585°C) tout en présentant un pic supplémentaire à 135°C. Cependant, l'échantillon polymérisé à t50 décrit une cinétique différente, avec deux pics à peine marqués à 179 et 303°C, un pic à 440°C encore plus marqué et sans montée préalable, puis un pic à 590°C de même amplitude qu'aux deux autres temps de polymérisation.

### **Admira Fusion (AF) :**



**Figure 51** : Comparaison AF J-0 à t50 (courbe du thermogramme de gauche) et à t100 (courbe verte du thermogramme de droite)

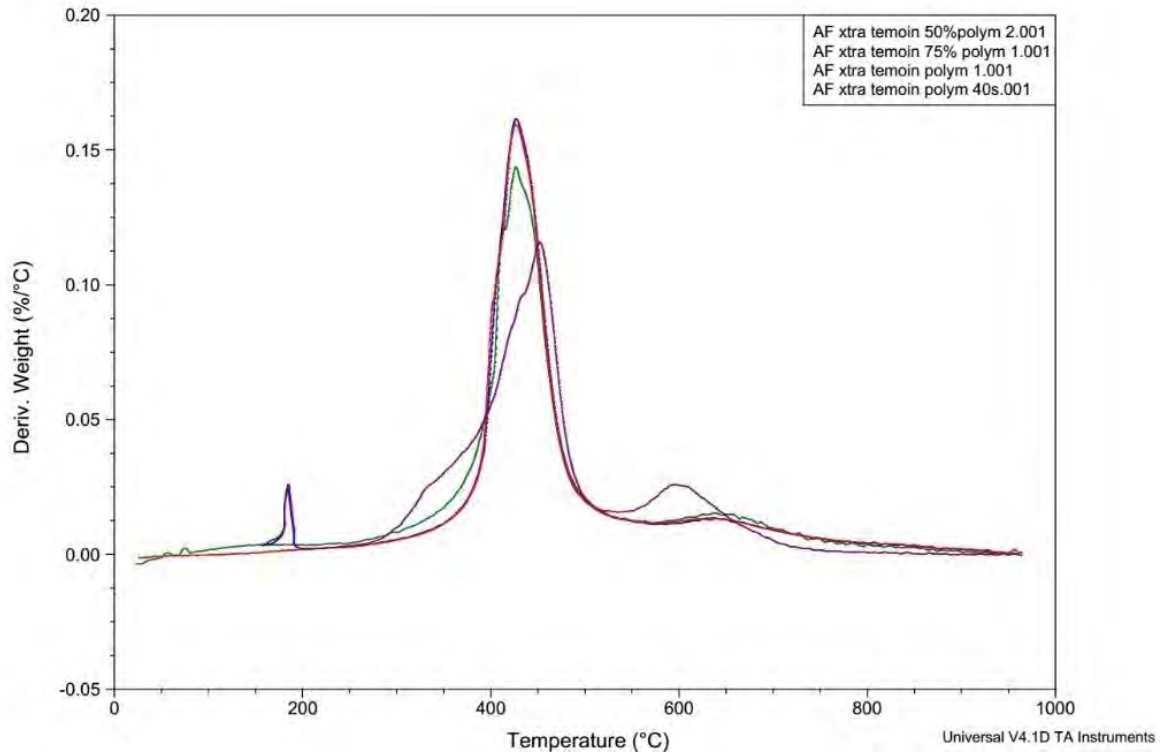
Lorsque l'échantillon est analysé juste après polymérisation, il présente à t50 comme à t100 deux pics : un pic élevé à 400°C et un autre très atténué à 600°C [Figure 51]. Lorsque le temps de polymérisation est respecté, la région autour du pic à 400°C présente moins de variations qu'à t50.



**Figure 52** : Comparaison AF J+45 à t50 (courbe verte), à t75 (courbe bleue) et à t100 (courbe rouge)

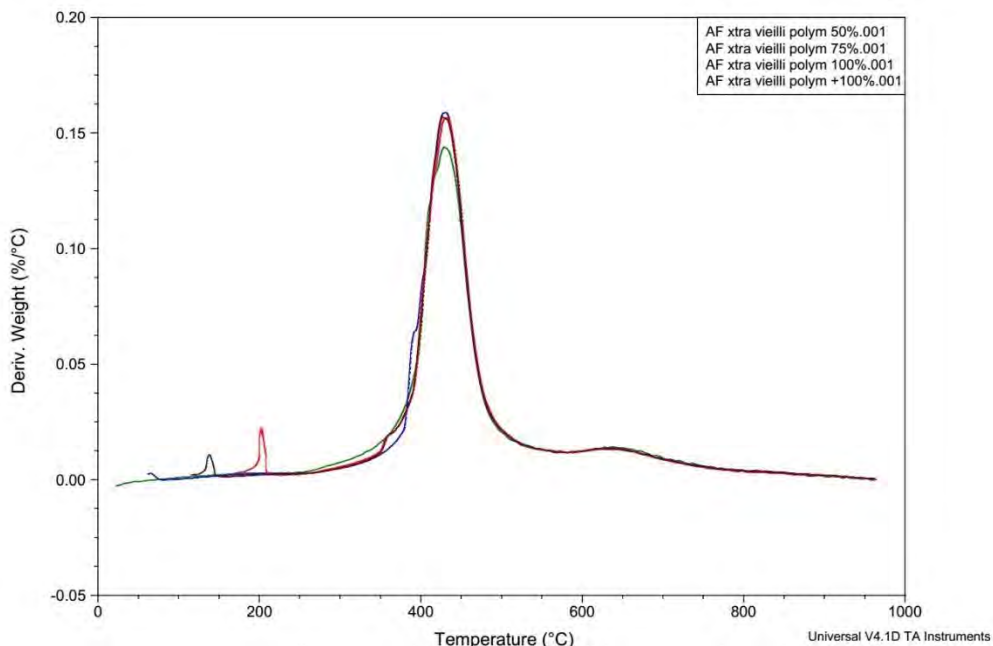
A J+45, les courbes de l'AF présentent un profil à trois zones d'intérêt quel que soit le temps de polymérisation auquel a été soumis l'échantillon (t50, t75 ou t100). La région autour de 415°C voit apparaître deux pics à t100 et à t50, tandis que persiste à tous les temps de polymérisation un pic faible à 630°C. On observe également un pic plus faible à 78, 113 ou 160°C suivant les temps de polymérisation appliqués [Figure 52].



**Admira Fusion Xtra (AFXt) :**

**Figure 53** : Comparaison d'ATXt J-0 à t50 (courbe verte), à t75 (courbe bleue), à t100 (courbe rouge) et à t200 (courbe violette)

A J-0, les 4 courbes présentent un pic fort à 425°C (à 450°C à t200) et un pic de faible amplitude entre 655°C pour t50 et 610°C pour t200 [Figure 53]. Des pics légers mais bien marqués surviennent respectivement à 74°C pour t50 et 185°C pour t75 et t200. L'amplitude des pics à t200 est très différente de celles aux autres temps de polymérisation.

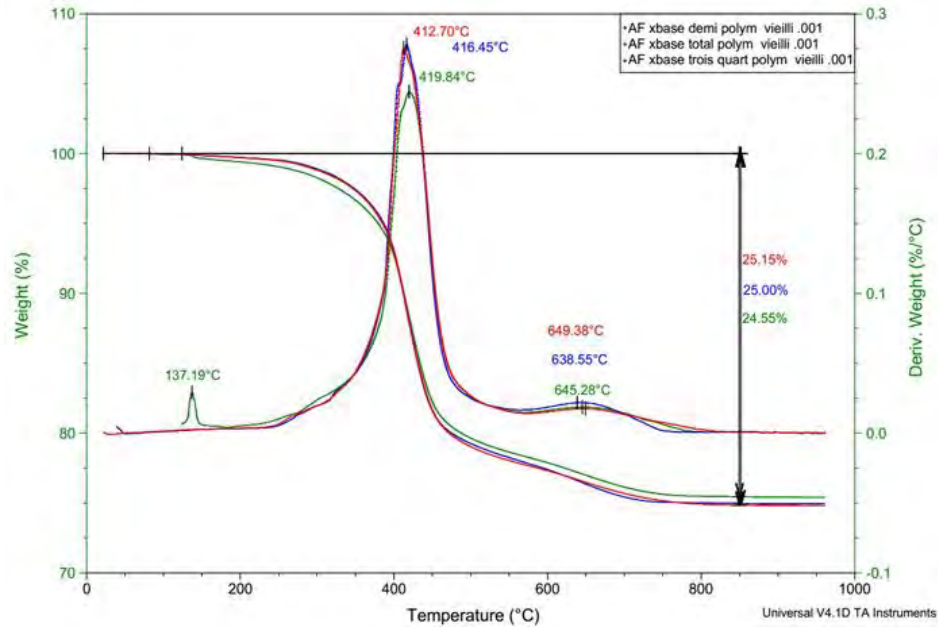


**Figure 54** : Comparaison d'ATXt J+45 à t50 (courbe verte), à t75 (courbe bleue), à t100 (courbe rouge) et à t200 (courbe violette)

Après vieillissement, les courbes de l'AFXt conservent un même profil quel que soit le temps de polymérisation [Figure 54].

Les deux pics principaux sont à chaque fois présents à 425°C et 645°C, les pics présents à J-0 à des températures inférieures à 200°C disparaissent (pour t50 et t75) ou perdent en amplitude (pour t200). Seule la courbe de l'échantillon à t100 voit se former un pic à 202°C là où elle n'en présentait aucun auparavant.

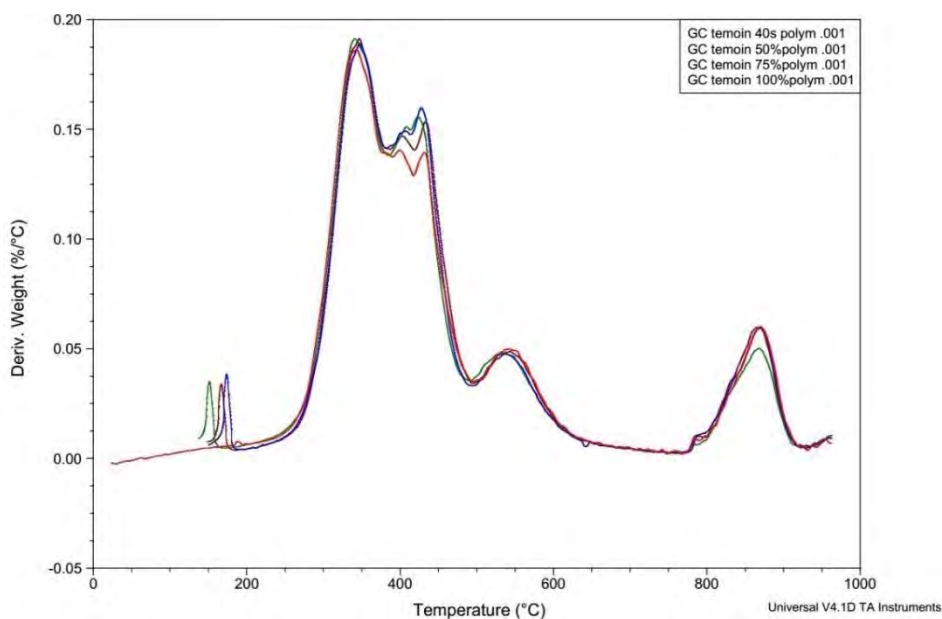
### Admira Fusion Xbase (AFXb) :



**Figure 55** : Comparaison d'ATXb J+45 à t50 (courbe verte), à t75 (courbe bleue) et à t100 (courbe rouge)

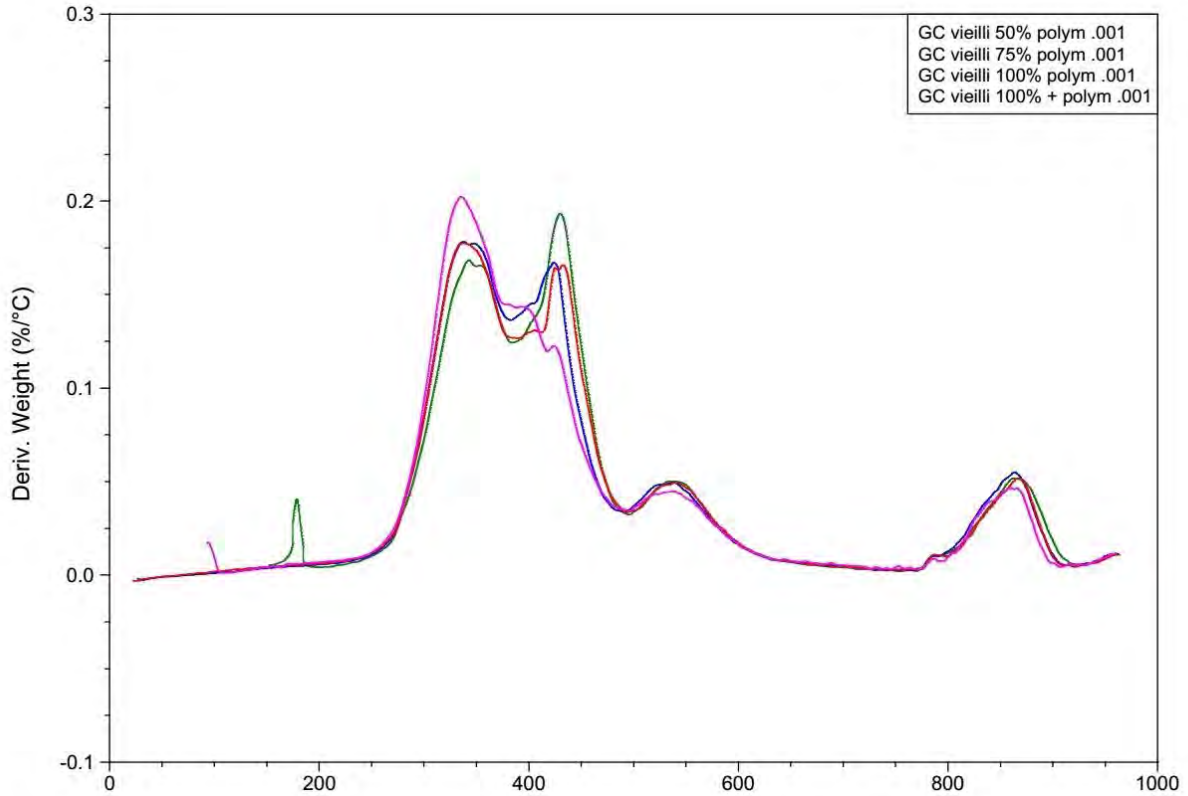
L'AFXb conserve une cinétique de dégradation similaire à J-45 qu'il soit polymérisé à t75 ou t100 [Figure 55] en deux pics : un très ample à 415°C, l'autre moindre à 645°C. A t50, on observe en plus de cela l'émergence d'un pic à 137°C.

### G-aenial (Ga) :



**Figure 56** : Comparaison Ga J-0 à t50 (courbe verte), à t75 (courbe bleue), à t100 (courbe rouge) et à t200 (courbe violette)

A J-0, Le Ga présente des thermogrammes analogues à tous les temps de polymérisation testés [Figure 56]. On peut y décrire un premier pic à 160°C (+/-10°C) sauf à t100, deux pics bien plus importants à 345-430°C, puis deux autres pics distincts moins amples à 540°C et 870°C. L'amplitude du pic à 430°C varie suivant le temps de polymérisation.



**Figure 57** : Comparaison Ga J+45 à t50 (courbe verte), à t75 (courbe bleue), à t100 (courbe rouge) et à t200 (courbe rose)

A J+45, on observe des différences importantes aux différents temps de polymérisation [Figure 57]. Le premier pic proche de 170°C n'est présent qu'à t50 et absent des autres thermogrammes. Si les pics à 340, 540 et 870°C sont maintenus à des intensités comparables (respectivement 0,175 à 0,200 %/°C à 340°C et 0,005 %/°C à 540 et 870°C), le pic à 430°C tend à diminuer en amplitude lorsque le temps de polymérisation augmente.

## 2.4 Discussion

### 2.4.1 Analyses des thermogrammes des Ormocers

#### 2.4.1.1 *Analyse comparative en fonction du vieillissement*

##### **AF et AFXt bien polymérisés non-vieillis :**

L'observation des courbes de l'AF et de l'AFXt à J-0 polymérisés à t100 nous donne un aperçu du profil attendu des thermogrammes des matériaux Ormocers, puisqu'ils sont réalisés lorsque les conditions sont théoriquement idéales (polymérisation à la durée optimale selon le fabricant et en l'absence de vieillissement). Pour l'AF comme pour l'AFXt, on y observe un pic principal à 430°C, correspondant à la déshydroxylation des silanols et à la dégradation des groupes organiques en surface des échantillons, suivi d'un pic de très faible amplitude à 630°C correspondant à la dégradation des molécules organiques situées à l'intérieur des particules de silices (41,91) **[Figures 40 et 43]**.

##### **AF et AFXt bien polymérisés vieillis :**

Une fois vieillis (à J+45) et toujours à t100 on observe un même comportement chez l'AF et chez l'AFXt, à savoir la dégradation du matériau à une température plus importante, témoignant d'un gain de stabilité thermique.

On remarque aussi l'apparition d'un pic entre 150 et 200°C **[Figure 40 et 43]**. Ce pic peut correspondre soit à des entités qui n'ont pas polymérisées, soit à des liaisons qui se seraient formées dans le temps ou lors d'une polymérisation excessive.

De plus, si à t100 l'AFXt conserve un pic de dégradation unique à 430°C une fois vieilli, l'AF se dégrade sur la même plage de température en deux pics **[Figure 40]**. Cela nous indique un changement au niveau de la qualité de la liaison inorganique ou de l'arrangement structural des silices dégradées à ce pic.

#### 2.4.1.2 Analyse comparative en fonction des durées de polymérisation

L'observation des courbes d'un même produit à différents temps de polymérisation nous apporte également des éléments :

##### **Admira Fusion (AF) :**

###### Non-vieilli :

- A t50, l'AF nouvellement polymérisé (J-0) conserve la cinétique de dégradation en 2 temps qui était aussi présente à t100. Deux pics proches sont présents à environ 400°C, dont l'un a une intensité marquée autour de 400°C. Le pic à 600°C reste inchangé entre sa forme à t50 et à t100 **[Figure 51]**. Après vieillissement, l'AF à t50 présente un nouveau pic à 113°C et conserve ensuite son double pic à 400°C et le dernier pic à 600°C **[Figure 39]**. Cela indique que lorsque l'AF est polymérisé à une durée inférieure à l'optimale, il ne possède pas la même structure au niveau de sa matrice inorganique que lors d'une polymérisation optimale.

###### Vieilli :

- Cette différence structurale se retrouve aussi chez les échantillons vieillis : Si l'AF polymérisé de manière optimale (t100) possède à J-0 un pic unique à 400°C, le nouveau pic à 400°C se fait de plus en plus visible au sein des échantillons dans l'ordre suivant : t100 J-0 < t75 J-45 < t50 J-0 ≤ t50 J-45 < t100 J-45 **[Figures 51 et 52]**. On peut constater que plus l'écart entre les deux pics de la zone autour de 400°C est marqué, plus le premier pic (entre 78 et 160°C) présent uniquement chez les échantillons vieillis survient à une température élevée (78°C pour t75, 113°C pour t50 et 160°C pour t100).

L'AF acquiert des propriétés thermiques différentes selon la durée de polymérisation d'origine, et cela influence considérablement son comportement durant son vieillissement. Il est donc sensible au respect de la durée optimale de polymérisation.

### **Admira Fusion Xtra (AFXt) :**

#### Non-vieilli :

- Lorsqu'il n'est pas polymérisé à une durée optimale t100, l'AFXt présente à J-0 sur son thermogramme un pic précoce (à 74°C pour t50, 183°C pour t75 et 185°C pour t200) **[Figure 53]**. Le reste de sa dégradation se fait de manière similaire à t50, t75 ou t100, cependant il diffère considérablement à t200 avec un second pic d'une amplitude moindre (0,115 au lieu de 0,15 pour t50, t75 et t100) et un troisième pic deux fois plus ample (0,0250 contre 0,0125). Ainsi, même si l'apparition de pics précoces à t50 et t75 nous indique que la polymérisation du matériau n'est pas optimale à ces durées là et que ce dernier y présente encore des solvants ou des monomères non-polymérisés dans sa structure, l'AFXt conserve une structure relativement semblable à celle qu'il prend à t100. Si la polymérisation est faite à t200 par contre, le profil de dégradation change avec une dégradation à 450°C moins marquée et celle proche de 600°C plus importante.

#### Vieilli :

- A J+45, l'AFXt polymérisé à t50 et t75 présente la même cinétique de dégradation lors de la TGA que l'AFXt à t100 à J-0, ce qui nous indique une structure intrinsèque similaire entre ces trois échantillons et traduit une haute tolérance de l'AFXt concernant l'application d'un temps de polymérisation inférieur au temps optimal **[Figure 54]**. En effet, si initialement on relève à t50 et t75 des différences concrètes le jour de la polymérisation (J-0), le vieillissement (à J+45) tend à donner au matériau des propriétés semblables à t100 à J-0.

Pour les échantillons polymérisés à t100 et t200, on constate à J+45 la survenue d'un nouveau pic précoce (à 202°C pour t100, à 138°C pour t200) venant s'intégrer à une courbe homologue à celle observée à t100 à J-0 pour la même durée de polymérisation.

Il semblerait donc que l'AFXt soit plus permissif quant au non-respect des temps de polymérisation fournis par le fabricant, entraînant des modifications à J-0 mais aboutissant in fine à une conformation comparable après vieillissement.

### **Admira Fusion X-base (AFXb) :**

#### Vieilli :

Une fois vieilli, on retrouve chez l'AFXb un pic à 137°C lorsqu'il n'est polymérisé qu'à 50 % de sa durée optimale [Figure 55]. La courbe du thermogramme de l'AFXb à t50 à J+45 rappelle donc celle de l'AFXt à J-0 à t50 et t75, (cependant le pic proche de 400°C a une amplitude deux fois plus importante que le pic observé pour la même plage de température sur les thermogrammes de l'AFXt). Le pic à 137°C étant absent à t75 et t100 à J+45, on peut davantage penser qu'il traduit la présence d'entités non-polymérisées dégradées de manière anticipée.

L'AFXb à t75 et t100 présentent des courbes DTG identiques, montrant ici aussi la tolérance de ce matériau Ormocer à des variations modérées du temps de polymérisation (ici, 5 secondes).

La perte de masse au cours de la TGA atteint les 25,15 %w, ce qui nous indique que la fraction minérale de l'AFXb est bien moins importante que chez l'AF ou l'AFXt (où la perte de masse maximale était respectivement 15,74 %w et 14,90 %w).



#### **En résumé :**

- Dans des conditions optimales (t100, J-0) l'AF comme l'AFXt se dégradent en deux phases : les silanols se déshydroxyent et les groupes organiques de surface se dégradent dans un premier temps lors d'un pic à 430°C, puis les groupes organiques à l'intérieur des particules et du réseau de silice lors d'un second pic à 630°C.
- A J-0, l'AF polymérisé à t50 possède une structure différente de celle observée à t100. L'AF présentent de grandes variations de vieillissement selon la durée de sa photopolymérisation, d'où l'importance du respect de temps de polymérisation.
- A J-0, l'AFXt polymérisé à t50 et t75 présente des monomères non polymérisés mais possède la même structure qu'à t100. Il n'y a qu'à t200 que le profil de dégradation est modifié. L'AFXt est donc peu sensible à une réduction de sa durée de polymérisation mais au contraire semble affectée par une polymérisation excessive.
- Après vieillissement, l'AFXt présente une cinétique de dégradation similaire à celle observée à t100 à J-0. Par conséquent, l'AFXt présente un vieillissement de bonne qualité puisque l'ensemble des échantillons, à toutes les durées de polymérisation testées, tend à adopter une cinétique de dégradation similaire.
- l'AFXb tolère des variations de l'ordre de 5 secondes par rapport à la durée optimale recommandée lors de sa photopolymérisation. Au-delà de cet écart de durée, les profils de dégradation sont différents.

## 2.4.2 Analyse des thermogrammes des composites conventionnels

### 2.4.2.1 *Gr et Ga bien polymérisés non-vieillis*

Toujours en utilisant la courbe à t100 à J-0 comme standard optimal, on constate pour le Gr une cinétique de dégradation lors de la TGA en deux phases : d'abord sur une première plage de 300 à 500°C avec un pic à 425°C, puis lors d'un pic proche à 560°C correspondant à la dégradation des liaisons acrylates **[Figure 38]**.

En ce qui concerne le Ga, à t100 à J-0 il se dégrade en 4 temps : une zone allant de 300 à 500°C avec un pic à 343°C et un à 433°C, un pic à 542°C et un quatrième à 868°C **[Figure 47]**.

Ces deux composites conventionnels présentent donc des cinétiques semblables, cependant le Ga se démarque par la survenue d'un pic à une température très élevée (868°C) qui pourrait indiquer la présence de liaisons plus fortes au sein de son réseau organique. Ces différences pourraient s'expliquer par la nature différente des monomères présents dans chaque composite (bisGMA pour le Gr, UDMA pour le Ga).

### 2.4.2.2 *Gr et Ga bien polymérisés vieillis*

Après vieillissement, le décalage en température du profil du Gr à t100 nous indique que les différentes chaînes initialement présentes le sont toujours, mais mettent plus de temps pour se dégrader **[Figure 38]**. L'apparition d'un nouveau pic à 135°C traduit un changement de la structure interne du composite. Etant donné que, comme nous le verrons par la suite, ce pic n'apparaît pas à t50 à J-0 **[Figure 37]**, on peut supposer qu'il ne s'agit pas d'un pic correspondant à des monomères non-polymérisés mais qu'il s'agit plutôt de liaisons de faible énergie. Ces dernières sont issues d'une reconfiguration des liaisons au sein du composite, survenant dans tous les échantillons de Gr lors de leur vieillissement (puisque ce pic apparaît à J+45 entre 135°C et 179°C quel que soit la durée de polymérisation initiale) **[Figure 50]**.

En ce qui concerne le Ga, son thermogramme gagne en amplitude vers 430°C tandis que le reste de sa courbe demeure identique.



Les courbes de ces deux composites conventionnels varient donc relativement peu, ce qui nous informe de leur bonne résistance au vieillissement lorsqu'ils sont initialement polymérisés pendant une durée optimale.

#### 2.4.2.3 Comparaison des cinétiques de dégradation des composites conventionnels à différentes durées de polymérisation

Si on s'intéresse aux thermogrammes obtenus lorsqu'on fait varier la durée de photopolymérisation du Gr, on s'aperçoit que si ce paramètre n'a pas d'influence sur les échantillons à J-0, les courbes du thermogramme à t50 et t100 demeurant identiques **[Figure 49]**, il modifie la cinétique de dégradation de ce dernier à J+45. Après vieillissement, la modification du tracé obtenu n'est que peu marquée lorsqu'on réduit la durée de polymérisation de t100 à t75, cependant la courbe obtenue à t50 montre un changement lors du vieillissement **[Figure 50]**.

Le Gr admet donc des écarts de durée de polymérisation de 2,5 secondes par rapport à la durée optimale de 10 secondes. Si on le photopolymérise moins de 7,5 secondes, il y a une forte altération de ses propriétés intrinsèques dans le temps, même si cela n'apparaît pas initialement.

En ce qui concerne le Ga, le non-respect de la durée optimale de polymérisation (que le temps d'application de la photostimulation soit minoré ou majoré) entraîne à J-0 la survenue d'un pic entre 150 et 175°C en conservant le reste de la cinétique retrouvé à t100 **[Figure 56]**.

Le vieillissement à J+45 du Ga se fait de manière identique qu'il soit polymérisé à t75 ou t100, cependant la diminution de moitié du temps de polymérisation entraîne le maintien d'un pic à 176°C ainsi qu'une élévation du pic à 429°C **[Figure 57]**. L'application de la lampe à photopolymériser sur une trop longue période lors de la polymérisation du matériau entraîne un changement de comportement lors du vieillissement, marqué d'une part par un pic à 100°C (élimination d'eau excédentaire) et d'autre part par une diminution de l'amplitude du pic à 429°C.

Le Ga tolère donc des variations du temps de polymérisation semblable au Gr, c'est-à-dire de l'ordre de 25 % autour de la durée de polymérisation optimale conseillée. Des variations plus importantes entraînent des modifications tangibles de la structure du composite au cours de son vieillissement.



**En résumé :**

- A J-0, une variation du temps de polymérisation du Ga par rapport aux recommandations du fabricant entraîne la survenue d'un pic précoce lors de sa dégradation à la TGA. Cela indique une mauvaise tolérance initiale à la variation de la durée de polymérisation.

- A J-0, on n'observe pas de variation dans la cinétique de dégradation du Gr entre t50 et t100.

- A J+45, le Ga comme le Gr polymérisés à t100 ne présentent pas de vieillissement puisqu'ils ne présentent que de très faibles variations entre J-0 et J+45 (ils ne diffèrent que par la présence d'un pic très faible proche de 150 ou 650°C).

- A J+45, les cinétiques de dégradation du Ga comme du Gr ne demeurent identiques que lorsque le temps de polymérisation ne diffère pas de plus de 25 % de celui recommandé par le fabricant. Des variations supérieures à 25 % entraînent des modifications de structures.

### 2.4.3 Analyse comparative de l'ensemble des thermogrammes

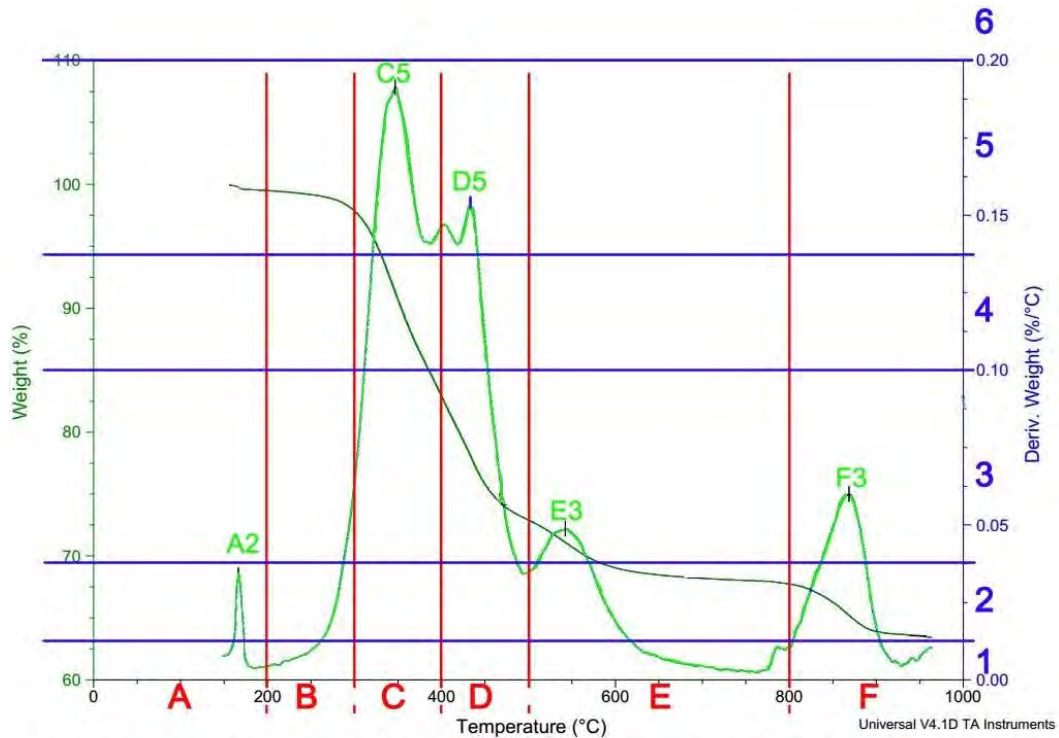
Afin de comparer l'ensemble des courbes DTG produites par la TGA entre elles, nous avons défini un outil descriptif de ces courbes. Chaque courbe étant caractérisée par la présence de pics survenant à des températures données et à des amplitudes données, nous avons voulu mettre en évidence les ressemblances entre les cinétiques des différents échantillons.

Pour cela, nous avons attribué une lettre à chaque plage de température et un chiffre à différent degré d'amplitude tel que résumé dans le **Tableau 4** :

<u>Abscisses :</u>	<u>Ordonnées :</u>
<u>A</u> : $\leq 200^{\circ}\text{C}$	<u>1</u> : $\leq 0,0125$
<u>B</u> : 200 à $300^{\circ}\text{C}$	<u>2</u> : 0,0125 à 0,0375
<u>C</u> : 300 à $400^{\circ}\text{C}$	<u>3</u> : 0,0375 à 0,10
<u>D</u> : 400 à $500^{\circ}\text{C}$	<u>4</u> : 0,10 à 0,1375
<u>E</u> : 500 à $800^{\circ}\text{C}$	<u>5</u> : 0,1375 à 0,2
<u>F</u> : $\geq 800^{\circ}\text{C}$	<u>6</u> : $\geq 0,2$

**Tableau 4** : Bornes des plages de la Figure 58

Pour comprendre comment est utilisé cet outil, prenons en exemple la courbe du Ga à t200 à J-0 [Figure 58] : cette courbe possède 5 pics, on la décrira à l'aide de 5 paires de chiffres et de lettres, chaque paire correspondant aux coordonnées du point culminant d'un des pics.



**Exemple de description de courbe** : chaque pic est caractérisé par la zone de température où il survient (Lettre, en abscisse) et son amplitude (Chiffre, en ordonnée). Ici, la courbe DTG verte sera donc décrite de la manière suivante: A2 C5 D5 E3 F3

Figure 58 : Exemple de description de courbe.

En appliquant ce mode de description à l'ensemble des courbes DTG en notre possession, nous obtenons l'ensemble des données suivantes [Tableau 5] :

		AF	AFXt	AFXb	Ga	Gr
J-0	t50	C4 D5 E2 F1	A1 D5 E2		A2 C5 D5 E3 F3	D4 E3 E1
	t75		A2 D5 E2		A2 C5 D5 E3 F3	
	t100	D4 E2 F1	D5 E2		C5 D5 E3 F3	D4 E3 E1
	t200		A2 D5 E2		A2 C5 D5 E3 F3	
J+45	t50	A2 C5 D5 E2	D5 E2	A1 D6 E2	A3 C5 D5 E3 F3	A1 B2 D5 E3
	t75	A1 D5 E2	D5 E2	D6 E2	C5 D5 E3 F3	A1 D4 E3
	t100	A2 C5 D5 E2	A2 D5 E2	D6 E2	C5 D5 E3 F3	A1 D4 E3
	t200		A1 D5 E2		A2 C5 D4 E3 F3	

Tableau 5 : Descriptions des courbes DTG de la TGA pour l'ensemble des échantillons testés

On constate ainsi que si de nombreuses courbes DTG sont similaires au sein d'un même composite à différente durée de polymérisation ou à différent moment du vieillissement (J-0 ou J+45), il est rare d'observer une cinétique commune à deux composites différents. Les seuls composites différents à partager une cinétique strictement semblable sont l'AF t75 J+45, l'AFXt t50 J-0 et l'AFXt t200 J+45.

La grande hétérogénéité des cinétiques observées dans les différents échantillons d'AF nous confirme la multiplicité des types de liaisons que l'AF peut établir au cours de son vieillissement selon la manière dont il a été polymérisé, et par conséquent selon sa sensibilité au respect de la durée de photopolymérisation.

La cinétique semblable de l'AFXt dans toutes les situations testées, qui ne varie que par l'apparition ou non d'un pic de faible amplitude à moins de 200°C dans certaines situations, nous indique sa stabilité tant vis-à-vis d'une variation de la durée de photopolymérisation qu'au cours de son vieillissement dans le temps.

On observe également au travers de ces résultats que les composites conventionnels maintiennent une grande régularité dans leurs structures malgré le vieillissement qu'ils subissent ou les variations de polymérisation auxquelles nous les avons soumis. En effet, la majorité des variations distinguées chez le Ga concernent la survenue d'un pic avant 200°C, le reste de la cinétique demeurant très semblable. Le Gr quant à lui ne voit sa cinétique varier que par la survenue de pic d'une amplitude inférieure à 0,0125 % de sa masse par °C (0,0125 %/°C) : ces pics sont donc des événements d'importance relativement faible comparés au reste du processus de dégradation où les phénomènes les plus importants entraînent des variations de l'ordre de 0,175 % de la masse par °C (0,175 %/°C).

## 2.4.4 Définitions des biais possibles lors de la TGA

### 2.4.4.1 *Calibrage des échantillons de composite*

Les échantillons de composite testés étant réalisés à la main dans des cylindres de silicones, il peut exister des variations minimales d'épaisseur ou de densité opérateur-dépendant.

### 2.4.4.2 *Calibrage machine ATG*

Un certain nombre de biais inhérents aux processus physiques en œuvre lors d'une analyse thermogravimétrique doivent être pris en compte lors de l'interprétation d'une TG ou d'une DTG, parmi lesquels (92) :

- La modification de la densité du gaz (selon la loi des gaz parfaits, la densité des gaz diminue lorsque la température augmente).
- Les effets de convection et de turbulence provoqués par le débit du gaz.
- La montée en température de la balance elle-même.
- D'autres effets tels que des vibrations, une variation du champ magnétique...

Pour éliminer ces biais, nous avons employé une balance à double fléau (85), et nous avons calibré l'appareil de mesure sur la température de Curie **[glossaire]** du nickel afin qu'il n'y ait pas de perturbations avec le gaz caloporteur. De plus, les logiciels d'analyse employés appliquent une correction aux valeurs relevées afin de tenir compte des effets cités ci-dessus.

## 2.5 Conclusion partie expérimentale

Si les résines conventionnelles testées (Ga et Gr) peuvent initialement présenter une polymérisation incomplète lorsqu'on ne respecte pas la durée de polymérisation recommandée par le fabricant (comme nous l'avons observé avec le Ga), elles conservent une grande stabilité de leur structure dans le temps à toutes les durées de polymérisation testées. Après vieillissement, ces cinétiques demeurent identiques même lorsqu'on réduit la durée de polymérisation de 25 %.

En comparaison, les résines Ormocers fournissent des résultats plus mitigés :

Les composites AFXt et l'AFXb tolèrent une diminution de 25 % du temps de polymérisation par rapport aux recommandations du fabricant puisqu'ils conservent des cinétiques de dégradation comparables (et donc des structures comparables) à t75 et t100 (voir **Tableau 5**). L'AFXt possède même de bonnes propriétés de vieillissement car, au bout de 45 jours, sa DTG est proche de celle qu'il présente à t100 à J-0.

L'AF en revanche vieillit assez différemment selon la durée à laquelle il a été initialement photopolymérisé. Il semble donc bien plus sensible à l'observance du temps de polymérisation, ce qui est un paramètre à prendre en compte étant donné que le respect strict des protocoles de collage est très opérateur-dépendant.

Ils semblent donc que si certains Ormocers, notamment ceux à placement de masses, présentent des propriétés de vieillissement qui égalent celles des composites conventionnels, tous ne présentent pas dans le temps une stabilité structurale égale.

## Conclusion

Commercialisés depuis 1998 dans l'industrie dentaire, les composites Ormocers n'ont cessé de se perfectionner. Par rapport aux composites conventionnels ils présentent une plus faible rétraction de polymérisation et une meilleure biocompatibilité. En plus, ils conservent des propriétés physico-chimiques répondant aux impératifs fonctionnels et esthétiques attendus d'une résine composite moderne.

Ces produits sont issus d'années de recherche et de développement concernant la synthèse de matériaux inorganiques ou hybrides. Ils sont fabriqués grâce au procédé Sol-Gel, ensemble de réactions de chimie douce à température ambiante autorisant la fonctionnalisation d'éléments inorganiques. La maîtrise croissante de ce procédé permet désormais aux fabricants un contrôle très fin des paramètres réactionnels et donc des caractéristiques des composites Ormocers produits.

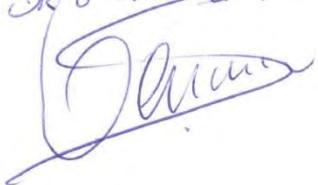
La faible diversité des produits Ormocers sur le marché français entraîne une méconnaissance de ces matériaux par les chirurgiens-dentistes. Nous avons voulu évaluer la capacité de vieillissement de ceux-ci par rapport à celle des composites conventionnels. Nous avons mis en évidence un vieillissement moins performant des Ormocers incrémentés à 2 mm par rapport à celui des composites conventionnels évalués. Les Ormocers bulk en revanche affichent un vieillissement et une tolérance au non-respect de la durée optimale de polymérisation comparables aux composites à matrice organique.

Face au rejet sociétal croissant des précurseurs du bisphénol A et de leurs éventuels effets oestrogéniques, et devant l'amélioration constante des propriétés des Ormocers, leur développement devrait prendre de l'importance au sein de l'éventail de matériaux utilisés en odontologie.

Vu le président du jury.  
Pr. F. DIEMER



Vu la directrice de thèse  
Dr S. GARNIER



## Glossaire

**Aérogel** : Gel qui possède une structure réticulée microporeuse solide dans laquelle la phase dispersée est gazeuse. Malgré le séchage, cette structure est maintenue par hydrophobisation des parois des pores, évitant ainsi la formation de nouveaux ponts siloxanes.

**Bulk** : Qualifie un composite qui peut être placé en masse, jusqu'à une épaisseur de 5 mm.

**Ensimage** : Traitement de surface du renfort d'un matériau composite, destiné à faciliter les opérations ultérieures de transformation ou de mise en œuvre.

**Gel** : Réseau tridimensionnel solide, continu et poreux, qui englobe et soutient une phase fluide. Dans la majorité des systèmes Sol-Gel utilisés pour produire des matériaux, la gélification résulte de l'établissement de liaisons covalentes entre les particules et est irréversible. Cependant, si la formation du gel se fait par établissement d'autres types de liaisons, comme des liaisons de Van der Waals ou des liaisons hydrogènes, cette formation est réversible. La structure réticulaire du gel dépend essentiellement des dimensions et des formes des particules qui le forment.

**Hydrogel** : Réseau polymérique solide continu entre les pores duquel est piégée une phase liquide. Lorsque le point de gel est atteint, des oligomères non-liés de tailles variables et des espèces monomériques sont encore dissouts et dispersés dans la phase liquide, et resteront piégés dans les pores.

**Lixiviable** : Se dit d'une matière dont on peut extraire un ou plusieurs constituants solubles à l'aide d'un solvant.

**Protique** : Qui a la capacité de libérer un ion H<sup>+</sup>.

**Silane** : Composé tétraédrique avec pour atome central le silicium. S'il est porteur d'un groupe alkoxy -O-R, on parlera d'alkoxysilane.

**Silanol** : Composé chimique comportant au moins un atome de silicium directement lié à un groupe hydroxyle -OH.

**Siloxane** : Composé du silicium de formule générale  $[R_2SiO]_n$ , caractérisé par la présence d'une liaison Si-O-Si dans sa structure.



**Sol**: Suspension stable de particules colloïdales ou de polymères dans un liquide. Ces particules peuvent être amorphes ou cristallines, et leur infrastructure peut être dense ou poreuse.

**Suspension colloïdale (ou colloïde)** : Solution dont la phase dispersée (souvent solide) est uniformément répartie dans un milieu de dispersion (souvent liquide) et de taille si petite que les forces gravitationnelles s'exerçant sur elle sont considérées comme négligeables. Les interactions en présence sont dominées par les forces à faible portée comme les forces de Van der Waals ou les forces de répulsion électrostatiques des charges de surface.

**Température de Curie**: Température TC à laquelle un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique perd son aimantation permanente. Au-delà de cette température, le matériau est dans un état magnétiquement désordonné.

**Xérogel**: Gel obtenu par le retrait des agents de gonflement d'un gel (notamment par séchage).

## Table des illustrations

### Figures :

[1] Illustration issue de (4).

[2] Illustration issue de (22).

[3] Schéma réalisé par moi-même selon les explications de (22), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[4] Schéma réalisé par moi-même selon les explications de (22,30), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[5] Schéma réalisé par moi-même selon les explications de (22,30), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[6] Illustration issue de (93).

[7] Illustration issue de (27).

[8] Illustration issue de (35).

[9] Illustration réalisée à partir des informations de (35).

[10] Illustration issue de (38).

[11] Illustration issue de (38) et (40).

[12] Illustration réalisée par moi-même en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[13] Illustration réalisée par moi-même en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[14] Illustration réalisée par moi-même en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[15] Illustration réalisée par moi-même selon les explications de (38), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[16] Illustration réalisée par moi-même selon les explications de (38), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[17] Illustration réalisée par moi-même selon les explications de (38), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[18] Illustration réalisée par moi-même selon les explications de (38), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[19] Illustration réalisée par moi-même selon les explications de (38), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[15] Illustration réalisée par moi-même selon les explications de (38), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[16] Illustration issue de (38).

[17] Illustration issue de (38).

[18] Illustration issue de (38).

[19] Illustration issue de (38).

[20] Illustration issue de (38).

[21] Illustration issue de (38).

[22] Illustration réalisée par moi-même selon les explications de (38), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[23] Illustration réalisée par moi-même selon les explications de (4) et (32), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[24] Illustration réalisée par moi-même en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[25] Illustration réalisée par moi-même en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[26] Illustration réalisée par moi-même selon les explications de (18), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[27] Photo issue du site commercial VOCO (94).

[28] Photo issue du site commercial VOCO (94).

[29] Photo issue du site commercial VOCO (94).

[30] Photo issue du site commercial VOCO (94).

[31] Illustration réalisée par moi-même selon les explications de (32), en utilisant les outils Photoshop et Paint.

[32] Illustration réalisée par moi-même.

[33] Illustration issue de (84).

[34] Illustration issue de (87).

[35] Illustration issue de (92).

[Figures 36 à 57] Acquisition issue du laboratoire CIRIMAT de L'université Paul Sabatier Toulouse 3.

[58] Illustration réalisée selon l'acquisition issue du laboratoire CIRIMAT de L'université Paul Sabatier Toulouse 3 en utilisant les outils Photoshop et Paint.

### **Tableaux :**

[1] Tableau traduit de (7).

[2] Tableau issu de (32).

[3] Tableau réalisée par moi-même selon informations des notices fabricants VOCO et GC.

[4] Tableau réalisée par moi-même.

[5] Tableau réalisée par moi-même.

## Bibliographie

(94 références bibliographiques)

1. Ferracane JL. Resin composite—State of the art. *Dent Mater*. 2011 Jan;27(1):29–38.
2. Bottenberg P, Jacquet W, Alaerts M, Keulemans F. A prospective randomized clinical trial of one bis-GMA-based and two ormocer-based composite restorative systems in class II cavities: Five-year results. *J Dent*. 2009 Mar;37(3):198–203.
3. Roth F. Les composites. Masson. Paris; 1992. (Collection des abrégés d'odontologie et de stomatologie).
4. Raskin A. Les résines composites [Internet]. SFBD - Université Médicale Virtuelle Francophone; 2009. Available from: <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap10/site/html/cours.pdf>
5. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci*. 1997 Apr;105(2):97–116.
6. Lutz F, Phillips RW. A classification and evaluation of composite resin systems. *J Prosthet Dent*. 1983;50(4):480–8.
7. Zimmerli B, Strub M, Jeger F, Stadler O, Lussi A. Composite materials: composition, properties and clinical applications. A literature review. *Schweiz Monatschrift Zahnmed Rev Mens Suisse Odonto-Stomatol Riv Mens Svizzera Odontol E Stomatol*. 2010;120(11):972–86.
8. Ruse ND. What is a “compomer”? *J Can Dent Assoc*. 1999;65:500–4.
9. Jones DW. Biomatériaux composites dentaires. *J Can Dent Assoc*. 1998;64(40):732–6.
10. Ruschel VC, Baratieri LN, Monteiro Junior S, De Andrada MAC. Silorane adhesive system: a case report. *J Can Dent Assoc [Internet]*. 2014 May;80(4). Available from: <http://www.jcda.ca/article/e4>
11. Presentation file "Filtek Silorane " [Internet]. 2007. Available from: <http://multimedia.3m.com/mws/media/5980610/filtek-silorane-tppebu.pdf>
12. Bottenberg P, Alaerts M, Keulemans F. A prospective randomised clinical trial of one bis-GMA-based and two ormocer-based composite restorative systems in class II cavities: Three-year results. *J Dent*. 2007 Feb;35(2):163–71.
13. Effrosyni Tsitrou, Stavros Kelogrigoris, Elisabeth Koulaouzidou1, , Maria Antoniadis-Halvatjoglou1, , Eugenia Koliniotou-Koumpia1, , Richard van Noort. Effect of Extraction Media and Storage Time on the Elution of Monomers from Four Contemporary Resin Composite Materials. *Toxicol Int*. 2014 Jan;21(1):89–95.
14. Alemàn J, & al. Definitions of terms relating to structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Int Union Pure Appl Chem*. 2007;79(10):1801–29.
15. Manhart J. Posterior restoration with a nex nanohybrid Ormoce composite - a clinical case report. *Dentistry*. 2016 May;34–8.

16. Canceill T, Garnier S, Monsarrat P, Nasr K, Joniot S. Qu'est ce qu'un Ormocer? *BioMatériaux Clin.* 2017 Oct 2;2(2):24–6.
17. Kalra S, Singh A, Gupta M, Chadha V. Ormocer: An aesthetic direct restorative material; An in vitro study comparing the marginal sealing ability of organically modified ceramics and a hybrid composite using an ormocer-based bonding agent and a conventional fifth-generation bonding agent. *Contemp Clin Dent.* 2012 Jan 1;3(1):48.
18. Norbert Moszner \*, Alexandros Gianasmidis, Simone Klapdohr,, Urs Karl Fischer, Volker Rheinberger. Sol–gel materials 2. Light-curing dental composites based on ormocers of cross-linking alkoxy silane methacrylates and further nano-components. *Dent Mater.* 2008;24:851–6.
19. Chujo Y. Organic–inorganic hybrid materials. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 1996 Dec 1;1(6):806–11.
20. Manhart J. Nanohybrid-ORMOCER®-Füllungsmaterial für die Bulk-Fill-Technik. *Stomatologie.* 2015 Sep;6(112):266–7.
21. Yurii A. Shchipunov , Tat'Yana Yu Karpenko & Anna V. Krekoten. Hybrid organic–inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing. *Compos Interfaces* 118-9 587-607. 2005;11(8–9):587–607.
22. Fraunhofer I. [www.ormocer.de](http://www.ormocer.de) [Internet]. [cited 2017 Apr 20]. Available from: <http://www.ormocere.de/en.html>
23. Determe G. Bisphénol A en Odontologie : données actuelles [Internet] [exercice]. Université Toulouse III - Paul Sabatier; 2016 [cited 2017 Apr 20]. Available from: <http://thesesante.ups-tlse.fr/1591/>
24. Cattani-Lorente M, Bouillaguet S, Godin C, Meyer J-M. Polymerization shrinkage of Ormocer based dental restorative composites. *Eur Cell Mater.* 2001 Jan 1;1:25–6.
25. Moszner N, Klapdohr S. Nanotechnology for dental composites. *Int J Nanotechnol.* 2004 Jan 1;1(1–2):130–56.
26. Manhart J. A bulk-fill technique. <http://www.dentistry.co.uk>. 2015 Sep 17;38–42.
27. VOCO. Admira Fusion Scientific Compendium [Internet]. VOCO; Available from: [http://212.227.148.121/e-paper/scientific\\_compendium/admira-fusion\\_en/](http://212.227.148.121/e-paper/scientific_compendium/admira-fusion_en/)
28. Fiche technique Admira Fusion, Fusion Xtra et Fusion Xbase [Internet]. VOCO; Available from: [http://www.voco.com/us/product/admira\\_fusion\\_xtra/VC-84-002750-US.pdf](http://www.voco.com/us/product/admira_fusion_xtra/VC-84-002750-US.pdf)
29. Moszner N, Völkel T, Cramer von Clausbruch S, Geiter E, Batliner N, Rheinberger V. Sol-Gel Materials, 1. Synthesis and Hydrolytic Condensation of New Cross-Linking Alkoxy silane Methacrylates and Light-Curing Composites Based upon the Condensates. *Macromol Mater Eng.* 2002 May 1;287(5):339–47.
30. Moszner N. New developments of polymeric dental composites. *Prog Polym Sci.* 2001;26(4):535–76.
31. Bakopoulou A, Papadopoulos T, Garefis P. Molecular Toxicology of Substances Released from Resin–Based Dental Restorative Materials. *Int J Mol Sci.* 2009 Sep 4;10(9):3861–99.

32. Nguyen P. Les polymères utilisés dans les composites dentaires : concept, développement et perspectives. Université de Nantes; 2006.
33. VOCO. Scientific report - VOCO's composites - Classification [Internet]. VOCO; 2017. Available from: [http://www.voco.com/en/product/admira/SR\\_EN\\_CompositesClassification.pdf](http://www.voco.com/en/product/admira/SR_EN_CompositesClassification.pdf)
34. O'Neill C, Kreplak L, Rueggeberg FA, Labrie D, Shimokawa CAK, Price RB. Effect of tooth brushing on gloss retention and surface roughness of five bulk-fill resin composites. *J Esthet Restor Dent*. 2018 Jan 1;30(1):59–69.
35. G. Kicklebick. Nanoparticles and composites in *The Sol-Gel Handbook - Synthesis, Characterization, and Applications: Synthesis, Characterization and Applications - 3-volumes Set* [Internet]. D.Levy and M. Zayat; [cited 2017 Sep 7]. Available from: <http://sci-hub.cc/10.1002/9783527670819.ch07>
36. Basic steps of hybrid polymer formation [Internet]. Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC. [cited 2017 Sep 7]. Available from: <http://www.ormocere.de/en/manufacturing-processes/basic-steps-of-hybrid-polymer-formation.html>
37. Polydorou O, König A, Hellwig E, Kümmerer K. Long-term release of monomers from modern dental-composite materials. *Eur J Oral Sci*. 2009 Feb 1;117(1):68–75.
38. Schubert U, Husing N. *Synthesis of Inorganic Materials*. 2ème édition. Germany: Wiley-VCH; 2005. 409 p.
39. Sanchez C, Rozes L, Ribot F, Laberty-Robert C, Grosso D, Sassoie C, et al. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *Comptes Rendus Chim*. 2010 Jan 1;13(1):3–39.
40. Schubert, U. Chemistry and Fundamentals of the Sol–Gel Process in *The Sol-Gel Handbook - Synthesis, Characterization, and Applications: Synthesis, Characterization and Applications - 3-volumes Set* [Internet]. D.Levy and M. Zayat; [cited 2017 Sep 7]. Available from: <http://sci-hub.cc/10.1002/9783527670819.ch01>
41. Tiwari A, Hihara LH. Deciphering the inert atmosphere degradation patterns in hybrid silicones. *Polym Degrad Stab*. 2012 Sep 1;97(9):1633–43.
42. Haas K-H, Wolter H. Synthesis, properties and applications of inorganic–organic copolymers (ORMOCER®s). *Curr Opin Solid State Mater Sci*. 1999 Dec 1;4(6):571–80.
43. ISO/TS 80004-2:2015(en), Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects [Internet]. [cited 2018 Mar 4]. Available from: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:54440:en>
44. Raskin A. Rappels atomistiques, structure des métaux, des alliages et des céramiques [Internet]. SFBD - Université Médicale Virtuelle Francophone; 2009 [cited 2018 Mar 4]. Available from: <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap1/site/html/1.html>
45. Susila Anand V, Balasubramanian V. Effect of resin chemistry on depth of cure and cytotoxicity of dental resin composites. *Mater Sci Eng B*. 2014 Feb 1;181:33–8.
46. Dumas GML, Ben-Aïm RI. *L'indispensable en polymères*. Bréal; 2008.

47. Charton C. Matrices expérimentales à usage odontologique : formulation, élaboration, caractérisation et influences sur les contraintes de contraction. [Internet]. [Nancy]: Institut national polytechnique de lorraine; 2009. Available from: [http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2009\\_CHARTON\\_C.pdf](http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2009_CHARTON_C.pdf)
48. WEISS P. La chimie des polymères [Internet]. 2009 2010; Société Française de Bimatériaux Dentaires - Université Médicale Virtuelle Francophone. Available from: <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf>
49. Rosentritt M, Behr M, Knappe S, Handel G. Dielectric analysis of light-curing dental restorative materials—a pilot study | SpringerLink. *J Mater Sci*. 2006 May;41(10):2805–10.
50. Alrahlah A, Silikas N, Watts DC. Post-cure depth of cure of bulk fill dental resin-composites. *Dent Mater*. 2014 Feb;30(2):149–54.
51. Scott NH. An Area Modulus of Elasticity: Definition and Properties | SpringerLink. *N J Elast*. 2000 Mar;58(3):269–75.
52. Bucuta S, Ilie N. Light transmittance and micro-mechanical properties of bulk fill vs. conventional resin based composites. *Clin Oral Investig*. 2014 Nov 1;18(8):1991–2000.
53. La\_durete.pdf [Internet]. [cited 2017 Jul 3]. Available from: [http://www.utc.fr/~tthomass/Themes/Unites/unites/infos/durete/La\\_durete.pdf](http://www.utc.fr/~tthomass/Themes/Unites/unites/infos/durete/La_durete.pdf)
54. Tagtekin DA, Yanikoglu FC, Bozkurt FO, Kologlu B, Sur H. Selected characteristics of an Ormocer and a conventional hybrid resin composite. *Dent Mater*. 2004 Jun 1;20(5):487–97.
55. Say EC, Civelek A, Nobecourt A, Ersoy M, Guleryuz C. Wear and microhardness of different resin composite materials. *Oper Dent*. 2003 Oct;28(5):628–34.
56. Lizymol PP. Studies on shrinkage, depth of cure, and cytotoxic behavior of novel organically modified ceramic based dental restorative resins. *J Appl Polym Sci*. 2010 Jun 5;116(5):2645–50.
57. Chemistry IU of P and A. IUPAC Gold Book - dynamic viscosity,  $\eta$  [Internet]. [cited 2017 Nov 14]. Available from: <http://goldbook.iupac.org/html/D/D01877.html>
58. Chemistry IU of P and A. IUPAC Gold Book - kinematic viscosity,  $\nu$  [Internet]. [cited 2017 Nov 14]. Available from: <http://goldbook.iupac.org/html/K/K03395.html>
59. Klapdohr S, Moszner N, Kickelbick G, Krüger R-P. Investigation of the Structure of Polymerizable Silsesquioxanes by GPC and MALDI-TOF-MS in Relation to their Viscosity. *Monatshefte Für Chem Chem Mon*. 2006 May 1;137(5):667–79.
60. Pick B, Pelka M, Belli R, Braga RR, Lohbauer U. Tailoring of physical properties in highly filled experimental nanohybrid resin composites. *Dent Mater*. 2011 Jul 1;27(7):664–9.
61. Macosko CW. *Rheology : Principles, Measurements, and Applications*. Wiley-VCH.
62. Cavalcante LM, Schneider LFJ, Hammad M, Watts DC, Silikas N. Degradation resistance of ormocer- and dimethacrylate-based matrices with different filler contents. *J Dent*. 2012 Jan 1;40(1):86–90.



63. R. Jandaa\*, J.-F. Roulet b, M. Lattac, , St. Ruttermann. The effects of thermocycling on the flexural strength and flexural modulus of modern resin-based filling materials. *Dent Mater J*. 2006;22:1103–8.
64. Argyrou R, Thompson GA, Cho S-H, Berzins DW. Edge chipping resistance and flexural strength of polymer infiltrated ceramic network and resin nanoceramic restorative materials. *J Prosthet Dent*. 2016 Sep;116(3):397–403.
65. Flury S, Hayoz S, Peutzfeldt A, Hüsler J, Lussi A. Depth of cure of resin composites: Is the ISO 4049 method suitable for bulk fill materials? *Dent Mater*. 2012 May;28(5):521–8.
66. Silva FF, Mendes LC, Ferreira M, Benzi MR. Degree of conversion versus the depth of polymerization of an organically modified ceramic dental restoration composite by fourier transform infrared spectroscopy. *J Appl Polym Sci*. 2007 Apr 5;104(1):325–30.
67. Rosatto CMP, Bicalho AA, Veríssimo C, Bragança GF, Rodrigues MP, Tantbirojn D, et al. Mechanical properties, shrinkage stress, cuspal strain and fracture resistance of molars restored with bulk-fill composites and incremental filling technique. *J Dent*. 2015 Dec;43(12):1519–28.
68. Bacchi A, Feitosa VP, Fonseca ASQ da S, Cavalcante LMA, Silikas N, Schneider LFJ. Shrinkage, stress, and modulus of dimethacrylate, ormocer, and silorane composites. *J Conserv Dent*. 2015 Jan 9;18(5):384.
69. Ferracane JL, Berge HX, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water—Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res*. 1998 Dec 5;42(3):465–72.
70. Cavalcante LM, Schneider LFJ, Silikas N, Watts DC. Surface integrity of solvent-challenged ormocer-matrix composite. *Dent Mater*. 2011 Feb 1;27(2):173–9.
71. Bandéca MC, El-Mowafy O, Saade EG, Rastelli ANS, Bagnato VS, Porto-Neto ST. Changes on degree of conversion of dual-cure luting light-cured with blue LED. *Laser Phys*. 2009 May 1;19(5):1050–5.
72. Ilie N. Impact of light transmittance mode on polymerisation kinetics in bulk-fill resin-based composites. *J Dent*. 2017 Aug 1;63:51–9.
73. Andrzejewska E. Photopolymerization Kinetics of Multifunctional Monomers. *Prog Polym Sci*. 2001 May 1;26:605–65.
74. Swapna MU, Koshy S, Kumar A, Nanjappa N, Benjamin S, Nainan MT. Comparing marginal microleakage of three Bulk Fill composites in Class II cavities using confocal microscope: An in vitro study. *J Conserv Dent*. 2015 Jan 9;18(5):409.
75. Okulus Z, Buchwald T, Voelkel A. Characterization of light-cured, dental-resin-based biocomposites. *J Appl Polym Sci [Internet]*. 2015 Dec 15 [cited 2017 Nov 20];132(47). Available from: <https://onlinelibrary-wiley-com.docadis.upstlse.fr/doi/10.1002/app.42812/full>
76. Civelek A. Polymerization shrinkage and microleakage in Class II cavities of various resin composites. - PubMed - NCBI. *Oper Dent*. 2003 Oct;28(5):635–41.

77. Çelik Köycü B, İmirzalıoğlu P. Heat Transfer and Thermal Stress Analysis of a Mandibular Molar Tooth Restored by Different Indirect Restorations Using a Three-Dimensional Finite Element Method. *J Prosthodont*. 2017 Jul 1;26(5):460–73.
78. Lizymol PP. Effects of diluent's concentration upon the properties of organically modified ceramics based composites for application in dentistry. *J Appl Polym Sci*. Oct;94(2):469–73.
79. Ajlouni R, Bishara SE, Soliman MM, Oonsombat C, Laffoon JF, Warren J. The Use of Ormocer as an Alternative Material for Bonding Orthodontic Brackets. *Angle Orthod*. 2005 Feb;75(1):106–8.
80. Lizymol PP, Mohanan PV, Sabareeswaran A, Krishnan VK. Biological evaluation of a new organically modified ceramic-based dental restorative resin. *J Appl Polym Sci*. 2012 Jul 5;125(1):620–9.
81. Al-Hiyasat AS, Darmani H, Milhem MM. Cytotoxicity evaluation of dental resin composites and their flowable derivatives. *Clin Oral Investig*. 2005 Jan 6;9:21–5.
82. G.N. BERTHAULT, A.L. DURAND, J.J. LASFARGUES, F. DECUP. Les nouveaux composites : évaluation et intérêts cliniques pour les restaurations en technique directe. *Rev Odontol-Stomatol*. 2008 Sep;37(3):177–97.
83. Gupta S, Saxena P, Pant A, Pant A. Release and toxicity of dental resin composite. *Toxicol Int*. 2012 Sep 1;19:225–34.
84. Principe de fonctionnement d'un DSC à flux de chaleur - Netzsch Analyses & Tests [Internet]. [cited 2018 Jan 19]. Available from: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/landing-pages/principe-de-fonctionnement-dun-dsc-a-flux-de-chaleur/>
85. Stievano L, Habas J-P. La technique TG/ATG/DSC et le couplage avec la spectrométrie de masse [Internet]. Pôle chimie Balard - ICG Montpellier. Available from: [http://www.fed-chimiebalard.cnrs.fr/IMG/pdf/Abstract\\_ISTIEVANO\\_2.pdf](http://www.fed-chimiebalard.cnrs.fr/IMG/pdf/Abstract_ISTIEVANO_2.pdf)
86. Principe de la DSC - Pôle Matériaux et Structures (MAS) de l'ECAM Lyon [Internet]. Pôle Matériaux et Structures (MAS). [cited 2018 Jan 19]. Available from: <http://www.ecam.fr/materiaux-structures/principe-de-dsc/>
87. Barron AR. Physical Methods in Chemistry and Nano Science [Internet]. 2012. Available from: <https://cnx.org/contents/uieDnVBC@22.1:9EMWnRbD@2/Differential-Scanning-Calorime>
88. IMT Mines d'Albi-Carmaux. Calorimétrie - introduction aux techniques d'analyse thermique.
89. Darribère C. Mesure avec couplage TGA-FTIR et GA-MS [Internet]. METTLER TOLEDO; 2001 Feb. Report No.: 14. Available from: [https://www.mt.com/mt\\_ext\\_files/Editorial/Generic/4/TA\\_UserCom14\\_0145582371025234\\_1\\_files/tauserc14f.pdf](https://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/4/TA_UserCom14_0145582371025234_1_files/tauserc14f.pdf)
90. Analyse thermique [Internet]. [cited 2018 Jan 22]. Available from: <https://www.cnrs-imn.fr/index.php/equipements/item/analyse-thermique>
91. Jafarzadeh M, Adnan R, Mazlan MK. Thermal stability and optical property of ormocers (organically modified ceramics) nanoparticles produced from copolymerization between amino-silanes and tetraethoxysilane. *J Non-Cryst Solids*. 2012 Nov;358(22):2981–7.

92. George W. Interpreting TGA curves [Internet]. METTLER TOLEDO; 2001 Jan. Report No.: 13. Available from: [http://www.masontechnology.ie/x/Usercom\\_13.pdf](http://www.masontechnology.ie/x/Usercom_13.pdf)
93. The PubChem Project [Internet]. [cited 2017 Nov 13]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
94. Page web de présentation des produits VOCO [Internet]. voco.com. Available from: [http://www.voco.com/us/products/direct\\_restoration/composite/index.html](http://www.voco.com/us/products/direct_restoration/composite/index.html)

## **Concept et applications des Ormocers en odontologie : Une véritable alternative aux résines d'obturation conventionnelles ?**

---

### **RESUMÉ EN FRANÇAIS :**

Depuis 20 ans, un nouveau type de résine composite d'obturation a été développé : les composites Ormocers. Aujourd'hui indemnes de monomères méthacrylates dans leur matrice, leur biocompatibilité et leur faible rétraction de polymérisation représentent une alternative aux résines conventionnelles qui contiennent des précurseurs du Bisphénol A, soupçonné d'être un perturbateur endocrinien. Dans ce travail, nous détaillerons le mode de fabrication de ces composites et leurs propriétés, puis nous comparerons la stabilité thermique des Ormocers et des résines conventionnelles à l'aide d'une analyse thermogravimétrique.

---

**TITLE:** CONCEPT AND APPLICATIONS OF ORMOCERS IN DENTISTRY: A REAL ALTERNATIVE TO CONVENTIONAL RESIN-BASED COMPOSITES?

---

**SUMMARY:** Over the past 20 years, a new type of composite filling resin has been developed: Ormocers composites. Today free of methacrylate monomers in their matrix, their biocompatibility and low polymerization shrinkage represent alternative to conventional resins that contain precursors of Bisphenol A, suspected of being an endocrine disruptor. In this work, we will detail the manufacturing method of these composites and their properties, then we will compare the thermal stability of Ormocers and conventional resins using thermogravimetric analysis.

---

**DISCIPLINE ADMINISTRATIVE :** Chirurgie dentaire

---

**MOTS-CLÉS :** Ormocer, Biomatériau, Résine, Composite, Procédé Sol-Gel, Odontologie

---

**INTITULÉS ET ADRESSE DE L'UFR OU DU LABORATOIRE :** Université Toulouse III – Paul Sabatier - Faculté de chirurgie dentaire, 3 chemin des Maraichers 31062 Toulouse Cedex

---

**Directeur de thèse :** Docteur Sarah Garnier