



HAL
open science

Libération des monomères par les résines composites en odontologie conservatrice : données actuelles

Iyemb Lucie Ngokwey

► **To cite this version:**

Iyemb Lucie Ngokwey. Libération des monomères par les résines composites en odontologie conservatrice : données actuelles. Sciences du Vivant [q-bio]. 2017. dumas-02073844

HAL Id: dumas-02073844

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-02073844>

Submitted on 20 Mar 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License

UNIVERSITE PARIS DIDEROT - PARIS 7

FACULTE DE CHIRURGIE DENTAIRE

5, Rue Garancière 75006 PARIS

Année 2017

Thèse N°: 5115

N° attribué par la bibliothèque : 2017PA07G053

THESE pour le DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR

en Chirurgie Dentaire

présentée et soutenue publiquement le 27 juin 2017

par NGOKWEY Iyemb Lucie

**LIBÉRATION DES MONOMÈRES PAR LES RÉSINES COMPOSITES
EN ODONTOLOGIE CONSERVATRICE : DONNÉES ACTUELLES**

Directeur de thèse : Madame le Docteur Julia BOSCO

JURY

Mme la Professeure Ariane BERDAL

Président

Mme le Docteur Muriel de la DURE MOLLA

Assesseur

M. le Docteur Pascal GARREC

Assesseur

M. le Docteur Stéphane KERNER

Assesseur

Mme le Docteur Nelly PRADELLE

Assesseur

Mme le Docteur Julia BOSCO

Membre Invité

Mme le Docteur Sylvie BABAJKO

Membre Invité

UNIVERSITE PARIS DIDEROT - PARIS 7

Présidente de l'Université : Mme la Professeure Christine CLERICI

Doyen de l'U.F.R. d'Odontologie : Mme la Professeure Ariane BERDAL

Directrice Générale des Services : Madame Pascale SAINT-CYR

JURY

Mme la Professeure Ariane BERDAL	Président
Mme le Docteur Muriel de la DURE MOLLA	Assesseur
M. le Docteur Pascal GARREC	Assesseur
M. le Docteur Stéphane KERNER	Assesseur
Mme le Docteur Nelly PRADELLE	Assesseur
Mme le Docteur Julia BOSCO	Membre Invité
Mme le Docteur Sylvie BABAJKO	Membre Invité

Mme la Professeure Ariane BERDAL

Docteur en Chirurgie Dentaire
Diplôme de Doctorat
Professeur des Universités - Praticien Hospitalier

Vous m'avez fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury. Veuillez trouver ici l'expression de mes plus sincères remerciements et de mon estime.

Mme le Docteur Muriel de la DURE MOLLA

Docteur en Chirurgie Dentaire
Diplôme de Doctorat
Maître de Conférences des Universités -
Praticien Hospitalier

Pour l'honneur que vous me faites de participer au jury de cette thèse, veuillez trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

M. le Docteur Pascal GARREC

Docteur en Chirurgie Dentaire
Diplôme de Doctorat
Maître de Conférences des Universités -
Praticien Hospitalier

Pour l'honneur que vous me faites de participer au jury de cette thèse, veuillez trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

M. le Docteur Stéphane KERNER

Docteur en Chirurgie Dentaire
Diplôme de Doctorat
Maître de Conférences des Universités -
Praticien Hospitalier

Pour l'honneur que vous me faites de participer au jury de cette thèse, veuillez trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

Mme le Docteur Nelly PRADELLE

Docteur en Chirurgie Dentaire
Diplôme de Doctorat
Maître de Conférences des Universités -
Praticien Hospitalier

Pour l'honneur que vous me faites de participer au jury de cette thèse, veuillez trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

Mme le Docteur Julia BOSCO

Docteur en Chirurgie Dentaire
Diplôme de Doctorat
Maître de Conférences des Universités -
Praticien Hospitalier

Vous m'avez fait l'honneur d'accepter la direction de cette thèse. Pour m'avoir accordé votre confiance, votre aide tout au long de l'élaboration de ce travail et votre patience, soyez assurée de ma sincère reconnaissance et de mon profond respect.

Mme le Docteur Sylvie BABAJKO

Docteur en Sciences
Directeur de recherche INSERM

Pour l'honneur que vous me faites de participer au jury de cette thèse, veuillez trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

Table des matières

LISTE DES ABRÉVIATIONS	3
INTRODUCTION.....	4
CHAPITRE 1 : LES DIFFÉRENTES RÉSINES COMPOSITES DISPONIBLES	5
1.1- LA RÉSINE COMPOSITE	5
1.1.1- Définition.....	5
1.1.2- Classification	5
1.1.3- Composition	6
1.1.4- Avantages et inconvénients	10
1.1.5- Principes d'utilisation et application clinique.....	10
1.2- LES SILORANES™	12
1.2.1- Définition.....	12
1.2.2- Composition	12
1.2.3- Avantages et inconvénients.....	12
1.2.4- Principes d'utilisation et application clinique.....	13
1.3- ORMOCER®	13
1.3.1- Définition.....	13
1.3.2- Composition	14
1.3.3- Avantages et inconvénients	15
1.3.4- Principes d'utilisation et application clinique.....	15
1.4- LES CIMENTS VERRES IONOMÈRES MODIFIÉS PAR ADJONCTION DE RÉSINE (CVIMAR)	16
1.4.1- Définition.....	16
1.4.2- Composition	16
1.4.3- Avantages et inconvénients	17
1.4.4- Principes d'utilisation et application clinique.....	17
1.5- LES COMPOMÈRES ET GIOMERS.....	18
1.5.1- Définition.....	18
1.5.2- Composition	19
1.5.3- Avantages et inconvénients	20
1.5.4- Principes d'utilisation et d'application	20
CHAPITRE 2 : LA LIBÉRATION DES MONOMÈRES DANS LA CAVITÉ BUCCALE	22
2.1- NATURE DES MONOMÈRES UTILISÉS DANS LES COMPOSITES	22
2.1.1- Bis-GMA (Bisphénol A glycidylméthacrylate)	22
2.1.2- UDMA (Uréthane di méthacrylate)	22
2.1.3- TEGDMA (Diméthacrylate de triéthylèneglycol).....	23
2.1.4- HEMA (2-Hydroxyethyl méthacrylate)	23
2.1.5- BPA (Bisphénol A).....	24
2.1.6- Autres monomères	24
2.2- LES PROCESSUS À L'ORIGINE DE LA LIBÉRATION DES MONOMÈRES	25
2.2.1- La polymérisation des résines composites	25
2.2.2- La dégradation des résines composites.....	32
2.3- LES CONSÉQUENCES DE LA LIBÉRATION DES MONOMÈRES.....	36
2.3.1- Effets oestrogéniques.....	36
2.3.2- Irritation pulpaire	37
2.3.3- Toxicité	37
2.3.4- Réactions allergiques	38

CHAPITRE 3 : LES TECHNIQUES D'IDENTIFICATION ET DE QUANTIFICATION DES MONOMÈRES	40
3.1- LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE (HPLC).....	40
3.1.1- Définition.....	40
3.1.2- Principe.....	40
3.1.3- Appareillage.....	41
3.1.4- Utilisation de la HPLC en dentisterie	42
3.2- LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE (MS).....	43
3.2.1- Définition.....	43
3.2.2- Principe.....	43
3.2.3- Appareillage.....	43
3.2.4- Utilisation de la MS en dentisterie	44
3.3- LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (GC)	45
3.3.1- Définition.....	45
3.3.2- Principe.....	45
3.3.3- Appareillage.....	45
3.3.4- Utilisation de la GC en dentisterie	46
3.4- LE TEST ELISA.....	47
3.4.1- Définition.....	47
3.4.2- Principe du test ELISA indirect	47
3.4.3- Utilisation du TEST ELISA en dentisterie	48
CHAPITRE 4 : LES RECHERCHES SUR LES MONOMÈRES UTILISÉS EN ODONTOLOGIE CONSERVATRICE.....	49
4.1- RÉDUCTION DE LA CONTRACTION DE POLYMÉRISATION	49
4.1.1- Réduction des sites réactifs des monomères.....	49
4.1.2- Utilisation de nouvelles résines	50
4.2- AMÉLIORATION DE LA BIOCOMPATIBILITÉ (RÉDUCTION DE LA TOXICITÉ).....	51
4.3- AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES, CHIMIQUES ET PHYSIQUES.....	51
4.3.1- Augmentation de la résistance à l'usure et à la dégradation	51
4.3.2- Obtention de propriétés antibactérienne, anticariogène et antiplaque	52
CHAPITRE 5 : ETUDE EXPÉRIMENTALE	57
5.1- OBJECTIF.....	57
5.2- MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	57
5.2.1- Préparation des échantillons.....	57
5.2.2- Vieillessement artificiel par immersion	59
5.2.3- Vieillessement artificiel par thermocyclage	59
5.2.4- Analyse par Microscopie à Balayage Electronique (MEB).....	61
5.3- RÉSULTATS	62
5.3.1- Avant thermocyclage	62
5.3.2- Après thermocyclage.....	63
5.4- DISCUSSION.....	65
5.4.1- Méthode.....	65
5.4.2- Résultats.....	66
5.4.3- Application clinique/perspectives.....	67
5.5- CONCLUSION	68
CONCLUSION	69
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	70
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	77
LISTE DES TABLEAUX	78

Liste des abréviations

Bis-DMA : Bisphénol A diméthacrylate

Bis-EMA : Diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé

Bis-GMA : Bisphénol A glycidylméthacrylate

Bis-HPPP : Bishydroxypropoxyphenylpropane

Bis-PMA : Bisphénol A polyéthylène diméthacrylate

BPA : Bisphénol A

CVIMAR : Ciment verre ionomère modifié par adjonction de résine

CQ : Camphoroquinone

DEGMA: Di éthylène glycol di méthacrylate

EGDMA: Ethylène glycol diméthacrylate

ELISA : Enzyme linked immunosorbent assay (Dosage d'immunoabsorption par enzyme liée)

FPRG : Full prereacted glass ionomer

FAS : Fluoro-amino-silicate

HEMA : Méthacrylate de 2-hydroxyéthyl

HPLC : High performance liquid chromatography (Chromatographie en phase liquide à haute performance)

HSDE : Human salivary derived esterases (estérases dérivées de la salive humaine)

LED: Light emitting diode (Lampe à diode électroluminescente)

MA: Acide Méthacrylique

MDPB : Bromure de methacrylyloxyldodecylpyridinium

MEB : Microscope électronique à balayage

MMA: Méthacrylate de méthyle

MS: Mass spectrometry (Spectrométrie de masse)

PRG: Prereacted glass ionomer

SDR: Stress decreasing resin

SSQ: Silsesquioxane

TEGDMA: Diméthacrylate de triéthylèneglycol

TEGMA: Méthacrylate de triéthylèneglycol

UDMA: Diméthacrylate d'uréthane

LIBÉRATION DES MONOMÈRES PAR LES RÉSINES COMPOSITES EN ODONTOLOGIE CONSERVATRICE : DONNÉES ACTUELLES

Introduction

Depuis plus de 150 ans, le matériau de prédilection pour la restauration des dents est l'amalgame. Les controverses provoquées par sa toxicité liée au mercure qu'il contenait et la demande croissante des restaurations esthétiques ont conduit à l'essor de nouveaux matériaux : les composites dentaires. Les composites dentaires sont constitués d'une phase inorganique, d'une matrice organique résineuse et un agent de couplage, le silane. Les résines composites les plus utilisées en dentisterie restauratrice sont les résines composites photopolymérisables. Elles présentent de nombreux avantages tels que d'excellentes propriétés mécaniques, une rapidité de polymérisation, une bonne qualité esthétique, une manipulation aisée et une capacité à adhérer à la surface des tissus amélaire et dentinaires. En plus des composites classiques hybrides et nanochargés, de nouvelles résines composites ont fait leur apparition sur le marché (Silorane,Ormocer et compomères) pour restaurer les dents en technique directe. Cependant, la polémique lancée sur le Bisphénol A (principale molécule à la base des résines composites dentaires) et une certaine préoccupation au sujet de la toxicité des composites dentaires nous interroge sur la nocivité des composants relâchés à partir de ces mêmes résines composites au niveau de la cavité buccale.

Cette toxicité est due à différentes substances libérées dans la cavité buccale par les résines composites. En effet, la polymérisation inadéquate des composites provoque à court terme une libération de monomères potentiellement toxiques en bouche. Alors que la dégradation dans l'environnement buccal au cours du temps est à l'origine, sur le long terme, de la libération de produits de dégradation. Les substances relarguées peuvent être des monomères résiduels tels que le bisphénol A glycidylméthacrylate (Bis-GMA), le diméthacrylate de triéthylène glycol (TEGDMA), l'uréthane di méthacrylate (UDMA), le méthacrylate de 2-hydroxyéthyl (HEMA). Ce sont les principaux monomères utilisés dans la préparation des composites. A cela, s'ajoute les additifs tels que la camphoroquinone (CQ) ou des produits de dégradation qui sont capables de provoquer diverses réactions dans la cavité buccale.

De plus, les recherches permettent d'avoir des composites en perpétuelle amélioration. Elles tentent de les rendre plus biocompatibles et d'améliorer leurs propriétés mécaniques et physicochimiques.

Ainsi nous nous sommes proposé de faire un rappel sur les différents matériaux dentaire à base de résines composites. Puis nous nous intéresserons aux phénomènes à l'origine de la libération des monomères et les conséquences de cette libération. Les monomères relargués sont quantifiables et identifiables grâce à des techniques que nous détaillerons ensuite. Un aperçu sur les recherches des monomères utilisés pour l'amélioration des résines composites sera exposé. Enfin, une étude pour observer l'état de surface de deux composites au microscope électronique à balayage (MEB) après vieillissement artificiel sera réalisée.

Chapitre 1 : Les différentes résines composites disponibles

Les résines composites remplacent progressivement l'amalgame, plus ancien matériau utilisé en odontologie conservatrice. Nous nous proposons de faire un rappel sur les différentes résines composites à disposition des chirurgiens-dentistes.

1.1- La résine composite

C'est un matériau de restauration directe développé en 1962 grâce aux travaux de Bowen. Il a pris la place des amalgames du fait de son esthétisme et de son adhésion aux tissus dentaires (Zimmerli et al., 2010).

1.1.1- Définition

La résine composite est un matériau constitué d'une matrice organique résineuse et d'un renfort constitué de charges. La cohésion entre ces deux matériaux est assurée par un agent de couplage, un silane.

1.1.2- Classification

De nombreuses classifications existent mais le critère de classification le plus utilisé est la taille des charges (Zimmerli et al., 2010). En effet, la taille des charges influence sur les propriétés mécaniques et cliniques des composites.

On décrit ainsi :

- **les composites macrochargés** apparus dans les années 1960. Ils présentent une bonne résistance mécanique mais un état de surface médiocre, des propriétés esthétiques non satisfaisantes, une faible résistance à l'usure. Leurs charges (quartz, particules de verre) ont une taille variant de 1 à 40 μm et représentent 78 % du poids du matériau.
- **les composites microchargés** apparus dans les années 1970. Ils ont un bon état de surface, une bonne résistance à l'usure et des propriétés optiques améliorées mais des propriétés mécaniques plus faibles. Les microcharges de dioxyde de silicium

(SiO₂) ont un diamètre de 0,04 µm et leur taux représente 52,0 % à 57,1 % du poids du matériau.

Les composites microchargés se présentent en deux catégories :

- les composites microfins homogènes non utilisables en clinique, ils ne sont plus commercialisés car très fluides ;
 - les composites microfins hétérogènes.
- **les composites hybrides** sont commercialisés depuis les années 1980. Ce sont les plus répandus actuellement. Ils peuvent être de viscosité fluide, moyenne ou compactable. Ils contiennent des charges de volume plus ou moins important et de différente nature. Ils ont de bonnes qualités mécaniques avec un état de surface satisfaisant. Le taux de charge représente 64 % à 79,1 % du poids du matériau. Cette catégorie peut être subdivisée en :
 - microhybrides : charges inférieures à 1 µm
 - microhybrides nanochargés : charges inférieures à 0,4 µm. Ce dernier type de composite a de nombreux avantages tels que de bonnes propriétés optiques et esthétiques ; une bonne résistance mécanique car permet un pourcentage de charge plus important et un meilleur état de surface (Raskin 2009-2010).

1.1.3- Composition

La résine composite est composée de trois phases :

- une phase organique appelée matrice résineuse ;
- une phase inorganique appelée phase chargée ou phase dispersée constituée de charges minérales ;
- un agent de liaison ou couplage qui permet de faire le lien entre les 2 premières phases.

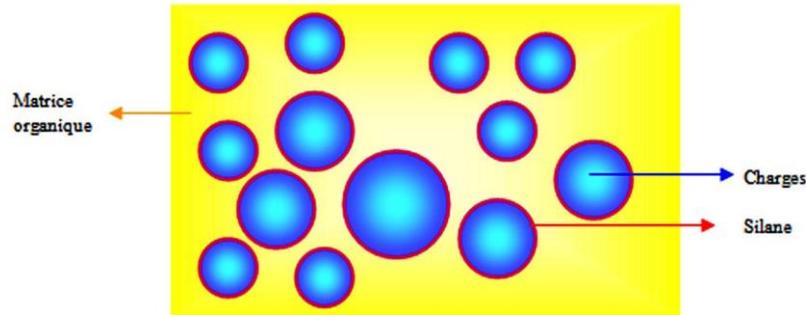


Figure 1. Représentation schématique d'une résine composite (Raskin A., 2009-2010)

- **Phase organique ou matrice résineuse**

Elle représente 25 % à 50 % du volume du composite car elle comprend la résine matricielle, les abaisseurs de viscosités ou diluants, les agents de polymérisations et divers additifs tels que les inhibiteurs de prise. C'est la partie la plus importante en termes de toxicité.

- *la résine matricielle* est le constituant chimiquement actif du composite. Initialement, c'est un monomère fluide qui est converti en un polymère rigide par une réaction d'addition. La matrice organique est fondée sur la chimie des diméthacrylates car ceux-ci sont moins toxiques que les résines acryliques et permettent la création de réticulation au sein du polymère. La matrice la plus répandue est le bisphénol A-glycidyl méthacrylate aussi appelée Bis-GMA ou matrice de Bowen. D'autres résines diméthacrylates alternatives au Bis-GMA sont aussi utilisées telles que les diuréthanes dont fait partie l'uréthane diméthacrylate (UDMA). D'autres oligomères sans ou à très faible rétraction de polymérisation sont aussi utilisés comme les monomères à « ouverture de cycle » tels que les Siloranes (un chapitre qui sera ultérieurement étudié), les monomères hyperramifiés ou les résines thiol-ène.

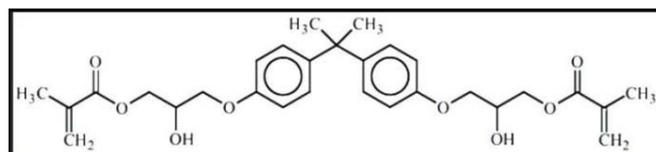


Figure 2. Molécule de Bis-GMA

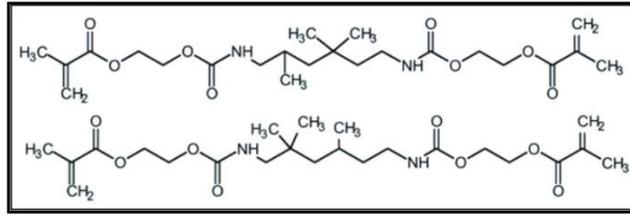


Figure 3. Molécule d'UDMA

- *les diluants* influencent les propriétés physiques et augmentent la rétraction de prise. Ils rendent la résine plus flexible, moins cassante et réduisent sa résistance à l'abrasion. La quantité de diluant est fonction de la viscosité attendue du matériau de restauration. Plus le matériau doit être fluide, plus la quantité de diluant incorporée sera grande.

Les monomères de faibles viscosités utilisés en tant que diluants sont:

- le TEGDMA (Diméthacrylate de triéthylèneglycol), diluant le plus utilisé ;

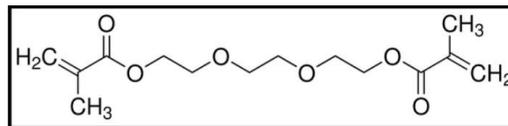


Figure 4. Molécule de TEGDMA

- le MMA (Méthacrylate de méthyle) ;
 - l'EGDMA (Ethylène glycol diméthacrylate) ;
 - le DEGMA (Diéthylène glycol diméthacrylate).
- *les agents de polymérisation* sont fonction du type de polymérisation de la résine composite. La polymérisation par réticulation du composite étant le processus par lequel le composite sous forme pâteuse devient un matériau dur. Ce processus se fait soit par chémo-polymérisation (mélange de deux pâtes, l'une contenant un activateur et l'autre l'initiateur ou amorceur) soit par photo polymérisation (action de la lumière visible ou ultraviolette sur des photo-initiateurs). Les principaux activateurs des résines chémo-polymérisables sont les amines (DMPT, para amino acétate de méthyle et ses dérivés), l'acide para-toluènesulfonique, les thio-urées substituées et l'acide ascorbique. Les principaux amorceurs des résines chémo-polymérisables sont des peroxydes (le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de cumène et le tributylhydroperoxyde). En ce qui concerne les

résines photo polymérisables, les activateurs sont les photons (lumière) à une certaine longueur d'onde et les amorceurs sont une amine tertiaire (diméthyle amino éthyle méthacrylate) à laquelle s'ajoute un photosensibilisateur ou photoinitiateur (le camphoroquinone- le plus utilisé-, le phenylpropanedione, la lucirine TPO ou l'Irgacure®).

- *les additifs- les inhibiteurs de prise* sont ajoutés au système photosensibilisateur. Ce sont des molécules qui évitent la polymérisation spontanée lors de la conservation du matériau composite. Ces molécules sont des dérivés du phénol : hydroquinone, monométhyl éther d'hydroquinone, BHT (2, 4, 6-tritertiary-butyl phénol). (Leprince et al., 2010 ; Raskin, 2009-2010).

- **Phase inorganique**

Elle représente 25 % à 74 % du volume de la résine composite. Elle est constituée de charges qui renforcent le matériau. Les charges sont liées à la matrice par l'intermédiaire d'un silane et permettent notamment d'augmenter les propriétés mécaniques (résistance à la traction, flexion, compression) des composites. Elles diminuent également les contraintes dues au retrait de polymérisation, compensent le coefficient de dilatation thermique trop élevé de la phase matricielle et donnent au matériau sa radio-opacité (visualisation radiographique). Ce sont les éléments les plus importants en matière de résistance mécanique.

Les charges peuvent être organiques ou inorganiques avec une variabilité de taille (de 0,04 µm à 100 µm), de composition et de pourcentage en volume.

Les charges inorganiques ou minérales sont à base de silice (cristobalite, tridymite, quartz, verre borosilicaté) ou de verres de métaux lourds (silicate de verre de baryum ou de strontium, verre de dioxyde de zirconium, yttrium ou ytterbium tri fluorés) [Leprince et al., 2010 ; Raskin, 2009-2010].

Les charges organiques constituées de résine matricielle polymérisée sont ajoutées au composite pour diminuer la rétraction de polymérisation de la résine et le coefficient d'expansion thermique, pour améliorer les propriétés optiques et pour augmenter la dureté du matériau.

Les charges organo-minérales possèdent un noyau minéral (silice vitreuse ou aérosol) et une matrice résineuse polymérisée qui enrobe le noyau.

- ***L'agent de couplage***

C'est un composant essentiel des résines composites. Cette molécule organo-minérale bi-fonctionnelle permet la liaison entre les deux phases et conditionne le bon comportement physique et mécanique du composite. L'agent de couplage est généralement un silane.

En cas d'absence de liaison entre la matrice et les charges, les charges deviennent des concentrateurs de contraintes et il ne peut y avoir de transfert des contraintes dans le matériau (Leprince et al., 2010 ; Raskin, 2009-2010).

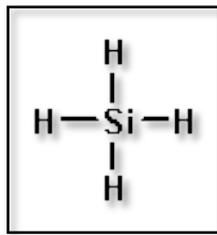


Figure 5. Molécule de silane

1.1.4- Avantages et inconvénients

Les avantages de la résine composite sont une bonne esthétique, une résistance à l'abrasion et un coefficient de dilatation thermique proche de la dent. A cela s'ajoute une diversité dans la consistance du matériau. La résine composite n'était proposée qu'en une seule viscosité classique moyenne et présente maintenant les formes fluides (« flowable ») et compactables (« packables ») pour une meilleure adaptation des soins au composite par le praticien (Raskin, 2009-2010).

En revanche, le composite est toxique pour l'organe pulpo-dentinaire. Il peut être difficile à polir à l'exception des composites microchargés et demande un protocole rigoureux et une manipulation plus longue. De plus, il n'adhère pas spontanément aux tissus durs de la dent et il est donc nécessaire d'utiliser un système d'adhésif de type mordantage et rinçage (M&R) ou système automordant (SAM) (Raskin, 2009-2010).

1.1.5- Principes d'utilisation et application clinique

Les composites sont utilisés pour les restaurations antérieures en grande majorité. Cependant l'importante demande esthétique ainsi que les controverses sur la cytotoxicité

des restaurations à l'amalgame poussent à réaliser des restaurations au composite dans les secteurs postérieurs.

Il est fortement conseillé de respecter le protocole de pose des composites afin d'être placé dans une situation la plus favorable possible. La pose d'un champ opératoire bien étanche isole et protège la dent pour prévenir de la contamination de la dent par le sang et la salive. De plus, le respect du temps de polymérisation indiqué par le fabricant et l'application du composite en couche, par stratification optimise la polymérisation. Enfin, la finition et le polissage du composite sont une étape importante car permettent de réduire la quantité de monomères libérés en bouche.

- Mise en œuvre :
 - pose du champ opératoire ;
 - préparation cavitaire ;
 - si M & R 3(en 3 étapes) :

[Mordançage] 30 secondes suivi d'un rinçage puis séchage modéré, **[Primer]**, **[Résine adhésive]** puis photopolymérisation ;

- si M & R 2(en 2 étapes) :

[Mordançage] 30 secondes suivi d'un rinçage puis séchage modéré puis **[Primer + Résine adhésive]** puis photopolymérisation ;

- si SAM 2(en 2 étapes) :

[Mordançage + Primer] puis **[Résine adhésive]** puis photopolymérisation ;

- si SAM 1(en une seule étape) :

[Mordançage + Primer + Résine adhésive] puis photopolymérisation ;

- mise en place du composite par couches successives de 2 mm qui seront photopolymérisées de 20 à 40 secondes selon le protocole du composite ;
- finition et polissage.

1.2- Les Siloranes™

1.2.1- Définition

Le matériau est un système de monomères à ouverture de cycles cationiques développé par la société 3M ESPE. Le produit est retrouvé dans la gamme Filtek Silorane™ de 3M ESPE. Cette classe de produit vise à obtenir un composite biocompatible avec un faible retrait de prise, une plus longue résistance à la reprise carieuse et une décoloration marginale moindre.

Le terme Silorane provient de ses composants chimiques que sont le *siloxane* et l'*oxirane*.

1.2.2- Composition

Le silorane est composé de 2 molécules :

- le *siloxane* confère au matériau sa grande hydrophobie ;
- l'*oxirane* permet la polymérisation du matériau et est responsable des propriétés physiques du matériau et de la faible rétraction.

Ce qui donne une matrice à base d'époxydes avec ouverture de cycles et des charges constituées de verre, quartz, dioxyde de silicium et de fluorures d'yttrium radioopakes.

La polymérisation se fait par une réaction cationique par ouverture de cycles contrairement aux méthacrylates retrouvés dans les résines composites ayant une réticulation par radicaux et linéaire.

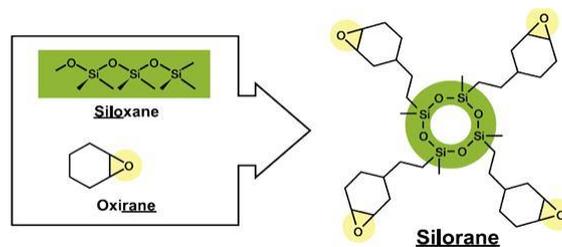


Figure 6. Molécule de Silorane

1.2.3- Avantages et inconvénients

Les Siloranes™ présentent une grande stabilité dans les solutions aqueuses (Ilie et al., 2011 ; Porto et al., 2013), une faible rétraction de polymérisation (Bacchi et al., 2015 ; Ilie et al., 2011) et une faible décoloration marginale. Ils ont de bonnes propriétés mécaniques et physiques comparables aux résines composites (Ilie et al., 2009 ; Porto et al., 2013 ; Schneider et al., 2011 ; Weinmann et al., 2005). Cependant ce sont des matériaux

hydrophobes (Schneider et al., 2011 ; Zimmerli et al., 2010) avec une faible radio opacité (Zimmerli et al., 2010).

1.2.4- Principes d'utilisation et application clinique

La résine composite Silorane™ s'utilise comme une résine composite traditionnelle.

L'utilisation du champ opératoire est très importante car le matériau est très hydrophobe. De même, il est nécessaire d'utiliser le système adhésif approprié afin d'obtenir le collage de la restauration à la surface dentaire (Zimmerli et al., 2010).

Le matériau est indiqué pour la restauration des dents postérieures uniquement (Zimmerli et al., 2010) et pour des cavités de classe I et II.

- **Mise en œuvre (selon guide technique Filtek™ Silorane de 3M ESPE):**
 - pose du champ opératoire ;
 - préparation cavitaire ;
 - application du système primer automordançant de Silorane™ pendant 15 secondes suivie d'un léger jet d'air et une photopolymérisation de 10 secondes ;
 - application du système adhésif de Silorane™ suivie d'un léger jet d'air et une photopolymérisation de 10 secondes ;
 - mise en place du Filtek Silorane™ par couche de 2 mm puis photopolymérisation de 20 à 40 secondes selon la lampe à polymériser;
 - finition et polissage.

1.3- ORMOCER®

1.3.1- Définition

De l'acronyme pour ORganically MOdified CERamic, le matériau est issu de l'application des nanotechnologies au niveau des composites dentaires par l'institut Fraunhofer de Würzburg (Allemagne). Il a été introduit en tant que matériau de restauration dentaire dès 1998. La technologie des ORMOCER® est utilisée depuis de nombreuses années dans d'autres

domaines (l'électronique, la technologie des microsystèmes, le raffinement des matières plastiques, les revêtements par exemple).

Les ORMOCER® sont une marque déposée de la société Fraunhofer.

La technologie des ORMOCER® est utilisée pour tous les produits de la gamme Admira développée par VOCO.

1.3.2- Composition

Le matériau est constitué de trois phases. Les trois phases ont une influence dans les propriétés du matériau:

- une *matrice organique* de polymères responsable des capacités de réticulation du matériau, la polarité, la dureté et les propriétés optiques ;
- un *réseau inorganique* composé d'oxydes inorganiques, en particulier des alcoxydes, de quartz, dioxyde de silicium, verre. Il intervient dans la dilatation thermique et la stabilité chimique et thermique ;
- une *molécule de silane/polysiloxane* qui influe sur l'élasticité, les propriétés interfaciales et le traitement.

La composition des ORMOCER® et leurs propriétés peuvent être modifiées en adaptant chacune des trois phases.

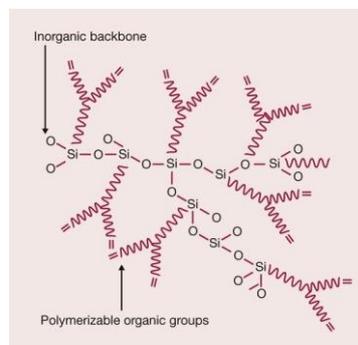


Figure 7. Chimie d'un ORMOCER

Ainsi les ORMOCER® sont des copolymères inorganiques-organiques réticulés formant un réseau tridimensionnel (Ilie et al., 2011 ; Zimmerli et al., 2010). Ils sont constitués d'un squelette inorganique à base de dioxyde de silicium formé par une hydrolyse ciblée et une polycondensation inorganique dans un procédé sol-gel (solution-gélification) sur lequel viennent se fixer des motifs organiques polymérisables (Gerdolle et al., 2008 ; Ilie et al.,

2011). Les longues chaînes de molécules d'ORMOCER® sont très rigides avec un poids moléculaire élevé.

Les ORMOCER® sont des matériaux entièrement polymérisés.

1.3.3- Avantages et inconvénients

Les ORMOCER® réduisent la capacité d'élution des monomères donc ont une cytotoxicité moindre (Sharma et al., 2012 ; Zimmerli et al., 2010). Ils ont une faible rétraction de prise par rapport aux composites traditionnels ou hybrides (Bacchi et al., 2015 ; Gerdolle et al., 2008 ; Zimmerli et al., 2010). Ce sont des matériaux stables avec de bonnes propriétés mécaniques et physiques (Ilie et al., 2011 ; Schneider et al., 2011).

La présence de monomères diméthacrylate dans les ORMOCERS® facilite la manipulation du matériau et diminue la viscosité (Ilie et al., 2011).

C'est un matériau en perpétuel amélioration.

1.3.4- Principes d'utilisation et application clinique

Ils peuvent être utilisés pour toutes les classes de restauration.

L'utilisation des ORMOCER® ressemble beaucoup à celui des résines composites traditionnelles. L'émail et la dentine doivent être conditionnés et il est nécessaire d'utiliser un système adhésif adéquat. Puis mise en place du matériau et polymérisation.

- **Mise en œuvre :**
 - pose du champ opératoire ;
 - préparation cavitaire ;
 - mordantage ;
 - agent de liaison ;
 - mise en place par couches successives de 2 mm ou plus qui seront photopolymérisées pendant 40 à 60 secondes ;
 - finition et polissage.

1.4- Les ciments verres ionomères modifiés par adjonction de résine (CVIMAR)

Les ciments verre-ionomères (CVI) possèdent de nombreuses indications en odontologie :

- en dentisterie restauratrice dans le cas de caries cervicales, de caries radiculaires, de prophylaxie cariologique individuelle, de cavités tunnels. Mais aussi en tant que substituts dentinaires, restaurations temporaires, restaurations des dents de lait, scellement prophylactique des sillons.
- en orthodontie pour le scellement des bagues et collage des brackets.
- en prothèse dans le cadre de l'assemblage en prothèse fixée.

Les CVI hybrides ou ciments verres ionomères modifiés par adjonction de résine (CVIMAR) sont un mélange de verre ionomère et de résine photopolymérisable. Ils ont été introduits pour pallier aux défauts des CVI traditionnels (sensibilité à l'humidité et la déshydratation, faibles propriétés mécaniques, difficulté de polissage et impossibilité de retouche dans la séance) [Attal, 2009-2010 ; Lasfargues et al., 1998 ; Tyas, 2003].

1.4.1- Définition

Ce sont des CVI traditionnels dont la composition a été enrichie de monomères résineux comme l'HEMA et le Bis-GMA ou encore modifiée au niveau des chaînes de polyacides afin de présenter un site de réticulation (Attal, 2009-2010 ; Tyas, 2003). Ils se présentent aussi sous forme liquide/poudre et sont photopolymérisables.

1.4.2- Composition

Ils sont composés:

- *acide polyacrylique ou acide polyacrylique greffé avec un site de réticulation ;*
- *une résine photoactivable (photoinitiateur type camphoroquinone) ;*
- *un verre de Fluor-Amino-Silicate (FAS) ;*
- *de l'eau (Attal, 2009-2010).*

Les CVIMAR sont caractérisés par une double réaction de prise :

- *une réaction acide-base* identique à celle des CVI traditionnels responsable des propriétés bioactives du matériau (libération d'ions fluorures et adhésion aux tissus dentaires) ;

- une *réaction de polymérisation radicalaire* par photopolymérisation pour les restaurations d'odontologie conservatrice ou par chétopolymérisation pour le scellement en prothèse conjointe. Elle permet d'accélérer la prise du matériau et d'obtenir une phase de durcissement courte.

La prise initiale du matériau est due à la polymérisation de la résine pendant que la réaction acide-base continue de s'opérer et contribue au durcissement final (Attal, 2009-2010 ; Tyas, 2003).

Le CVIMAR a par conséquent deux matrices qui s'interpénètrent : la matrice polyacrylate et la matrice résineuse (Attal, 2009-2010 ; Lasfargues et al., 1998). La cohésion des deux matrices se faisant par la présence de liaisons hydrogènes.

1.4.3- Avantages et inconvénients

Les CVIMAR présentent un temps de travail prolongé et un temps de prise plus court comparés aux CVI traditionnels. Ils ont des propriétés mécaniques supérieures aux CVI traditionnels, sont plus résistants à l'hydrolyse et à la déshydratation et ont une adhérence aux tissus dentaires plus importante que les CVI traditionnels (Attal, 2009-2010).

Les CVIMAR peuvent libérer des ions fluorures et se recharger en fluor (Lasfargues et al., 1998). En revanche, ils restent sensibles à l'humidité (Attal, 2009-2010).

1.4.4- Principes d'utilisation et application clinique

Comme les CVI, les CVIMAR se présentent sous forme poudre-liquide ou en capsules prédosées, il est nécessaire de réaliser un conditionnement des tissus dentaires par un acide polyacrylique (Lasfargues et al., 1998). En cas d'utilisation de la forme poudre-liquide, il est conseillé de respecter le dosage poudre-liquide du fabricant. Dans le cas des capsules prédosées, il faut respecter le temps de vibration indiqué par le fabricant (en général 8 secondes). L'utilisation des CVIMAR se fait sous contrôle strict de l'humidité afin d'éviter tout contact précoce avec la salive.

- Mise en œuvre :
 - pose du champ opératoire ;
 - préparation cavitaire ;
 - application d'acide polyacrylique à 10 % ou 20 % pendant respectivement 20 secondes ou 10 secondes puis rinçage soigneux et séchage court ;
 - préparation du CVIMAR selon le protocole du fabricant ;
 - mise en place du CVIMAR, condensation puis photopolymérisation ;
 - finition et polissage.

1.5- Les compomères et giomers

1.5.1- Définition

Introduits dans les années 1990, les compomères ou composites modifiés par des polyacides sont des matériaux d'obturation réunissant les propriétés et la composition des composites et des verres ionomères. Ce sont des composites d'acides polyacrylique/polycarboxylique modifiés. Le terme compomère vient de la contraction des deux termes composite et verre ionomère. C'est une tentative d'obtenir les qualités voulues des deux matériaux :

- Le relargage de fluor, l'absence de contraction de polymérisation et l'adhésion naturelle aux tissus durs de la dent des verres ionomères.
- Les qualités matérielles supérieures et esthétiques et la manipulation aisée du composite (Zimmerli et al., 2010).

Les giomers sont un nouveau groupe de matériaux de restauration directe. Ils sont basés sur la technologie des PreReacted Glass ionomer (PRG). Les charges PRG sont obtenues à partir d'une réaction acide-base entre un fluorure de verre et un liquide polyacide en présence d'eau pour former un hydrogel de silice humide (Jyothi et al., 2011 ; Wang et al., 2011). Les particules de verres ayant réagi sont mélangées à une résine de type UDMA ou HEMA et un catalyseur pour initier la polymérisation (Jyothi et al., 2011). Il existe 2 types de PRG :

- F-PRG présente une réaction complète. La totalité des charges de verre a réagi avec les polyacides.

- S-PRG présente une réaction superficielle. Seule la surface des charges de verre a réagi et le noyau de verre reste inchangé. (Jyothi et al., 2011 ; Wang et al., 2011)

A ce jour, un seul giomer est commercialisé dans la gamme Beautifil de la société Shofu.

1.5.2- Composition

Les principaux composants des compomères sont :

- une résine de diméthacrylates polymérisables telle que le Bis-GMA, l'UDMA et la résine TCB (produit de réaction de l'acide tetracarboxylique de butane et de l'hydroxyéthylméthacrylate) ;
- environ 70 % de verres fluorosilicatés. Ces particules de verre sont légèrement silanisées pour obtenir un lien avec la matrice résineuse ;
- autres composants tels que des photoinitiateurs, des stabilisateurs, des pigments, etc. (Lasfargues et al., 1998).

La réaction de prise est basée sur une polymérisation radicalaire utilisant un photoinitiateur comme les résines composites traditionnelles. La réaction acide-base est secondaire et apparaît en surface au contact de l'humidité buccale ou aux interfaces au contact des fluides dentinaires. Cette réaction secondaire permet principalement la libération du fluor.

Les charges des S-PRG des giomers sont des nanoparticules de verres de fluorosilicates qui subissent une réaction de prise acide/base avant d'être incorporée dans la matrice résineuse.

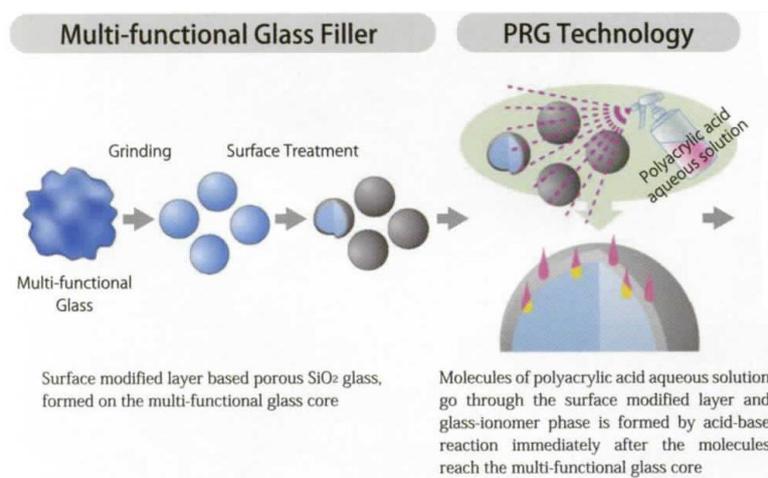


Figure 8: Formation des PRG (©Shofu)

Il ne faut pas confondre compomères et giomers. Ces 2 matériaux contiennent chacun des éléments des verres ionomères et des composites mais ils diffèrent dans leur réaction. Une réaction acide-base se produit une fois que le compomère absorbe de l'eau alors que ce n'est pas le cas pour le giomer due au S-PRG.

1.5.3- Avantages et inconvénients

Les compomères sont esthétiques, sont photopolymérisables, nécessitent un passage par mordantage et sont radio opaques. Ils sont faciles à manipuler. Cependant, ils ont des propriétés physiques faibles (Lasfargues et al., 1998), libèrent une moindre quantité de fluor comparés aux CVI ou CVIMAR (Mousavinasab et al., 2009), n'adhèrent pas aux tissus durs de la dent spontanément, sont hydrophobes et il existe une absence de données cliniques sur le long terme.

Les giomers sont esthétiques, faciles à manipuler et ont les propriétés physiques des composites combinées. Ils sont capables de relarguer le fluor et de se recharger en fluor (Mousavinasab et al., 2009). Ils relarguent aussi des ions (Wang et al., 2011).

1.5.4- Principes d'utilisation et d'application

Comme les compomères n'ont pas d'adhésion spontanée à l'émail et la dentine, il est nécessaire de faire un conditionnement à l'acide phosphorique 34 % de la surface dentaire et d'utiliser un système d'adhésif spécifique. Ce sont des matériaux qui sont plus intéressants pour la restauration des dents temporaires mais ils peuvent être utilisés chez les adultes dans les restaurations des lésions cervicales et des lésions proximales antérieures (Lasfargues et al., 1998 ; Zimmerli et al., 2010). Ils peuvent être utilisés comme matériau de restauration temporaire.

Les giomers sont comparables aux résines composites et compomères car ils nécessitent une photopolymérisation et l'utilisation d'un agent de liaison pour adhérer aux tissus dentaires. Ils sont utilisés pour la restauration de petites cavités, la restauration des dents temporaires et le scellement des puits et fissures (Wang et al., 2011).

- Mise en œuvre du compomère :
 - pose du champ opératoire ;
 - préparation cavitaire ;
 - conditionnement et application de l'agent de liaison ;
 - mise en place du compomère en couches successives de 2 à 3 mm qui seront polymérisées durant 20 à 40 secondes ;
 - finition et polissage.

- Mise en œuvre du giomer :
 - pose du champ opératoire ;
 - préparation cavitaire ;
 - conditionnement et application de l'agent de liaison ;
 - mise en place du matériau par couches successives puis photopolymérisation ;
 - finition et polissage.

Les chirurgiens-dentistes ont à leur disposition une importante gamme de matériaux à base de résine pour restaurer les dents en technique directe. Ces matériaux ont leurs avantages, leurs inconvénients et leurs propres protocoles de mise en place. Ils peuvent être une source de monomères résiduels libérés dans la cavité buccale selon deux procédés : la polymérisation inadéquate et la dégradation au cours du temps. Ils sont au contact des différents tissus buccaux et peuvent provoquer des réactions diverses.

Type	Matrice	Charges	Exemple
Composite conventionnel	Méthacrylates	Verre, quartz, dioxyde de silicium	TetricEvoCeram Z100
Silorane	Epoxydes avec ouverture de cycles (Silorane)	Verre, quartz, dioxyde de silicium	Filtek Silorane®
Ormocers	Inorganique polycondensée	Verre, quartz, dioxyde de silicium	Admira®
CVIMAR	Méthacrylate	FAS	Fuji II LC® Vitrebond® Vitremmer®
Compomères	Méthacrylate modifié à l'acide	Verre fluorosilicaté	Dyract® Compoglass®
Giomers	Méthacrylate	Particules de verre pré réagit	Beautiful®

Tableau 1. Récapitulatif de la composition des résines composites

Chapitre 2 : La libération des monomères dans la cavité buccale

2.1- Nature des monomères utilisés dans les composites

Les monomères habituellement utilisés dans les composites dentaires sont tous de type R-diméthacrylés où R représente un radical variable selon la molécule utilisée. Ces monomères s'assemblent en polymères grâce à leurs groupements fonctionnels méthacryliques.

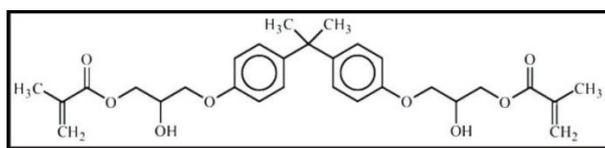
2.1.1- Bis-GMA (Bisphénol A glycidylméthacrylate)

Molécule synthétisée par Bowen en 1956, le Bis-GMA est le monomère le plus répandu dans les résines composites. Il est obtenu soit à partir du bisphénol A et du méthacrylate de glycidyl soit de l'éther de diglycidyl du bisphénol A et de l'acide méthacrylique.

Il est caractérisé par :

- des cycles aromatiques volumineux faisant obstacle à la rotation autour des liaisons et conférant une rigidité à la molécule ;
- des radicaux hydroxyles entraînant une viscosité élevée ;
- des radicaux méthacryliques impliquant une réticulation faible.

C'est une molécule difonctionnelle de poids moléculaire élevé, peu volatile et très visqueuse. Le Bis-GMA est mélangé à d'autres monomères à faible viscosité pour diminuer sa viscosité. Il présente une contraction de polymérisation plus faible que le méthacrylate de méthyle, un durcissement plus rapide et une production de résine plus dure (Peutzfeldt, 1997).



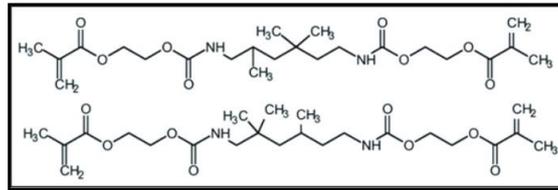
Molécule de Bis-GMA

2.1.2- UDMA (Uréthane di méthacrylate)

Monomère inventé en 1974 par Foster et Walker et formé par la réaction entre le di-isocyanate et l'hydroxylalkyl de méthacrylate. La molécule a une plus faible viscosité que le Bis-GMA et est d'une grande flexibilité au niveau des liaisons uréthane. Même si le

monomère peut être utilisé seul dans la composition des composites, des monomères lui sont adjoints pour améliorer ses performances (TEGDMA, Bis-GMA) [Peutzfeldt, 1997].

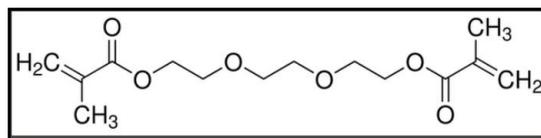
L'UDMA a des propriétés mécaniques améliorées par rapport au Bis-GMA et présente une meilleure biocompatibilité car il y a moins de monomères résiduels ou de groupes méthacrylate qui sont oxydés en acide méthacrylique ou en formaldéhyde.



Molécule d'UDMA

2.1.3- TEGDMA (Diméthacrylate de triéthylène glycol)

Monomère utilisé pour diminuer la grande viscosité du Bis-GMA et y incorporer plus de charges dans le mélange. C'est un monomère difonctionnel, lipophile et de faible poids moléculaire avec une rigidité inférieure à celle du Bis-GMA (Peutzfeldt, 1997).



Molécule de TEGDMA

2.1.4- HEMA (2-Hydroxyethyl méthacrylate)

C'est un polymère hydrophobe, de faible poids moléculaire et ayant une moindre cytotoxicité comparée au Bis-GMA et au TEGDMA.

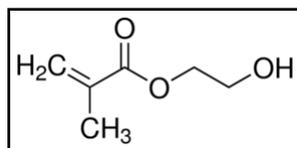


Figure 9. Molécule d'HEMA

2.1.5- BPA (Bisphénol A)

Synthétisé pour la première fois vers la fin du XIXe siècle, le Bisphénol A est une molécule de petite taille issue de la catalyse acide de deux phénols avec une cétone. Il contient deux groupements fonctionnels de phénol et fait partie des composés organiques aromatiques. Il peut aussi être appelé 4,4'-(propan-2-ylidène) diphénol ou p, p'-isopropylidènebisphénol. Les résines composites ne contiennent pas directement du BPA mais des dérivés (Bis-GMA, Bis-DMA, Bis-EMA). Il est reconnu comme perturbateur endocrinien oestrogénomimétique.

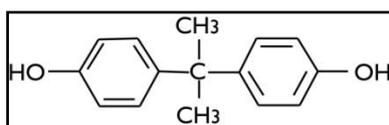


Figure 10. Molécule de BPA

2.1.6- Autres monomères

Parmi ces monomères, nous pouvons citer le Bis-EMA, Bis-MA et Bis-PMA qui sont également appelés des résines de Bowen modifiées. Ils sont caractérisés par l'absence de groupes –OH (hydroxydes) ce qui diminue leurs viscosités et réduit l'absorption d'eau.

Monomères / Matériaux	Bis-GMA	UDMA	TEGDMA	HEMA	Oxirane	Siloxane
Composite	X	X	X	X	O	O
Silorane	O	O	O	O	X	X
ORMOCERS®	X	X	X	O	O	X
CVIMAR	X	O	O	X	O	O
Compomères	X	X	O	O	O	O
Giomers	X	O	X	O	O	O

Tableau 2. Récapitulatif des monomères présents dans les différentes résines composites;
Légende : X <->Présence ; O <-> Absence

Le composite Silorane ne contient pas de Bis-GMA, HEMA et TEGDMA. En revanche, ces monomères sont présents dans la composition du système adhésif du Silorane.

2.2- Les processus à l'origine de la libération des monomères

2.2.1- La polymérisation des résines composites

2.2.1.1- Rappel sur la polymérisation

« La polymérisation est une réaction de formation des chaînes macromoléculaires à partir d'entités plus légères ». (Larousse.fr).

« La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés). » (Weiss P., La chimie des polymères, Société francophone de biomatériaux dentaire, 2009-2010).

Dans les restaurations en technique directe, seules la chémopolymérisation et la photopolymérisation sont utilisées. Nous nous attarderons sur la photopolymérisation car les composites photopolymérisables sont les plus utilisés dans notre pratique dentaire.

La photopolymérisation des résines composites est un mécanisme de polymérisation radicalaire. Elle fait intervenir des radicaux et consiste en un clivage d'une double liaison carbone-carbone de l'un des monomères par un activateur.

Elle se fait en 3 phases :

- *la phase d'INITIATION/ AMORCAGE* est une phase d'activation des monomères par les radicaux libres. C'est une phase lente et qui demande de l'énergie ;
- *la phase de PROPAGATION* correspond à la phase d'addition, de croissance du polymère. C'est la principale étape de la polymérisation. C'est une phase rapide ;
- *la phase de TERMINAISON* est la phase d'arrêt de la polymérisation. Il y a la disparition des radicaux libres et recombinaison ce qui détermine la fin de la réaction.

Polymérisation des résines composites dans le cas d'une activation photochimique

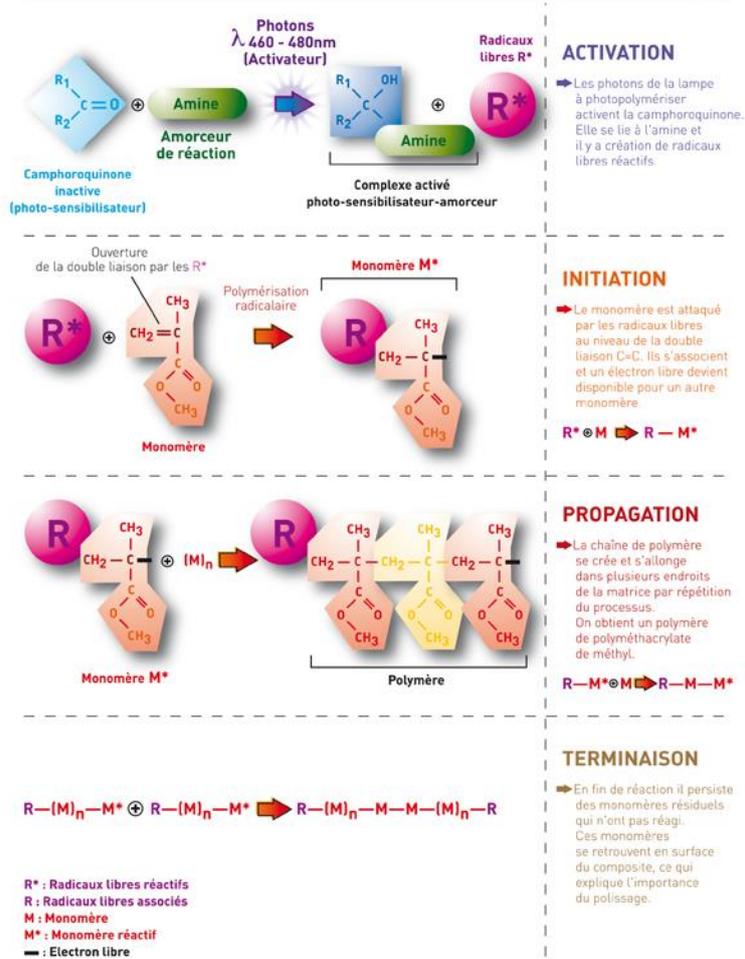


Figure 11. Polymérisation radicalaire activée par photon (© partages.univ-rennes1.fr)

La polymérisation des Siloranes utilise un autre mécanisme de polymérisation : la polymérisation par ouverture de cycles. Dans ce processus, un monomère cyclique conduit à une unité monomère qui est acyclique ou contient moins de cycles que le monomère. La chaîne polymère s'allonge par une propagation cationique (pour les Siloranes) ou anionique. Le centre réactif de la chaîne peut être un carbocation ou un carbanion.

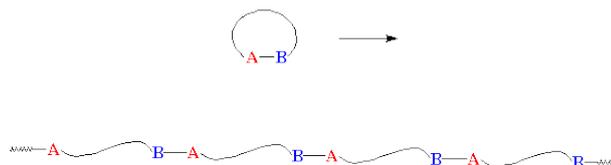


Figure 12. Polymérisation par ouverture de cycles

La photopolymérisation des résines composites nécessite l'activation des photoinitiateurs. Quatre différents systèmes de source lumineuse, les lampes à photopolymériser, sont disponibles. Ces lampes ont un spectre d'émission dans la lumière visible bleue (longueur d'onde comprise entre 400 et 500 nm). Ce qui se rapproche du spectre d'absorption de la camphoroquinone, principal photoinitiateur retrouvé dans les résines composites photopolymérisables (Carvalho et al., 2012). Les différentes lampes sont :

- les LED (Light Emitting Diode soit Lampe à Diode Electroluminescente). Elles ont un spectre d'émission étroit (longueur d'onde de 440 à 490 nm) et donc ne s'utilisent que pour des résines composites ayant le camphoroquinone comme photoinitiateur (Kwon et al., 2015). Les LED de 3^{ème} génération sont plus adaptées.
- les lampes halogènes (QTH pour Quartz-Halogène-Tungstène). Elles ont un plus large spectre d'émission.
- les lasers ;
- les lampes à arc plasma.

Les matériaux photopolymérisables présentent de très nombreux avantages. Ils ont un plus grand taux de charges (solidité, résistance), une homogénéité remarquable et une polymérisation à la demande et courte. A cela s'ajoute un rendu esthétique supérieur malgré un temps de travail très long, un retrait de polymérisation supérieur et une sensibilité à la lumière ambiante. Les matériaux photopolymérisables polymérisent beaucoup plus rapidement que les matériaux chémozopolymérisables.

La photopolymérisation des résines composites n'est jamais complète car 25 % à 55 % des groupes méthacrylates n'ont pas réagi après la polymérisation (Peutzfeldt, 1997). Cette polymérisation incomplète est responsable de la libération de monomères dans la cavité buccale et de la dégradation de la résine composite. Une polymérisation adéquate est importante pour la longévité des restaurations composites. Elle a un rôle sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du composite ainsi que la cytotoxicité des composites.

2.2.1.2- Rôle de la polymérisation sur les propriétés mécaniques et physico chimique du composite

Le pourcentage de charges (en poids et en volume) conditionne les propriétés physiques et mécaniques de la résine composite. De même, plus le degré de conversion (pourcentage de doubles liaisons [C=C] qui se convertit en liaison simple [C-C] lors de la polymérisation) est élevé, plus il est favorable en termes de qualité mécanique de la résine composite.

Les sources lumineuses utilisées pour la polymérisation influencent les propriétés mécaniques et physico chimiques des matériaux de restauration. Cekig-Nagas et al., (2010) ont observé que les composites (nanohybrides et microhybrides) polymérisés par les LED ont présenté une dureté plus élevée que lorsqu'ils sont polymérisés par la lampe halogène ou la lampe à arc plasma. De plus, les composites polymérisés par ces deux dernières sources ont présenté une dureté équivalente. Gritsch et al., (2008) ont étudié 2 composites nanohybrides (CeramX et Tetric EvoCeram) polymérisés par une LED et une lampe halogène. En cas d'utilisation de la lampe halogène, la dureté était plus élevée avec la résine composite contenant deux photoinitiateurs (Tetric EvoCeram) qu'un seul. Les différences entre la microdureté avec les LED et lampe halogène étaient faibles avec les échantillons de résine composite contenant un photoinitiateur (CeramX). Une meilleure microdureté était obtenue quand le spectre d'émission et le spectre d'absorption du photoinitiateur étaient corrélés. L'étude de Carvalho et al. (2012) d'un composite nanohybride (Esthet-X) a montré que les LED et les lampes halogènes n'avaient aucune influence sur la sorption, la solubilité et la résistance à la flexion bi axiale.

La distance source lumineuse et obturation a aussi un impact sur les propriétés mécaniques et physico chimiques. Ainsi Catelan et al., (2014) ont montré que la distance source lumineuse et obturation/surface du matériau pouvait affecter le degré de conversion des résines composites quelque soit le type de lampe à photopolymériser utilisé. De plus, la polymérisation à distance doit se faire avec une lampe à polymériser ayant une puissance d'énergie importante et/ou un temps d'exposition plus long. En plus, d'affecter le degré de conversion, il a été montré que l'augmentation de la distance d'irradiation produisait une diminution de la dureté Vickers des composites (Cekig-Nagas et al., 2010).

L'irradiation peut avoir des conséquences sur les propriétés des composites résines. Un temps d'irradiation court augmentait la solubilité des composites (Geurtsen, 2008). Haenel

et al. (2015) ont montré que dans les zones avec peu d'irradiation, la polymérisation d'un composite microhybride (Arabesk TOP OA2) était inadéquate. Les propriétés physiques faibles dues à la polymérisation inadéquate ont mené à un échec prématuré de la restauration composite. Ils ont trouvé qu'un temps d'irradiation à long terme augmentait le niveau de dureté du composite. Kopperud et al. (2013) ont remarqué une réduction des propriétés globales (degré de conversion et résistance à l'usure) en qualité après un temps de polymérisation court pour les composites Tetric EvoCeram et Z250. Pour Rencz et al. (2012), le temps de polymérisation a affecté toutes les mesures des paramètres étudiés (degré de conversion, dureté Vickers et module d'élasticité). Ils ont conclu qu'un minimum de 20 secondes d'irradiation était nécessaire pour une polymérisation adéquate de 2 mm de composite.

Des études ont été réalisées afin d'observer les effets de la puissance, la densité, l'intensité d'énergie et l'irradiance (flux de radiation arrivant sur une surface, exprimé en $W.m^{-2}$) sur les propriétés mécaniques des composites. Gritsch et al. (2008) ont trouvé qu'une augmentation de la densité d'énergie induisait une microdureté élevée. Ils ont étudié deux composites nanohybrides (CeramX et Tetric Evoceram). Les composites nanohybrides étudiés ont montré une meilleure microdureté pour une densité d'énergie de $16 J.cm^{-2}$ en surface et en profondeur. Au-delà d'un certain seuil de densité d'énergie, la densité de puissance surfacique (exprimée en $mW.cm^{-2}$) n'avait pas d'influence au niveau de la cinétique de la polymérisation. Pour Lohbauer et al. (2005), il y avait une proche corrélation entre la densité d'énergie et le degré de conversion ainsi que la densité d'énergie et les limites de fatigue à la flexion. Ils n'ont pas trouvé de lien entre la force de rupture et les densités d'énergie appliquées. En ce qui concerne les intensités des sources lumineuses (LED, lampe halogène et à arc plasma), l'équipe a trouvé qu'augmenter les intensités menait à des propriétés mécaniques et physiques supérieures. Ils ont remarqué qu'une intensité lumineuse modérée produisait une conversion élevée en surface comme en profondeur mais qu'une intensité trop élevée réduisait cette conversion.

La distribution de l'irradiance a affecté la distribution de la dureté à la surface de la restauration composite (Haenel et al., 2015).

La teinte des composites peut influencer le degré de polymérisation des composites. Sigusch et al. (2012) ont observé une moindre transmission de la lumière sur les teintes les plus foncées. Ils ont conclu à la nécessité d'augmenter le temps de polymérisation et faire des couches plus fines en cas d'utilisation de teintes plus foncées.

2.2.1.3- Rôle de la polymérisation sur la cytotoxicité des composites

Les résines composites sont toxiques vis-à-vis du complexe pulpo-dentinaire. Cette toxicité étant due à la libération, pendant et après polymérisation, de monomères libres tels que le TEGDMA, l'UDMA, l'HEMA ou le BPA. De même, la photopolymérisation incomplète des résines composites est à l'origine de la libération de monomères résiduels non polymérisés dans la cavité buccale.

Les sources de lumières peuvent affecter l'élution des monomères. Ainsi Tabatabaee et al., (2009) ont observé que les composites, Filtek Supreme et Filtek flow, polymérisés par les LED ont libéré moins de monomères par rapport aux composites polymérisés par les lampes halogènes et ce même avec un temps d'irradiation réduit de moitié. Pour Manojlovic et al. (2011) et Botsali et al. (2014), il n'existait pas de grandes différences dans la quantité de monomères libérés par les matériaux de restauration quelle que soit la source de lumière utilisée (les LED ou les lumières halogènes). Pourtant Manojlovic et son équipe ont préféré conclure que les sources lumineuses avaient une influence sur le relargage des monomères car un composite (Tetric EvoCeram) parmi les quatre composites étudiés a élué une importante quantité de monomères quand il a été polymérisé par les LED que par la lampe halogène.

A cela, s'ajoute l'importance du temps d'exposition à la source lumineuse sur l'élution des monomères. Une augmentation du temps d'irradiation diminuait la quantité de monomères résiduels (Geurtsen, 1998). Kwon et al. (2015) ont aussi observé qu'un temps d'exposition plus long permettait un plus haut taux de polymérisation et une moindre libération de TEGDMA et d'UDMA. Ils ont remarqué que le temps de polymérisation n'avait aucun impact sur le relargage de Bis-GMA. Ils ont trouvé un plus grand relargage de BPA s'ils augmentaient le temps de polymérisation. Kopperud et al. (2013) ont observé que réduire le temps d'exposition à la LED, même si l'intensité de celle-ci était importante, entraînait malgré tout une libération importante de monomères. Polydorou et al. (2009) ont aussi trouvé que plus

le temps d'irradiation des composites conventionnels augmentait plus le relargage des monomères diminuait sauf pour le composite CeramX lequel relarguait plus de monomères à partir de 80 secondes de polymérisation. Ils ont remarqué qu'un temps de photopolymérisation inférieur à 80 secondes ne suffisait pas pour stopper le relargage des monomères.

La distance source lumineuse et obturation peut affecter l'élution des monomères. Kwon et al. (2015) ont étudié 2 composites (Filtek Z250 et Gradia direct) et 2 composites fluides (Unifil flow et Filtek Z350 XT) à différentes distances source lumineuse/ obturation (0 ; 5 ; 10 et 20 mm). Ils ont observé une diminution des quantités de TEGDMA et UDMA quand ils diminuaient la distance de polymérisation mais aucune influence dans la quantité de Bis-GMA. Ergun et al. (2011) ont trouvé une augmentation de la cytotoxicité des composites nanohybrides et microhybrides quand la distance augmentait.

Sigusch et al. (2012) ont suggéré qu'une rapide photopolymérisation avec une source de forte puissance pourrait aider à réduire le relargage de substances toxiques. De même, une grande irradiance produisait un moindre relargage des monomères par les CVIMAR (Botsali et al., 2014). La puissance des sources lumineuses influençait la quantité de monomères relargués par les composites (Tabatabaee et al., 2009).

Le type de composite et la teinte de celui-ci pouvaient affecter le relargage des monomères (Sigusch et al., 2012 ; Tabatabaee et al., 2009).

La qualité de la photopolymérisation dépend donc de :

- la source lumineuse ;
- la puissance, la densité et intensité d'énergie et l'irradiance de la lampe ;
- la distance source de lumière / obturation ;
- le temps d'irradiation ;
- la teinte, le taux et la nature des charges du composite.

Ainsi pour être la plus efficace possible, la photopolymérisation doit respecter quelques règles :

- la source lumineuse doit émettre dans une gamme de fréquence recouvrant la bande d'absorption des différents photoinitiateurs présents dans le composite. 468-470 nm pour le CQ (Gritsch et al., 2008 ; Vreven et al., 2008),

390 nm pour le Lucirin TPO (Gritsch et al., 2008 ; Vreven et al., 2008), 325 nm pour le PPD (Phényl proane dione) [Vreven et al., 2008] ;

- l'intensité lumineuse doit être élevée pour un temps de polymérisation court et une meilleure profondeur de polymérisation. L'énergie radiante pour une polymérisation maximale doit être de 16 J.cm^{-2} (Gritsch et al., 2008) ;
- la photopolymérisation doit être faite couche par couche. L'épaisseur maximum du composite étant de 2 mm (Vreven et al., 2008) ;
- le temps de polymérisation des composites photopolymérisables varie de 20 à 40 secondes selon les fabricants. Il est donc important de respecter le protocole du fabricant (Hadis et al., 2011; Rencz et al., 2012).

2.2.2- La dégradation des résines composites

L'environnement buccal est extrêmement complexe de part la variabilité de la composition des liquides buccaux (salive, fluide gingival), du pouvoir abrasif des aliments et autres substances chimiques, du changement fréquent de la température, des forces exercées de manière cyclique durant la mastication, le brossage voire même le bruxisme et de l'activité bactérienne. Au cours du temps, les résines composites subissent une dégradation. Le processus de dégradation de ces résines peut être mécanique, chimique ou une combinaison des deux modes (Geurtsen, 1998; Santerre et al., 2001).

2.2.2.1- La dégradation mécanique

Elle fait suite à différents types d'usure que sont:

- l'usure adhésive correspondant à une perte de substance par adhésion. C'est une usure établie quand 2 surfaces sont mises en contact sous charge (Turssi et al., 2002). Il y a un arrachement des matériaux adhérents l'un à l'autre.
- l'usure abrasive résulte de la présence de particules dures entre ou incorporées dans l'une ou les 2 surfaces en mouvement relatif ou par la présence de protubérances dures sur l'une ou les 2 surfaces en mouvement (Turssi et al., 2002). Cette usure enlève de la matière en surface (par exemple l'usage de la brosse à dent). Elle est considérée comme le résultat d'interaction entre 3 corps (Zhou et al., 2008). L'usure abrasive constitue une

importante considération dans le processus d'usure totale et arrive de différentes façons dans l'environnement buccal (Turssi et al., 2002).

- l'usure corrosive due aux produits chimiques des boissons, des aliments, des microorganismes et de la salive. L'action chimique ou électrochimique cause une perte superficielle de la dent ou de la restauration. (Zhou et al., 2008).
- l'usure par fatigue du matériau due à des contraintes thermomécaniques.

L'usure abrasive et la dégradation chimique ont été retrouvées sur les zones sans contact alors que l'usure par fatigue et adhésive ont été observées au niveau des contacts occlusaux (Zhou et al., 2008).

L'usure abrasive a un effet sur la surface en augmentant la rugosité superficielle des composites. L'effet peut être observé par profilométrie. Ainsi Han et al. (2014) ont étudié l'usure abrasive de 20 composites (nanohybrides, hybrides, microhybrides et nanochargés). Ils ont observé une rugosité de surface qui était matériel dépendant. Le composite nanochargé Filtek Supreme XT présentait la plus faible rugosité de surface alors que les composite nanohybride Filtek Z250 XT et le composite microhybride Clearfil Majesty présentaient la rugosité de surface la plus élevée. Takahashi et al. (2013) ont évalué la rugosité de surface de 5 composites (2 nanohybrides, 2 microhybrides et 1 Ormocer) avant et après brossage en utilisant un dentifrice. Ils ont observé une différence significative dans la rugosité de surface pour tous les matériaux sauf le composite microhybride Clearfil AP-X. Celui-ci ayant des charges de grosses tailles et le dentifrice utilisé des charges moyennes, le frottement n'a pas éliminé les charges du composite Clearfil. Oliveira et al. (2010) ont comparé la rugosité de surface après brossage de 8 composites. Ils ont observé que pour l'ensemble des composites la rugosité initiale était différente de la rugosité finale. Les composites Admira, Grandio, Filtek Z350 et TPH3 présentaient des surfaces moins rugueuses que les composites Filtek Z250, Estelite sigma, Esthet X et Concept advanced. Trauth et al. (2012) ont étudié l'influence de 5 bains de bouche sur la rugosité de surface d'un composite nanochargé (Filtek Supreme) après brossage. L'association bain de bouche et brossage a influencé la rugosité de surface.

De même, l'usure abrasive peut provoquer une perte de substance. Celle ci peut être observée par profilométrie. Han et al. (2014) ont observé une perte moyenne de volume et une perte verticale maximum après 800 cycles d'usure à l'aide d'une machine d'usure.

Yu et al. (2009) ont voulu observer les effets de l'érosion par immersion dans de l'acide citrique et de l'abrasion par brossage sur 3 composites (Filtek Silorane , Tetric EvoFlow et Tetric EvoCeram), un compomère (Dyract Extra) , un CVI (Ketac Fil Plus) et l'émail humain. La perte de substance par abrasion est plus faible que la perte de substance par érosion ou les 2 combinés. La plus grande perte de substance est observée pour la combinaison érosion/ abrasion. Ils ont conclu que les composites avaient une meilleure résistance à l'érosion et/ou l'abrasion parmi tous les matériaux testés.

L'usure abrasive pourrait influencer les propriétés optiques des composites en diminuant l'éclat et en augmentant la décoloration des résines composites (Trauth et al., 2012). Takahashi et al. (2013) ont observé une réduction de la brillance après brossage. Ils ont suggéré que la brillance pouvait ou non être influencée par les charges donc des recherches étaient nécessaire pour observer la relation brillance/charge.

L'usure corrosive ou érosive peut provenir de facteurs exogènes tels que la nourriture, les boissons et provoquer des pertes de substance (Yu et al., 2009). Lorsque les composites sont exposés à certains liquides chimiques ou alimentaires, la matrice résineuse peut être ramollie et les charges libérées. (Lambrechts et al., 2006). Tabatabaei et al. (2013) ont immergé des pastilles de composite dans de l'eau, une solution d'eau/éthanol, de l'acide lactique et de l'acide citrique. Les deux acides étant des composés chimiques communs présents dans la nourriture, les fruits et les boissons. Un important relargage de monomères des résines composites a été observé dans les solutions d'eau/éthanol, d'acide lactique et d'acide citrique.

Le choc thermique (usure par fatigue) et le temps de stockage dans différentes solutions sont des facteurs non négligeables dans la libération des monomères. Plus les composites subissaient un nombre élevé de cycle thermique (thermocyclage), plus les quantités de monomères relargués augmentaient (Tabatabaei et al., 2013 ; Tokay et al., 2015).

La dégradation mécanique résulte ainsi de l'action conjointe des forces chimiques et mécaniques.

2.2.2.2- La dégradation chimique

Elle est due à une hydrolyse et une catalyse enzymatique. L'hydrolyse est la rupture d'une liaison covalente par action d'une molécule d'eau. L'hydrolyse est stimulée par la salive, les bactéries, les changements de pH et les oxydations. (Santerre et al., 2001). La catalyse enzymatique est le processus par lequel des réactions chimiques sont catalysées dans les systèmes vivants par des enzymes.

Les monomères des composites peuvent être catalysés par des enzymes salivaires ou des enzymes bactériennes : les estérases. Au niveau des enzymes salivaires, les pseudocholinestérases et les cholestérols estérases ont été les estérases les plus étudiées. Ces estérases avaient une activité au niveau des liaisons esters, uréthanes et amides des monomères (Delaviz et al., 2014). Les estérases peuvent hydrolyser le Bis-GMA, le TEGDMA, le Bis-EMA, le Bis-DMA et autres monomères des résines composites. Les produits de biodégradation de ces monomères sont considérés comme des marqueurs de biodégradation de la résine. Les produits de biodégradation trouvés ont été :

- le Bis-HPPP dérivé du Bis GMA (Bourbia et al., 2013 ; Jaffer et al., 2002 ; Lin et al., 2005 ; Santerre et al., 1999) ;
- le TEGMA et le MA provenant du TEGDMA (Jaffer et al., 2002 ; Lin et al., 2005) ;
- le E-BPA dérivé du Bis-EMA (Lin et al., 2005) ;
- le BPA provenant du Bis-DMA (Schmalz et al., 1999).

Hsu et al. (2012) ont voulu déterminer les monomères libérés par les composites dans de la salive humaine par HPLC-MS/MS. Ils ont observé un produit de biodégradation du TEGDMA et deux produits de biodégradation de l'Uréthane Di Méthacrylate (UDMA). Ces deux métabolites eux-mêmes sont dégradés par la suite par les enzymes de la salive.

Les enzymes ont une préférence pour certains monomères par rapport à d'autres. Les pseudocholinestérases ont présenté une plus grande affinité pour dégrader le TEGDMA alors que les cholestérols estérases ont dégradé préférentiellement le Bis-GMA et le Bis-EMA (Bourbia et al., 2013 ; Jaffer et al., 2002 ; Lin et al., 2005 ; Santerre et al., 2001 ; Shajii et al., 1999).

Le Bis-HPPP, produit de biodégradation du Bis-GMA, est observé lorsque du Bis-GMA et de l'HSDE (human salivary derived esterases) sont mis en présence. L'activité de l'HSDE pouvait

continuer au delà de 60 jours. Les quantités de Bis-HPP libérés étaient stables et moindre que les premiers jours (Shokati et al., 2010). Jaffer et al. (2002) ont observé l'activité de l'HSDE sur 2 composites (Z250 et Spectrum TPH). Ils ont trouvé une complète métabolisation du Bis-GMA et du TEGDMA des composites dans les 25 heures par l'HSDE.

Pour les estérases bactériennes, Bourbia et al. (2013) ont étudié différentes souches de *S.mutans*. Ces bactéries de la flore commensale transforment le sucre en acide lactique attaquant l'émail et donc à l'origine des caries. Elles ont eu une activité estérase à des niveaux comparables à l'activité estérase trouvée dans la salive humaine. La fonction globale des estérases de ces bactéries et leur importance dans la contribution du processus de biodégradation des résines composites n'ont pas encore été comprises.

La résistance à la dégradation chimique des composites par les attaques enzymatiques salivaires dépend de la structure chimique du monomère. Les monomères ayant un squelette phényle alkyl étaient plus sensibles à la biodégradation que les monomères contenant un pont uréthane ou du Bis-GMA modifié (Hagio et al., 2006 ; Jaffer et al., 2002).

Les résines composites sont exposées à des agents chimiques trouvés dans la salive, la nourriture et les boissons. Certains de ces agents peuvent accélérer la dégradation des résines composites et augmenter l'élution des monomères libres, résiduels. Ces monomères résiduels peuvent ainsi être au contact des différents tissus buccaux et provoquer des réactions.

2.3- Les conséquences de la libération des monomères

2.3.1- Effets oestrogéniques

Le BPA, précurseur du Bis-GMA, est considéré comme un perturbateur endocrinien. Il a été relevé que le BPA pouvait être libéré dans la salive ou l'urine après placement de scellements de puits et fissures (sealant). Arenholt-Bindslev et al. (1999) ont voulu déterminer l'activité oestrogénique et la quantité de BPA dans la salive. Ils ont étudié deux sealant de composition différente en monomère (Delton et Visioseal) en fonction du temps avant et après leur placement. Seule une quantité de BPA a été détectée immédiatement après le placement d'un des scellements de sillon (Delton LC) puis aucune n'a été détectée 1 heure et 72 heures après mise en place des matériaux. A cela s'ajoute une faible activité

oestrogénique dans l'heure qui suivait le placement des deux matériaux (Delton LC, Visioseal).

2.3.2- Irritation pulpaire

L'irritation pulpaire suivant le placement d'une restauration au composite est attribuée à l'infiltration et l'activité bactérienne et/ou aux molécules irritantes telles que TEGDMA et HEMA provenant des systèmes adhésifs et des résines composites (Bergenholtz, 2000 ; Reichl et al., 2006b).

2.3.3- Toxicité

La génotoxicité et la cytotoxicité des monomères des résines composites ont été évaluées en observant leurs effets sur différentes cultures cellulaires. La viabilité cellulaire, l'induction de l'apoptose et de la nécrose, les dommages sur l'ADN sont des exemples d'évaluation de la toxicité des monomères. Les lignées cellulaires les plus souvent utilisées sont les fibroblastes. Les fibroblastes sont les cellules cibles des composants chimiques libérés par les matériaux de restauration dentaire (Botsali et al., 2014).

Le Bis-GMA est le monomère étant le plus toxique suivi par l'UDMA, le TEGDMA et l'HEMA du fait du caractère liposoluble et du poids moléculaire du monomère (Moharamzadeh et al., 2007b ; Reichl et al., 2006a ; Reichl et al., 2006b ; Yoshii, 1997). Le Bis-GMA est très soluble dans les membranes lipidiques des cellules et a un haut poids moléculaire comparé à l'HEMA.

Une diminution de la viabilité cellulaire est montrée pour l'ensemble des monomères (Furche et al., 2013 ; Moharamzadeh et al., 2007b ; Reichl et al., 2006a ; Reichl et al., 2006b ; Wisniewska-Jarosinska et al., 2011). Le TEGDMA a provoqué le processus d'apoptose et nécrose pour des concentrations supérieures à 3 mM alors que les autres monomères ont induit la nécrose (Reichl et al., 2006a ; Schweikl et al., 2006). Les dommages cellulaires ont été dose-dépendante (Reichl et al., 2006b ; Schweikl et al., 2006).

Il a été montré que le TEGDMA et l'UDMA pouvaient interagir et avoir des effets génotoxiques et cytotoxiques. Une étude a expérimenté sur des cellules ovariennes de hamster chinois les effets génotoxiques et cytotoxiques du TEGDMA et de l'UDMA

indépendamment et en combinaison. Une action additive des deux monomères sur l'induction de l'apoptose a été observée (Wisniewska-Jarosinska et al., 2011).

La toxicité des composites dépend du type de charges, de la taille et de la structure chimique de la résine utilisée. Les composites nanohybrides ont été moins cytotoxiques que les composites microhybrides (Ergun et al., 2011). Plus la longueur de la chaîne de substitut ester du polymère était longue, plus la cytotoxicité était grande (Yoshii, 1997).

La teinte des résines composites peut aussi avoir une influence sur la toxicité des monomères. Sigusch et al. (2012) ont observé parmi 3 composites étudiés (Filtek Z250, Solitaire 2 et Grandio) une cytotoxicité plus élevée des composites aux teintes les plus sombres (C2 dans l'étude) par rapport aux composites aux teintes plus claires (A2 dans l'étude).

Pour évaluer les effets biologiques des composites en se rapprochant le plus possible des conditions in vivo, des expériences sur des modèles tridimensionnels de la muqueuse orale ont été mises en place. Moharamzadeh et al. (2008) ont testé 3 composites expérimentaux représentant la large gamme de composite dentaire disponible sur le marché. Un composite sans TEGDMA (composite expérimental à base d'UDMA), un composite avec un faible taux de TEGDMA (composite expérimental à base de Bis-GMA) et un composite fluide avec un taux élevé de TEGDMA (composite expérimental à base de TEGDMA). Ils ont trouvé que le composite avec le plus grand taux de TEGDMA était plus cytotoxique car provoquait une diminution de la viabilité cellulaire, une nécrose, une perturbation du modèle de muqueuse orale et une augmentation de la quantité de l'interleukine IL-1 β (principale cytokine de l'inflammation).

2.3.4- Réactions allergiques

Il est connu que certains méthacrylates libérés par les matériaux dentaires (HEMA, TEGDMA, EGDMA...) sont de forts sensibilisateurs pour les réactions allergiques. Une augmentation des réactions allergiques aux résines composites auprès des patients mais aussi auprès des professionnels de la santé bucco dentaire (assistantes, prothésistes, chirurgien dentiste) a été observée (Bergenholtz, 2000 ; Geurtsen, 2000). Les patients sont en contact avec des résines dentaires polymérisées alors que le personnel dentaire est exposé aux résines non

polymérisées. De ce fait, les réactions peuvent être de différents types : dermatites de contact, asthme, eczéma, érythème.

Polymères	Biocompatibilité	Allergènes
Bis-GMA	+	Oui
Bis-EMA	+	Oui
UDMA	++	Oui
TEGDMA	--	Oui
HEMA	--	Oui
BPA	--	Oui

Tableau 3. Nocivité des monomères présents dans les résines composites

La libération des monomères au cours du temps dans l'environnement complexe de la cavité orale sur les résines composites peut être plus ou moins néfaste à différents niveaux des tissus buccodentaires. Il semblerait que les substances éluées ont peu de probabilité d'atteindre des niveaux toxiques dangereux. Ce qui peut être confirmé en identifiant et quantifiant les substances grâce à des techniques performantes.

Chapitre 3 : Les techniques d'identification et de quantification des monomères

De nombreuses techniques performantes sont à disposition pour identifier, quantifier et analyser l'ensemble des monomères retrouvés dans les résines composites. Elles peuvent s'utiliser seules ou en combinaison. Les combinaisons des différentes techniques affinent les résultats car elles utilisent différentes phases (liquides ou gazeuses).

Ces techniques ont permis de détecter de nombreuses substances :

- les (co)-monomères communs Bis-GMA, TEGDMA, HEMA, BPA, UDMA, Bis-EMA auxquels s'ajoutent de nombreux autres monomères ;
- des photoinitiateurs tels que la CQ ;
- des coinitiateurs ;
- des photostabilisateurs ;
- d'autres substances.

3.1- La Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance (HPLC)

3.1.1- Définition

C'est une méthode de séparation analytique et /ou préparatrice des constituants d'un mélange même très complexe. Elle est une amélioration de la chromatographie en phase liquide car la phase mobile utilisée est sous haute pression. L'utilisation de la haute pression améliore l'efficacité des séparations et réduit le temps d'analyse.

3.1.2- Principe

La phase mobile est un fluide qui parcourt un tube appelé colonne. Cette colonne peut être remplie (si elle contient des « granules » poreux) ou capillaire (si elle est recouverte d'un film mince). Dans les deux cas, la colonne est appelée phase stationnaire. Le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. Les constituants du mélange, les solutés, sont ensuite retenus inégalement

pendant leur traversée dans la phase stationnaire. Les solutés se déplacent moins vite que la phase mobile et leurs vitesses de déplacements sont différentes. Une élution a lieu dans la colonne c'est-à-dire qu'ils sont séparés les uns après les autres de la colonne.

Un détecteur couplé à un enregistreur est placé à la sortie de la colonne. Ce qui permet d'obtenir un tracé, le chromatogramme. Au passage de chaque soluté séparé, un pic est enregistré.

3.1.3- Appareillage

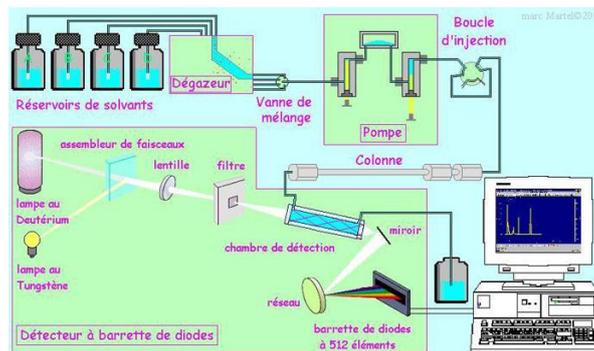


Figure 13. Représentation simplifiée d'une HPLC (© atchimie.univ-lille1.fr)

- Le solvant contient la phase mobile en quantité suffisante. C'est un réservoir.
- La pompe haute pression permet de travailler en mode isocratique (même éluant pour toute la durée de l'analyse) ou en mode gradient (variation de la concentration d'éluant). Le débit au niveau de la pompe varie du μL au mL/min .
- La colonne a une section constante d'un diamètre compris entre 4 et 20 cm et d'une longueur en général de 15 à 30 cm. Elle est faite de matériau inerte aux produits chimiques (inox, verre).
- Le détecteur peut être de 2 types :
 - Un détecteur UV-visible. Il mesure l'absorption de la lumière par le produit à la sortie de la colonne et opère à longueur d'onde constante. Les longueurs d'onde sont comprises entre 200 et 350 nm. La sensibilité de ce détecteur est de l'ordre de 10^{-8} M.
 - Un réfractomètre. Il mesure la variation de l'indice de réfraction du liquide à la sortie de la colonne. La sensibilité de ce détecteur est de l'ordre de 10^{-10} M.

- Limite de détection et de quantification :
 - la *limite de détection* est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.
 - la *limite de quantification* est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée, avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

3.1.4- Utilisation de la HPLC en dentisterie

L'HPLC reste la technique la plus utilisée seule ou en combinaison dans l'analyse qualitative et quantitative des composés élués de bas et haut poids moléculaire (Botsali et al., 2010 ; Van Landuyt et al., 2011). Dans ce cas, des composés purs sont utilisés comme standard externe pour l'identification et la quantification des composés élués (Van Landuyt et al., 2011). Cependant, la méthode n'est pas adaptée pour donner une identification exacte des substances éluées en cas de co-élution (Polydorou et al., 2009).

Différents solvants sont utilisés pour éluer ces nombreuses substances afin de les identifier ou les quantifier. La solution à 75 % éthanol/eau et la salive (artificielle ou humaine) sont souvent utilisées comme solvant. La solution 75 % éthanol/eau simule les liquides oraux et alimentaires. Elle est considérée comme le meilleur solvant pour les composites dentaires.

Alshali et al. (2015) ont ainsi détecté du Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, BisEMA et d'autres monomères en étudiant 6 composites « bulk fill » et 8 composites conventionnels. Les solvants utilisés étaient la salive artificielle, l'eau, l'éthanol, l'acétonitrile et la caféine. Ils ont pu détecter et quantifier ces monomères à des concentrations supérieures ou égales à 10 µg/mL. Botsali et al.(2014) ont évalué le relargage de TEGDMA et HEMA par un CVIMAR (Ketac N100) et 2 compomères (Dyract Extra, Twinkystar) dans une solution 75 % éthanol/eau. Ils ont observé qu'une plus grande quantité de HEMA est relarguée par rapport au TEGDMA. Au bout de 24 heures, la quantité moyenne de HEMA relarguée était comprise entre 15,9 µM et 24,9 µM et la quantité moyenne de TEGDMA relarguée était comprise entre 2 µM et 11,6 µM. Manojlovic et al. (2011) ont trouvé une valeur moyenne de quantité totale de monomères élués pouvant atteindre 32,90 µg/mL pour l'UDMA, 33,25 µg/mL pour le Bis-GMA et 0,55 µg/mL pour l'HEMA.

Le type de milieu d'extraction ou solvant et le temps d'analyse ont un effet significatif dans la détection des monomères relargués par les résines composites (Moharamzadeh et al., 2007a ; Tsitrou et al., 2014). Il a été observé que la quantité de monomères élués était plus importante dans les solvants organiques (méthanol, éthanol) que dans les solvants aqueux (eau distillée, salive artificielle...). [Alshali et al., 2015 ; Manojlovic et al., 2011 ; Van Landuyt et al., 2011]. La quantité de monomères élués était importante dans les premières 24 heures puis avait tendance à diminuer et se stabiliser dans le temps (Hsu et al., 2012 ; Michelsen et al., 2012).

De nombreuses unités ont été utilisées pour quantifier les substances éluées d'un ordre de grandeur allant de 10^{-6} à 10^{-9} .

3.2- La Spectrométrie de Masse (MS)

3.2.1- Définition

C'est une technique d'analyse physico chimique qui permet de détecter, d'identifier et de quantifier des molécules ou des atomes sous forme d'ions par mesure de leur masse.

3.2.2- Principe

La spectrométrie de masse permet une analyse de fragments moléculaires obtenus par ionisation. On a une séparation en phase gazeuse d'ions (molécules chargées) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

3.2.3- Appareillage

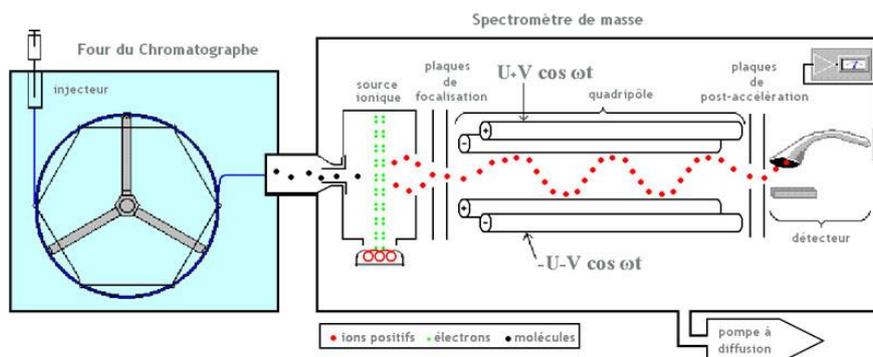


Figure 14. Représentation d'un spectromètre de masse (© atchimie.univ-lille1.fr)

- La source d'ions est le lieu d'ionisation du composé sous forme gazeuse et de fragmentation des ions. L'ionisation peut se faire par impact électronique, ionisation chimique, MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation), Electrospray (souvent couplé à HPLC) ou ICP (Inductively Coupled Plasma).
- L'analyseur en masse : il accélère puis sépare les ions en fonction du rapport m/z. Il se réalise de façon électromagnétique, quadripôle ou à temps de vol.
- Le détecteur ou collecteur d'ions. Il compte les ions de différents rapports m/z, détecte les ions sortants et les exprime en fonction de leur abondance relative.
- Le traitement du signal informatique permet d'obtenir un spectre de masse de type continu ou en barres.

La sensibilité de la spectrométrie de masse est de l'ordre de l'attomole (10^{-18} M).

3.2.4- Utilisation de la MS en dentisterie

Cette méthode est souvent combinée avec la chromatographie en phase liquide (LC), la chromatographie en phase gazeuse (GC) ou en répétition (LC-MS/MS). Elle est ainsi utilisée en tant que détecteur sophistiqué (Van Landuyt et al., 2011).

La combinaison LC-MS est une technique analytique très puissante qui combine les avantages de la LC et de la MS. Comme la LC est en phase liquide alors que la MS est en phase gazeuse, il est nécessaire d'avoir une interface pour connecter les 2 méthodes et ainsi permettre à des éléments séparés d'un mélange de passer de la LC à la MS (Polydorou et al., 2009). Ainsi le BPA salivaire et urinaire a pu être détecté avec cette méthode à des quantités atteignant 20,889 ng/mL pour le BPA salivaire immédiatement après la pose de la résine composite et 22,327 ng/mL pour le BPA urinaire un jour après la pose de la résine composite (Kang et al., 2011). Pour Michelsen et al. (2012), les monomères détectés dans la salive immédiatement et 10 minutes après traitement par un composite (Filtek Z250) étaient le Bis-GMA et UDMA à des quantités de 0,028 µg/mL à 9,65 µg/mL pour le Bis-GMA et de 0,004 µg/mL à 1,242 µg/mL pour l'UDMA. Ensuite aucune trace n'a été trouvée 24 heures et 7 jours après traitement.

La combinaison LC-MS/MS permet d'identifier des composés non connus grâce à la MS et la LC confirme la séparation effectuée par la MS (Hsu et al., 2012). C'est ainsi que Hsu et al. (2012) ont pu identifier des produits de dégradation du TEGDMA et de l'UDMA.

3.3- La Chromatographie en phase gazeuse (GC)

3.3.1- Définition

C'est une technique qui permet la séparation des molécules d'un mélange volatil et thermostable plus ou moins complexes.

3.3.2- Principe

Son principe général est le même que pour la HPLC mais tout se fait en phase gazeuse. C'est une méthode de séparation des composés volatils basée sur l'interaction entre ceux-ci et la phase stationnaire.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne remplie ou capillaire. La colonne renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire. La phase stationnaire est constituée de polymères dérivés du diméthyle polysiloxane en général ou à base de polyéthylène glycol. Puis le mélange est transporté à travers la colonne à l'aide d'un gaz porteur de faible viscosité (ou gaz vecteur) appelé phase mobile. Trois gaz sont ainsi utilisés : l'hélium, l'azote et l'hydrogène. Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps. Ce laps de temps est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

3.3.3- Appareillage

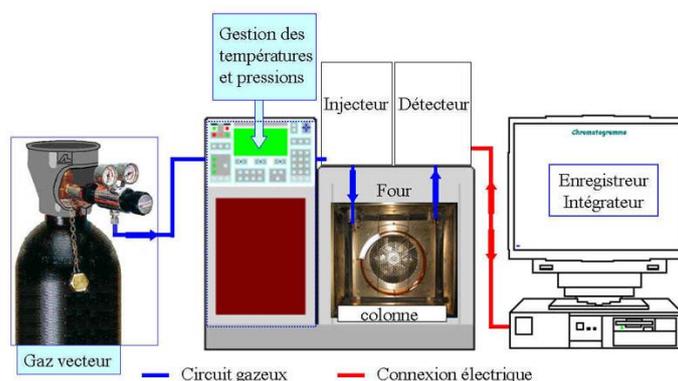


Figure 15. Représentation simplifiée d'un chromatographe en phase gazeuse (© atechimie.univ-lille1.fr)

- La colonne remplie est en inox ou verre, a une longueur d'environ 3 m et un diamètre compris entre 1 à 4 mm. Elle est de moins en moins utilisée au profit de la colonne

capillaire. Celle-ci est en quartz fondu et entourée d'une gaine de polymère souple, de longueur comprise entre 10 et 100 m et un diamètre entre 0,10 - 0,70 mm.

- L'injecteur introduit et rend volatil le mélange à analyser.
- Le four (type chaleur tournante) fonctionne suivant 2 modes :
 - Isotherme entre 20 et 400°C
 - En programmation de température avec des séquences plus ou moins complexes.
- Le détecteur mesure le signal émis par les différentes molécules et les identifie. Il existe différents types de détecteur, le plus utilisé étant le détecteur par ionisation à flamme (FID en anglais).

3.3.4- Utilisation de la GC en dentisterie

Cette méthode est souvent couplée avec la MS ce qui la rend sensible pour les analyses qualitatives et quantitatives des composés résiduels des résines composites et permet l'identification de nouvelles substances grâce à la fragmentation apportée par la MS (Durner et al., 2010). Elle s'utilise pour identifier des molécules à bas poids moléculaire (Van Landuyt et al., 2011). Certaines études, pour des raisons méthodiques, ne pouvaient quantifier les monomères de haut poids moléculaires comme le Bis-GMA avec cette méthode (Furche et al., 2013) ou ont préféré utiliser une autre méthode (HPLC) car le Bis-GMA est non volatil (Michelsen et al., 2012).

Furche et al. (2013) ont observé une augmentation du relargage de TEGDMA dans l'eau et le méthanol sur 7 jours pour 5 des 6 scellements de sillon qu'ils ont étudiés. La plus grande quantité mesurée était de 9944,31 $\mu\text{mol/L}$ dans l'eau et 8608,85 $\mu\text{mol/L}$ dans le méthanol. La plus faible était de 835,05 $\mu\text{mol/L}$ dans l'eau et 454,05 $\mu\text{mol/L}$ dans le méthanol.

Michelsen et al. (2012) ont détecté des quantités de HEMA allant de 0,015 $\mu\text{g/mL}$ à 0,185 $\mu\text{g/mL}$ 10 minutes après la pose du composite Filtek Z250.

3.4- Le test ELISA

3.4.1- Définition

De l'anglais « Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay » c'est à dire dosage d'immunoabsorption par enzyme liée. Le test ELISA est un examen de laboratoire développé dans les années 1970.

C'est une technique immuno-enzymatique de détection par coloration d'un anticorps, d'un antigène ou de protéine dans un échantillon liquide.

Il existe différents tests ELISA: indirect (le plus souvent utilisé), en sandwich, par compétition.

3.4.2- Principe du test ELISA indirect

La fixation de l'antigène ou « coating » se fait dans un premier temps. C'est l'incubation dans des puits de la solution d'antigène spécifique de l'anticorps/protéine recherché. La fixation de l'antigène au fond des puits est de type électrostatique. Puis réalisation d'un lavage des puits avec une solution tampon pour éliminer les antigènes en excès.

La fixation de l'anticorps à doser est l'étape suivante. Une nouvelle incubation à 37°C est réalisée dans les puits de la solution d'anticorps à doser pendant un laps de temps (30 minutes à 2 heures en général). Une fixation spécifique des anticorps sur leurs antigènes est ainsi obtenue. Un nouveau lavage des puits est effectué pour éliminer les anticorps à doser en excès avec une solution tampon.

La fixation de l'anticorps à détecter vient ensuite. Une solution d'anticorps de détection couplée à une enzyme est incubée dans les puits pendant une durée allant de 30 minutes à 2 heures. Les anticorps de détection se fixent aux anticorps à doser. Puis, réalisation d'un lavage pour éliminer les anticorps de détection en excès.

La révélation est la dernière étape. Une solution révélatrice contenant le substrat pour l'enzyme est incubée à température ambiante et dans l'obscurité. L'enzyme couplée à l'anticorps de détection, en présence de son substrat, le transforme en produit de réaction détectable et mesurable grâce à l'apparition d'une coloration. L'apparition de la coloration et son intensité indiquent la présence de l'anticorps à détecter ainsi que sa concentration.

Steps in an Indirect ELISA

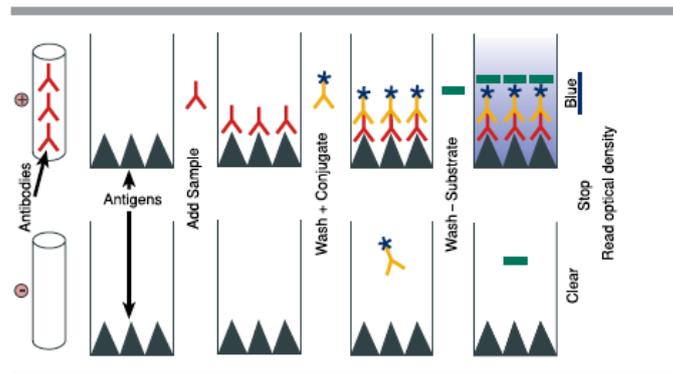


Figure 16. Représentations d'un test ELISA indirect (© elisa-antibody.com)

3.4.3- Utilisation du TEST ELISA en dentisterie

Le test ELISA a été utilisé dans différentes études pour mesurer la quantité de BPA dans la salive. Le test ne nécessite pas de prétraitement et il est adapté pour réaliser des études sur de nombreux échantillons (Sasaki et al., 2005). Il n'est pas aussi précis qu'une analyse par MS ou HPLC mais adapté pour des analyses fréquentes proche de la pratique clinique (Han et al., 2012 ; Sasaki et al., 2005). Sasaki et al. (2005) ont utilisé le kit BPA ELISA « EIKEN » pour mesurer le BPA dans des spécimens biologiques tels que le sérum et le plasma. Ils ont pu détecter du BPA dans la salive immédiatement après pose de 9 composites et sealants disponibles au Japon de l'ordre de plusieurs dizaines à 100 ng/mL. Han et al. (2012) en utilisant le kit BPA ELISA hypersensible Ecologiena® ont détecté des quantités de BPA salivaire allant jusqu'à 8,305 µg/L. Zimmerman-Downs et al. (2010) ont détecté avec un test ELISA du BPA dans la salive immédiatement et dans l'heure après la pose du sealant (Delton®). 3 heures et 24 heures après le traitement, aucune trace de BPA n'a été détectée car les valeurs étaient sous la limite de quantification (<0,05 ng/mL).

La polymérisation et la dégradation au cours du temps dans l'environnement complexe de la cavité oral sur les résines composites ont un effet sur la libération des monomères. Cette libération pouvant être détectée et quantifiée, être plus ou moins néfaste dans la cavité orale et jouer un rôle sur certaines propriétés des composites. Il est donc nécessaire de limiter cette libération de monomère. Pour cela de nombreuses recherches sont menées pour améliorer les résines composites afin de les rendre de plus en plus biocompatibles.

Chapitre 4 : Les recherches sur les monomères utilisés en odontologie conservatrice

De nombreuses recherches sont menées pour remédier à l'inconvénient de la contraction de polymérisation des résines composites, les rendre plus biocompatibles et améliorer leurs propriétés mécaniques, chimiques et physiques.

4.1- Réduction de la contraction de polymérisation

Lors de la polymérisation, les composites se rétractent. En effet, lors de l'assemblage des monomères en polymères, les liaisons qui se forment diminuent (Peutzfeldt, 1997). Cette diminution de distance entre les molécules provoque une contraction de prise. La contraction de prise amène à la formation d'un espace entre la dent et le matériau de restauration favorisant ainsi le développement de caries secondaires et la « fuite » (Lavigueur et al., 2012). De plus, il a été montré que la contraction des résines composites étaient corrélée avec le degré de conversion, la réticulation du réseau du composite. Pour réduire cette contraction, deux méthodes peuvent être utilisées : réduire les sites réactifs des monomères ou utiliser de nouvelles résines-monomères (Chen, 2010 ; Khurshid et al., 2015 ; Weinmann et al., 2005).

4.1.1- Réduction des sites réactifs des monomères

La réduction des sites réactifs des monomères peut se faire de deux manières : en augmentant les charges contenues dans le composite ou en augmentant le poids moléculaire par unité de groupe réactif de la résine (Chen, 2010 ; Weinmann et al., 2005). Cependant ces deux stratégies ont leur limite. En effet, plus le poids moléculaire du monomère est élevé, plus sa viscosité l'est aussi ce qui entraîne un caractère collant du composite ainsi qu'une rhéologie générale inadaptée et donc une aisance à la manipulation difficile (Weinmann et al., 2005).

L'augmentation du taux de charges est limitée car pour une quantité de résine composite, ajouter une certaine quantité de charges sans en affecter la surface de mouillage des charges ne peut se faire (Weinmann et al., 2005).

4.1.2- Utilisation de nouvelles résines

De nombreuses tentatives ont été faites pour diminuer la contraction de polymérisation en changeant les monomères de la résine. Parmi toutes ces tentatives, certaines sont en de bonnes voies et nécessitent de plus amples investigations telles que :

- les *monomères à ouverture de cycle* comme les Silorane car elle semblerait aider à contourner le problème de contraction de polymérisation. En effet, pour la polymérisation par ouverture de cycle, lorsqu'une liaison se crée, une liaison se brise (Chen, 2010 ; Lavigueur et al., 2012 ; Thomé et al., 2015).
- les *polymères hyperramifiés* car ils ont présenté de bonnes propriétés dont une faible viscosité, une faible contraction de prise et une bonne force mécanique (Delaviz et al., 2014 ; Lavigueur et al., 2012).
- les *monomères cristallins* car ils ont une structure plus compacte et sont donc moins sujet à la contraction. De plus, ils ont une faible viscosité et sont moins cytotoxiques que le Bis-GMA. En revanche, ils ont un coût de production élevé (Delaviz et al., 2014 ; Lavigueur et al., 2012).
- les *thiol-ène*. La photopolymérisation des thiol-ène est intéressante car elle est rapide, atteint une conversion élevée des groupes fonctionnels, n'est pas inhibée par l'oxygène et procède par étape (alternance de la propagation et des transferts de chaîne)[Cramer et al., 2011 ; Lavigueur et al., 2012]. Utilisés en substitution du TEGDMA, les thiol-ène seuls n'ont pas des propriétés mécaniques aussi bonnes que les résines méthacrylates mais en association, les propriétés mécaniques sont bonnes (Thomé et al., 2015).
- la *technologie SDR (Stress decreasing resin)* permet d'obtenir une réduction de 20 % dans la contraction volumétrique et une réduction de 80 % dans le stress de polymérisation grâce à l'incorporation d'une structure, d'un groupe photoactif de type uréthane diméthacrylate (Ilie et al., 2011; Thomé et al., 2015).
- les *Silsesquioxane (SSQ)* qui sont des composés organo silicocé. Ils permettent de diminuer la contraction de polymérisation et la rigidité du composite (Chen, 2010 ; Thomé et al., 2015).

4.2- Amélioration de la biocompatibilité

Cette amélioration correspond à une réduction de la toxicité. Elle peut être entreprise grâce à l'utilisation de monomères basés sur la structure de composés naturels comme les acides biliaires ou les dérivés des acides choliques (Cramer et al., 2011 ; Lavigueur et al., 2012). Ces composés amphiphiles, de poids moléculaire élevé ont des propriétés mécaniques, thermiques et physiques comparables aux monomères utilisés dans les composites conventionnels avec en plus une rétraction de polymérisation moindre (Lavigueur et al., 2012).

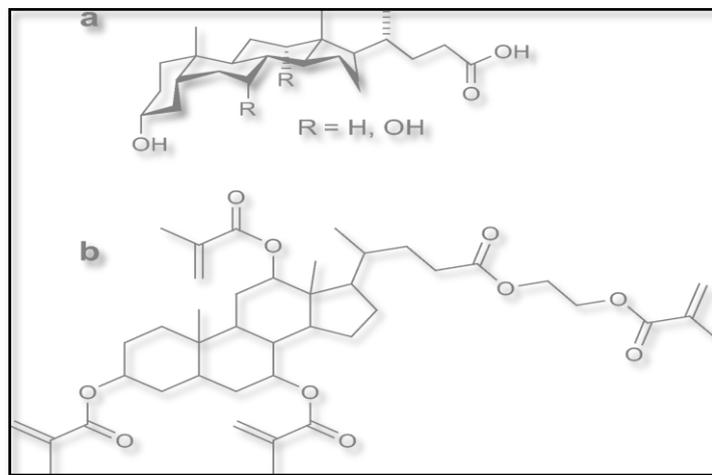


Figure 17. Structure a) acides biliaires survenant naturellement et b) dérivé d'acide cholique portant 4 groupes méthacrylates pour l'utilisation dans la résine dentaire (Lavigueur et al., 2012)

4.3- Amélioration des propriétés mécaniques, chimiques et physiques

4.3.1- Augmentation de la résistance à l'usure et à la dégradation

Le composite se dégrade suite à des phénomènes hydrolytiques vus précédemment. L'utilisation de monomères hydrophobes, moins hydrosolubles pourrait être une solution (Mousavinasab, 2011).

4.3.2- Obtention de propriétés antibactérienne, anticariogène et antiplaque

La pose d'un composite est corrélée avec une augmentation de la quantité bactérienne (Tokay et al., 2015). De plus, les bactéries ont une activité enzymatique permettant une dégradation des monomères présents (Bourbia et al., 2013). Une diminution de la charge bactérienne pourrait avoir un effet sur la libération de monomères et donc la longévité du matériau (Delaviz et al., 2014).

Les propriétés anti bactérienne, anticariogène et anti plaque pourraient être obtenues grâce à l'utilisation de la nanotechnologie en dentisterie (Khurshid et al., 2015 ; Padovani et al., 2015). La nanotechnologie étant le domaine qui s'intéresse aux manipulations des structures à l'échelle atomique et moléculaire (les tailles des molécules étant comprises entre 1 nm et 100 nm). L'incorporation de nanoparticules d'argent (activité antiplaque), d'oxyde de zinc (activité antibactérienne), de titane (activité antibactérienne), de cuivre ou de chitosane (agent antibactérien potentiel) dans les résines composites serait une solution à développer (Padovani et al., 2015). De même, l'utilisation de polymères avec des agents antimicrobiens solubles tels que la chlorexidine et les fluorures ou immobilisés tels que les monomères diméthacrylates d'ammonium quaternaire comme le MDPB (Bromure de methacryloyldodecylpyridinium) sont des approches à considérer (Berthault et al., 2008 ; Delaviz et al., 2014 ; Thomé et al., 2015).

Nanoparticules	Méthode d'utilisation	Applications	Détails
Ag (Argent)	Conjugué avec phosphate de calcium (hydroxyapatite)	Adhésif	Taille des particules d'hydroxyapatite < 150 nm Taille des particules Ag < 50 nm
Ag	Conjugué avec polyvinylpyrrolidone, acide polyacrylique, glycérol, antiseptique cetrimide, alginate de sodium et fir balsam	Adhésif	Taille des particules d'Ag comprise entre 1 et 5 nm
Ag	Inclusion de nanoparticules d'Ag et de nanoparticules de phosphate de calcium amorphes	Résine composite+ adhésif	Taille des particules d'Ag ~ 3 nm Taille des particules de phosphate de calcium ~ 100 nm Réduction de la viabilité et de l'activité métabolique des biofilms
ZnO (oxyde de zinc)	Incorporé dans les résines dentaires	Résine composite + adhésif	Effet antibactérien > à celui avec particules d'Ag sur S.mutans et Lactobacilles Taille des particules ~ 50 nm
TiO ₂ (dioxyde de titane)	Avec une pâte de composite d'orthodontie photopolymérisable	Résine composite + adhésif	Réduction déminéralisation amélaire Apport de propriétés antibactériennes
Cu ₂ O (oxyde cuivreux) ou CuO (oxyde cuivrique)	Les effets antimicrobiens de ces composants ont été comparés à ceux de l'Ag, ZnO, TiO ₂ , WO ₃ (oxyde de tungstène) ainsi que les composites Ag+CuO et Ag+ZnO	Résine composite + adhésif	Activité antimicrobienne dans ordre décroissant : Ag > Ag+CuO > Cu ₂ O > CuO > Ag+ZnO > ZnO > TiO ₂ > WO ₃
Chitosan	Conjugué à des particules d'argent	Résine composite + adhésif	Taille des nanoparticules d'Ag ~ 5 nm de diamètre Activité antibactérienne élevée sur S.mutans
QAC (composant d'ammonium quaternaire)	Conjugué à des organosilanes, nanoparticules de silice et silicates d'époxy	Résine composite + adhésif	Activité antibactérienne sur S.mutans, Actinomyces naeslundii, Candida albicans et E.faecalis
QAC		Résine composite	Activité antiplaque <i>in vivo</i> bactéries salivaires

Tableau 4. Effets des nanoparticules (Padovani et al., 2011)

Les recherches sur les résines composites sont multiples et concernent surtout les modifications des monomères pour de meilleures propriétés physiques et mécaniques, une meilleure biocompatibilité et une réduction de la contraction de polymérisation.

Nous avons choisi de développer la libération des monomères par les résines composites car les résines composites occupent un plus grand volume dans la cavité buccale et sont en contact de plusieurs tissus buccaux lors de leur mise en place. Les systèmes d'adhésifs dentaires sont soumis au même problème sur la libération des substances qu'ils contiennent mais ils restent restreints aux tissus pulpaire et dentinaires de la dent. Cependant, il serait intéressant de connaître les quantités des monomères relargués par les systèmes adhésifs voire même des monomères relargués par le duo résine composite/système adhésif. L'étude des autres substances libérées telles que les agents de polymérisations (CQ, Lucirine TPO ...), les additifs, les inhibiteurs de prise, etc. par les résines composites et les systèmes adhésifs est aussi à envisager.

Des monomères et de nombreuses autres substances chimiques sont libérés dans la cavité buccale suite à la mise en place des résines composites pour restaurer les dents. Ces monomères sont libérés par les composites au cours du temps mais les quantités diminuent. De nombreux moyens sont à notre disposition pour tenter de réduire voire supprimer la libération de ces différentes substances à court terme et long terme.

Par le choix des résines composites à notre disposition pour restaurer les dents en technique directe. Pour exposer le patient à un faible relargage des monomères, l'utilisation de matériaux sans HEMA ou TEGDMA est à envisager. L'HEMA et le TEGDMA, de part leur faible poids moléculaires et leur solubilité, sont les plus au contact des différents tissus de la cavité buccale. Les ORMOCERS ou les Silorane sont les matériaux qui peuvent être utilisés. Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques et physico chimiques comparables aux composites conventionnels. Ils relarguent moins de composés toxiques en bouche. A cela s'ajoute, l'utilisation de matériau sans Bis-DMA car celui-ci est susceptible d'être dégradé en BPA (Fleisch et al., 2010 ; Schmalz et al., 1999).

Par le respect des protocoles de polymérisation, une connaissance de la lampe utilisée et une maintenance régulière du matériel pour une performance optimale de la lampe à photopolymériser. L'utilisation d'une source lumineuse avec les bonnes intensités, puissance et longueur d'onde sont des points à ne pas négliger. Il est important d'adapter la longueur d'onde de la source lumineuse à la longueur d'onde d'absorption du photoinitiateur contenu dans la résine composite pour une meilleure polymérisation.

Par des précautions lors de notre pratique quotidienne. Le port des gants fait office de barrière entre les monomères allergènes et la peau. La pose d'un champ opératoire isole la

dent du sang et de la salive et protège le patient contre l'ingestion de produit et de débris. Le port du masque empêche l'inhalation de composés volatils. La réalisation de la finition et du polissage du composite élimine les monomères résiduels qui n'ont pas réagi. De même, un rinçage après la mise en place d'une obturation en résine composite diminue la présence des monomères résiduels (Sasaki et al., 2005).

Par des conseils sur les habitudes alimentaires et l'hygiène bucco dentaire du patient. Un pH acide peut être à l'origine d'une érosion de surface du composite ce qui provoque un ramollissement de la surface du composite et donc un relargage des monomères (Lambrechts et al., 2006 ; Takahashi et al., 2013 ; Yu et al., 2009).

La libération due à la dégradation chimique et l'érosion au cours du temps est beaucoup plus complexe à déterminer. Il reste encore des zones d'ombre sur les mécanismes d'action des enzymes salivaires et bactériennes. Il est difficile de reproduire la complexité de l'environnement buccal dans sa globalité. Les tests pour tenter de reproduire la dégradation dans la cavité buccale tentent de se rapprocher le plus possible de cette complexité.

Les quantités de monomères libérés au cours du temps diffèrent en fonction des études in vivo et des études in vitro. Les résines composites sont considérées comme une source chronique de monomères. Les résines composites libèrent des monomères sur plusieurs jours même à des quantités peu élevées dans les études in vitro (Manojlovic et al., 2011 ; Polydorou et al., 2009) alors que pour les études in vivo la libération est complète dans les 24 heures suivant la pose de la résine composite (Kang et al., 2011 ; Kingman et al., 2012 ; Michelsen et al., 2012). Cette différence pourrait s'expliquer par la diversité des protocoles des études in vitro et in vivo et la prise en compte de la pharmacocinétique des monomères dans l'organisme. Les protocoles dans la littérature sont très diverses dans la quantification et l'identification des monomères relargués par les composites. Ils diffèrent par les unités de mesure, les techniques d'identification, la nature et le volume des solvants, les composites utilisés, la réalisation et la taille des échantillons, la durée d'incubation, les tests utilisés pour les études in vitro. Pour les études in vivo, les différences se font sur la taille de la population étudiée, la durée des prélèvements, les techniques d'identification, le prélèvement salivaire et son traitement, les surfaces de placement des résines composites, des composites utilisés. Il devient important de déterminer un protocole unique, standardisé, reproductible (Van Landuyt et al., 2011) afin de pouvoir faire de réelles comparaisons.

Les recherches tentent de réduire la libération des monomères en améliorant les inconvénients des résines composites (contraction de polymérisation, biocompatibilité). Elles ne doivent pas concerner seulement l'amélioration de résines composites plus biocompatibles (sans BPA, TEGDMA, HEMA) mais aussi les systèmes adhésifs. Puisque les composites pour adhérer aux tissus dentaires nécessitent l'utilisation de systèmes adhésifs qui contiennent les mêmes monomères. Nous avons pour exemple le Filtek Silorane qui ne contient pas de monomères potentiellement toxiques tels que le TEGDMA, l'HEMA mais dont le système adhésif contient ces mêmes monomères. L'arrivée de la nanotechnologie pourrait apporter une avancée plus rapide dans les recherches de composite plus biocompatibles, plus intelligents.

Lors des processus de dégradation mécanique, une modification de la surface des résines composites peut être observée. Nous avons mené une étude sur le vieillissement artificiel par immersion et par thermocyclage de 2 composites afin d'observer ce changement.

Chapitre 5 : Étude expérimentale

5.1- Objectif

Dans un premier temps, le but de l'étude était d'identifier et quantifier in vitro dans le temps les différents monomères contenus dans différents matériaux dentaires à base résine utilisés en odontologie restauratrice en technique directe. L'analyse aurait été faite en deux temps. Au premier temps, nous aurions évalué les monomères libérés par les matériaux dentaires n'ayant pas subi un vieillissement par thermocyclage. Ensuite, nous aurions exercé un vieillissement par thermocyclage sur ces mêmes matériaux et analysé les monomères libérés par ce vieillissement. Enfin, nous aurions fait une comparaison entre les résultats obtenus avant et après thermocyclage.

Les échantillons de composites se sont légèrement décomposés dans les différentes solutions utilisées (salive artificielle et solution 75 % d'éthanol/eau). En effet, nous avons observé que les solutions étaient devenues troubles ce qui a provoqué une obstruction de la vanne d'injection de l'HPLC. Cette obstruction a engendré une surpression au niveau de l'HPLC qui l'a rendu inutilisable. Il a été alors décidé de changer l'orientation des expériences afin de comprendre les raisons de cette décomposition des matériaux.

Le but de la deuxième expérience était donc d'observer au microscope électronique à balayage l'état de surface des échantillons des 2 composites lors d'un vieillissement artificiel par immersion dans les solutions (salive artificielle et solution 75 % éthanol/eau) pendant 4 mois puis par un thermocyclage. Nous supposons qu'une perte de substance avait eu lieu.

5.2- Matériels et méthodes

5.2.1- Préparation des échantillons

Les matériaux utilisés dans cette expérience étaient les composites TetricEvoCeram (TEC) d'Ivoclar Vivadent sous forme de capsules et Admira Fusion (Adm) de VOCO sous forme de seringue (teinte A3).

TetricEvoCeram (Ivoclar Vivadent)	Numéro CAS	Pourcentage (en poids)
UDMA	72869-86-4	3-<10 %
Bis-GMA	1565-94-2	3-<10 %
Bis-EMA	41637-38-1	3-<10 %
trifluorure d'ytterbium (F ₃ Yb)	13760-80-0	3-<10 %
Admira Fusion (VOCO)	Numéro CAS	Pourcentage
Acide silicique organique modifiée		10-25 %

Tableau 5. Formule des composites d'après les fiches de données de sécurité des fabricants

Les échantillons ont été préparés à partir de moules issus de joint en silicone recouvert d'un strip transparent afin d'éviter et de protéger les disques obtenus de l'apparition d'une couche inhibitrice d'oxygène. Le tout a été pressé par une plaque de verre pour obtenir une surface plane et chasser les excédents de composite. Les disques avaient un diamètre de 4 mm de diamètre et 2,5 mm d'épaisseur et au nombre de 14 pour chaque matériau soit au total 28 disques. Les échantillons ont été photopolymérisés dans les conditions les plus proches de la situation clinique pendant 20 secondes à l'aide de la LED Demi-Ultra de Kerr de longueur d'onde comprise entre 450-470 nm et d'une puissance de sortie de 1100 mW.cm⁻² selon les données du fabricant.



**Figure 18. A gauche : moule vide ; au centre : moule rempli ;
À droite : échantillon de composite et moule décomposé**

Après polymérisation, les disques de composite d'Admira et de Tetric EvoCeram obtenus ont été démoulés. Pour chacun des composites, ils ont été répartis en :

- 5 disques de TEC pour la salive artificielle (TEC SA)
- 5 disques d'Adm pour la salive artificielle (Adm SA)
- 5 disques de TEC pour la solution 75 % éthanol/eau (TEC ETH)
- 5 disques d'Adm pour la solution 75 % éthanol/eau (Adm ETH)
- 4 disques de TEC de contrôle, non immergés (TEC CO)
- 4 disques d'Adm de contrôle, non immergés (Adm CO)



Figure 19. A gauche : 5 échantillons d'Admira ; à droite : 5 échantillons de TetricEvoCeram

5.2.2- Vieillissement artificiel par immersion

Les échantillons ont été nettoyés avec une solution d'éthanol pure. Après le nettoyage, ils ont été placés dans des flacons contenant de l'éthanol pur et ont subi un passage aux ultrasons durant une dizaine de minutes. Pour finir, les échantillons de composites ont été placés dans des flacons en verre contenant 2 mL de salive artificielle ou 2 mL de solution 75 % d'éthanol/eau et stockés à 37°C dans une étuve.

Composés	Concentration massique
KCl (Chlorure de potassium)	0,4 g/L
NaCl (Chlorure de sodium)	0,4 g/L
CaCl ₂ *2H ₂ O (Chlorure de calcium dihydraté)	0,906 g/L
NaH ₂ PO ₄ (Phosphate monosodique)	0,690 g/L
Na ₂ S*9H ₂ O (Sulfure de sodium nonahydraté)	0,0005 g/L
CH ₄ N ₂ O (Urée)	1 g/L

Tableau 6. Formule de la salive artificielle

5.2.3- Vieillissement artificiel par thermocyclage

Le thermocyclage est le fait de faire un bain-marie à sec programmé sur les matériaux. Il a ainsi deux effets sur les échantillons (Tokay et al., 2015) :

- Les bains chauds accélèrent l'hydrolyse des composants et permettent la dissolution des monomères non polymérisés et substances présents dans les échantillons
- Les cycles thermiques simulent les effets secondaires de la dilatation et de la contraction sur les matériaux. 10 cycles thermiques équivaldraient à une journée dans le milieu intra oral.

Nous avons sélectionné aléatoirement 3 échantillons (TEC SA, TEC ETH, Adm SA et Adm ETH) et 1 échantillon (TEC CO et Adm CO) pour réaliser un vieillissement par thermocyclage. Les

échantillons ont été placés dans des tubes numérotés de 1 à 6 et perforés pour les reconnaître et subir le thermocyclage :

- tube 1 : 3 échantillons de TEC SA
- tube 2 : 3 échantillons de TEC ETH
- tube 3 : 3 échantillons d'Adm SA
- tube 4 : 3 échantillons d'Adm ETH
- tube 5 : 1 échantillon TEC CO
- tube 6 : 1 échantillon Adm CO

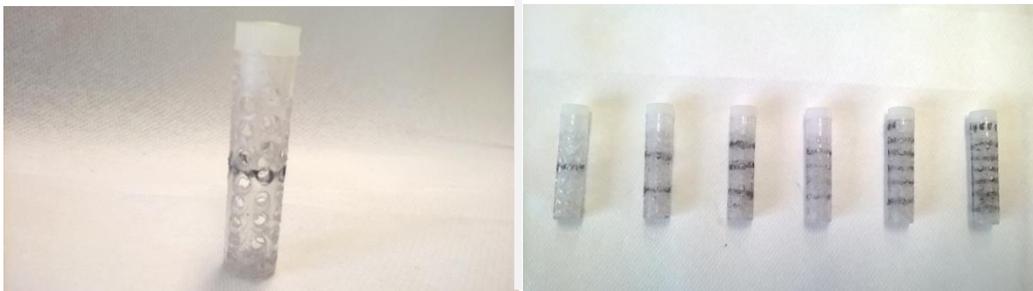


Figure 20. A gauche : 1 tube numéroté et perforé ; à droite : les 6 tubes numérotés et perforés

Les tubes contenant les échantillons ont été placés dans un thermocycleur (Bioblock scientific) réglé à :

- 1000 cycles,
- une température de 5°C pour le bain froid,
- une température de 55°C pour le bain chaud,
- un temps d'immersion des échantillons dans les bains de 10 à 30 secondes.



Figure 21. Thermocycleur

5.2.4- Analyse par Microscopie à Balayage Electronique (MEB)

5.2.4.1- Avant thermocyclage

Les échantillons sont restés immergés dans les solutions (salive artificielle et 75 % éthanol/eau) pendant 4 mois et stockés dans une étuve à 37°C. Un échantillon de chaque groupe (TEC SA, Adm SA, TEC ETH, Adm ETH, TEC CO et Adm CO) a été choisi aléatoirement pour l'observation au MEB. Les échantillons sélectionnés ont été rincés à l'eau déminéralisée, séchés, positionnés sur un support enduit de graphite colloïdal (Pelco® ; TED PELLA, inc ; Lot 1529203), métallisés à l'or (sputter coater SC500) durant 5 minutes et analysés par MEB (JEOL JSM-6400). Le voltage du MEB était de 15 000V. Les images ont été obtenues avec des grossissements de x50 et x1000.



Figure 22. A gauche : avant métallisation ; à droite : après métallisation

5.2.4.2- Après thermocyclage

A la fin du thermocyclage, un échantillon de chaque groupe (TEC SA, Adm SA, TEC ETH, Adm ETH, TEC CO et Adm CO) a été choisi aléatoirement pour l'observation au MEB. Les échantillons sélectionnés ont été rincés, séchés, positionnés sur un support enduit de graphite colloïdal (Pelco®), métallisés à l'or durant 5 minutes et analysés par MEB. Le voltage du MEB était de 15 000 V. Les images ont été obtenues avec des grossissements de x50 et x1000.

Une pesée des échantillons a été faite avant et après thermocyclage.

Echantillons	Avant thermocyclage	Après thermocyclage
TEC salive	0,2756 g	0,2757 g
TEC 75 % éthanol /eau	0,2596 g	0,2607 g
Adm salive	0,2798 g	0,2796 g
Adm 75 % éthanol/eau	0,2795 g	0,2782 g
TEC contrôle	0,0927 g	0,0937 g
Adm contrôle	0,0938 g	0,0929 g

Tableau 7. Poids des échantillons avant et après thermocyclage en gramme (g)

5.3- Résultats

5.3.1- Avant thermocyclage

Pour l'ensemble des échantillons, nous avons observé une altération de la surface des résines composites. L'altération de la surface a été plus importante avec les échantillons immergés dans l'éthanol que dans la salive.

Au grossissement x50 (Fig.23), les échantillons d'Adm présentaient une surface plus lisse que les échantillons de TEC que ce soit dans l'éthanol ou la salive. L'échantillon Adm dans l'éthanol a présenté des fissures plus importantes sur sa surface que l'échantillon TEC dans l'éthanol. Les cratères étaient plus nombreux pour les échantillons de TEC que pour les échantillons d'Adm.

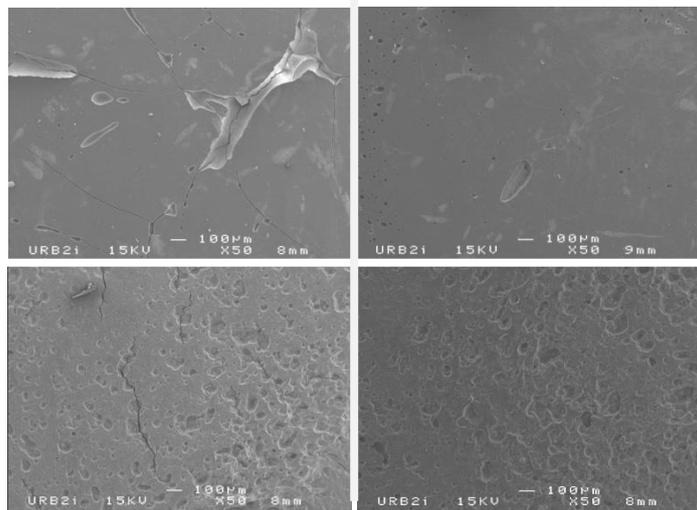


Figure 23. Images MEB avant thermocyclage, grossissement x50 : (en haut à gauche) Adm dans éthanol ; (en haut à droite) Adm dans salive ; (en bas à gauche) TEC dans éthanol ; (en bas à droite) TEC dans salive

Au grossissement x1000 (Fig.24), l'ensemble des échantillons d'Adm avaient une surface plus lisse que les échantillons de TEC. Il a été observé une exposition de la matière à la surface de l'échantillon TEC dans l'éthanol plus importante que dans l'échantillon TEC dans la salive.

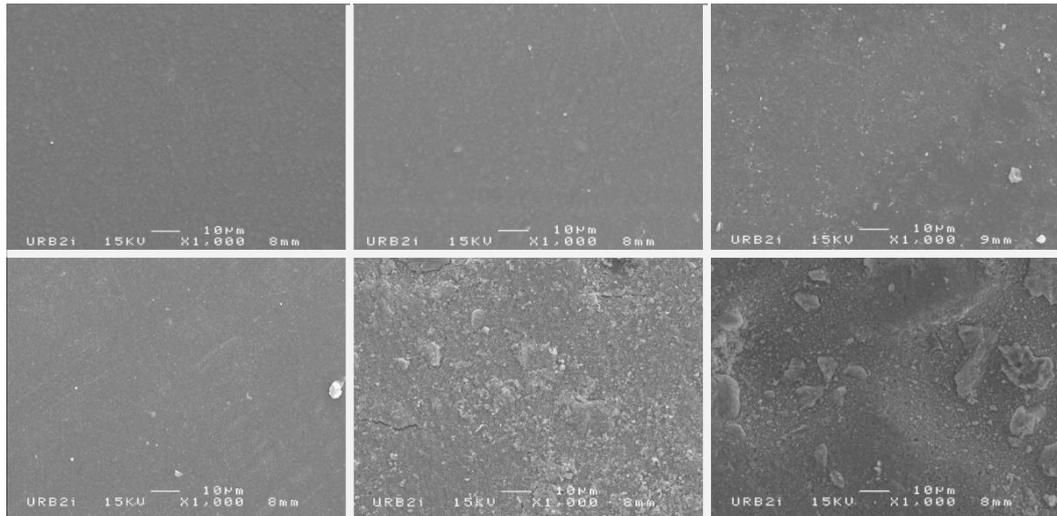


Figure 24. Images MEB avant thermocyclage, grossissement x1000: (en haut à gauche) Adm contrôle; (en haut au centre) Adm dans éthanol ; (en haut à droite) Adm dans salive ; (en bas à gauche) TEC contrôle ; (en bas au centre) TEC dans éthanol ; (en bas à droite) TEC dans salive

5.3.2- Après thermocyclage

Pour l'ensemble des échantillons d'Adm, il a été observé une perte de poids minime alors que l'ensemble des échantillons de TEC ont présenté un gain de poids minime.

Pour l'ensemble des échantillons, il a été observé un changement de la surface des résines composites.

Au grossissement x50 (Fig. 25), il a été observé que les échantillons immergés dans l'éthanol présentaient de nombreuses fissures auxquelles s'ajoutaient des petits cratères dispersés alors que les autres échantillons présentaient surtout de nombreux cratères. Les cratères de petits diamètres étaient beaucoup plus nombreux pour les échantillons immergés dans la salive que pour les échantillons de contrôle. La surface des échantillons Adm étaient moins rugueuse que celles des échantillons de TEC.

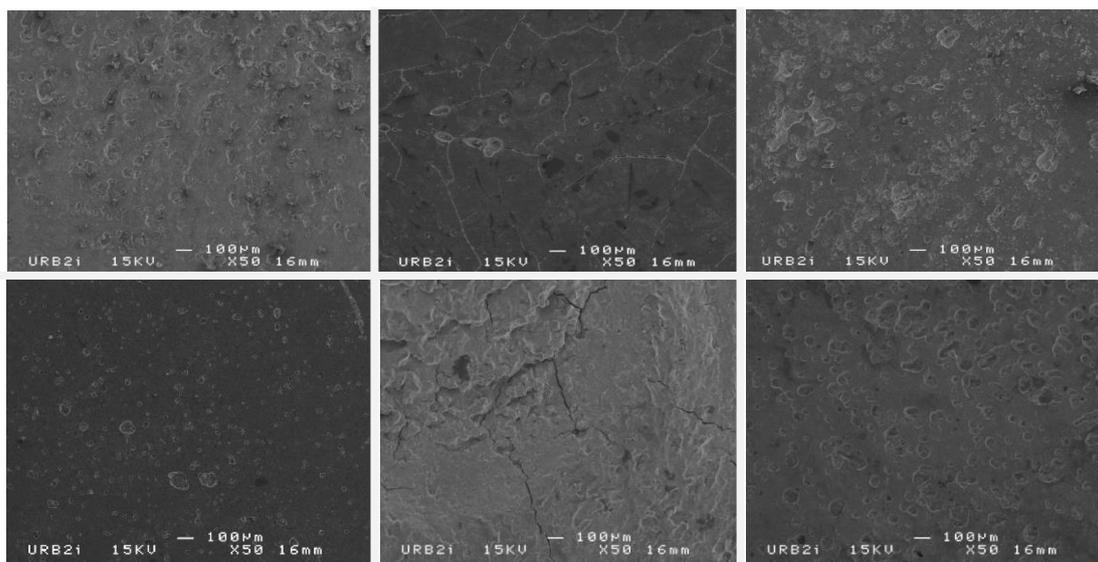


Figure 25. Images MEB après thermocyclage, grossissement x50 : (en haut à gauche) Adm contrôle; (en haut au centre) Adm dans éthanol ; (en haut à droite) Adm dans salive ; (en bas à gauche) TEC contrôle ; (en bas au centre) TEC dans éthanol ; (en bas à droite) TEC dans salive

Au grossissement x1000 (Fig. 26), il a été observé que l'atteinte de la surface des composites a été plus importante pour les échantillons immergés dans l'éthanol que les autres échantillons. Il a été observé que l'atteinte de la surface des échantillons Adm était moindre par rapport à celle des échantillons de TEC.

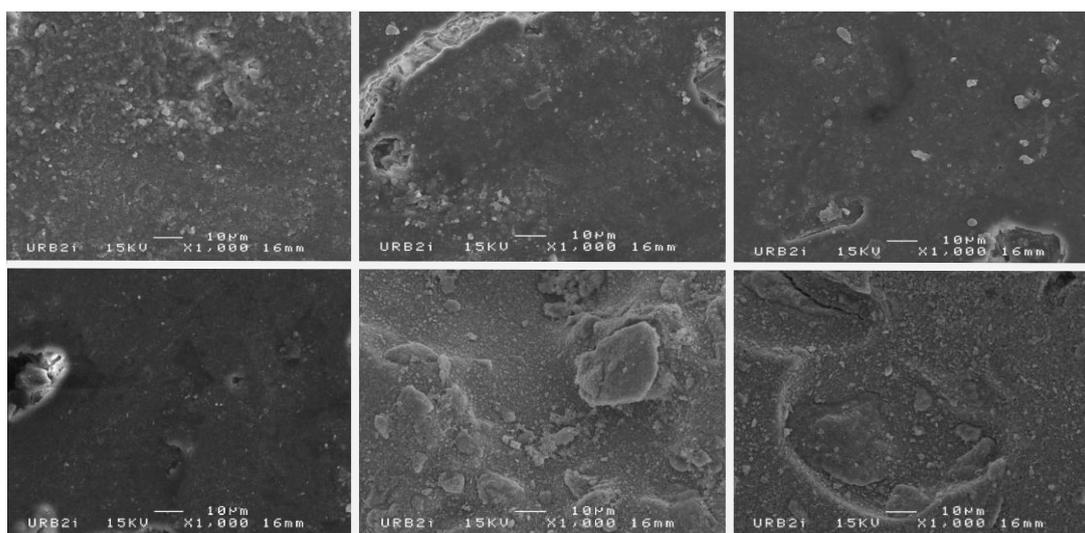


Figure 26. Images MEB après thermocyclage, grossissement x1000 : (en haut à gauche) Adm contrôle; (en haut au centre) Adm dans éthanol ; (en haut à droite) Adm dans salive ; (en bas à gauche) TEC contrôle ; (en bas au centre) TEC dans éthanol ; (en bas à droite) TEC dans salive

5.4- Discussion

Nous voulions dans un premier temps évaluer les monomères libérés par 2 composites en utilisant la technique d'identification HPLC. Cependant, les échantillons immergés dans les différentes solutions (salive artificielle et 75 % éthanol/eau) se sont désagrégés et ont troublé les solutions. Lors du passage des solutions pour une analyse HPLC, il y a eu une obstruction provoquant une surpression de la machine la rendant inutilisable. Nous n'avons pas pu obtenir de données à partir de l'HPLC. Nous avons cherché à comprendre les raisons de ce désagrégement en laissant les échantillons immergés dans les solutions durant 4 mois puis en les analysants par MEB. Nous supposons que les résines composites perdaient des substances par vieillissement artificiel (immersion dans différentes solutions et thermocyclage).

5.4.1- Méthode

Nous avons voulu observer la perte de substance en nous basant sur l'état de la surface des 2 résines composites par MEB.

Nous avons utilisé un petit nombre d'échantillon (5 par flacons), des petites dimensions d'échantillons (4mm de diamètre et 2,5mm d'épaisseur), une teinte claire (A3) pour une polymérisation optimale et une petite quantité de solvant (2mL) pour une imprégnation maximale. Ce que l'on retrouve dans différentes études in vitro où une immersion dans différentes solutions est réalisée (Alshali et al., 2015 ; Botsali et al., 2011 ; Polydorou et al., 2009 ; Tabatabaee et al., 2009, Tokay et al., 2015).

Lors de la préparation des échantillons de composite, nous avons voulu être le plus proche de la situation clinique. Cependant, une étape n'a pas été effectuée : le polissage. Nous avons estimé que l'utilisation du strip transparent pressé par une plaque de verre rendait la surface aussi lisse que le polissage.

L'utilisation du vieillissement artificiel par immersion dans différentes solutions est souvent utilisée pour simuler les conditions d'humidité de la cavité orale (Sideridou et al., 2007 ; Tabatabaee et al., 2013). Il est cependant difficile de reproduire exactement l'environnement buccal. Nous avons utilisé la salive artificielle pour nous rapprocher de la salive humaine. Ainsi que la solution d'éthanol 75 % éthanol/ eau car elle est considérée comme un bon solvant (Tabatabaee et al., 2009). De plus, elle est un bon simulateur des effets de certaines

boissons, de légumes, fruits et sirop. (Sideridou et al., 2007). Nous nous sommes éloignés des conditions buccales où la salive se renouvelle continuellement. Nous n'avons pas renouvelé la salive artificielle durant toute la période d'immersion. Il est possible que la salive artificielle n'ait pas pu jouer son rôle correctement.

Lors du thermocyclage, les échantillons étaient ensemble lors des passages dans les bains. Il est possible d'avoir eu des usures ou des pertes de substance du au choc entre les échantillons. Ces usures ou pertes peuvent être confondues avec les usures suite à l'immersion dans les différentes solutions ou le thermocyclage lors de l'analyse au MEB.

Nous avons réalisé une combinaison de vieillissement artificiel des composites : immersion dans des solutions durant 4 mois et thermocyclage. Cette combinaison a été peu étudiée. Tokay et al., (2015) ont réalisé cette combinaison dans une étude sur une période plus courte (24 heures) avec analyse par HPLC. En revanche, Tabatabaei et al., (2013) ont réalisé l'immersion et le thermocyclage séparément sur plusieurs périodes, la plus longue était de 3 mois, et une analyse HPLC. Nous avons utilisé le MEB pour observer s'il y avait eu modification de la surface des composites et donc perte de substance. Nous ne cherchions pas à identifier quels monomères étaient libérés comme les études citées précédemment.

Le choix aléatoire des échantillons lors de l'analyse au MEB peut constituer un biais.

5.4.2- Résultats

Les résines composites libèrent des monomères selon différents processus. L'un de ces processus est la dégradation au cours du temps qui peut être chimique, mécanique ou une combinaison des 2. Cette dégradation dépend de facteurs matériels (caractéristique, contenu et distribution des charges ; degré de conversion ; nature de la matrice ; force de la liaison matrice/charge) et de facteurs oraux (produits chimiques des boissons, des aliments, des microorganismes et de la salive) [Lambrechts et al., 2006 ; Trauth et al., 2012 ; Turssi et al., 2002 ; Zhou et al., 2008]. Suite à cette dégradation, les résines composites subissent de nombreuses modifications au niveau de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Nous avons pu observer au MEB les modifications de la surface subies par les 2 résines composites (Admira fusion et Tetric EvoCeram) lors d'un vieillissement artificiel : immersion dans différentes solutions durant 4 mois puis thermocyclage.

L'ensemble des échantillons ont présenté des irrégularités de surface plus ou moins importantes. Cette irrégularité de surface a été aussi observée pour les composites de type Ormocer (Admira) et microhybride nanochargé (Tetric EvoCeram) en cas de dégradation mécanique (usure abrasive) [de Oliveira et al., 2012 ; Takahashi et al., 2013]. De plus, malgré les irrégularités de surface, nous avons observé que les échantillons de composite d'Adm restaient plus lisses que ceux de TEC. Ce qui a été remarqué dans d'autres études que les composites de type Ormocer comme l'Admira présente des surfaces plus lisses comparés aux autres composites en cas de dégradation mécanique (de Oliveira et al., 2012 ; Takahashi et al., 2013 ; Trauth et al., 2012).

Un ramollissement de la matrice et une libération des charges peut survenir lors d'une exposition à certains liquides chimiques ou alimentaires (Lambrechts et al., 2006). Nous avons ainsi pu remarquer au grossissement x1000 au MEB une exposition de la matière des résines composites pour les 2 traitements qu'elles ont subis. L'atteinte de la matrice et des charges a été plus importante pour les échantillons immergés dans l'éthanol et ayant subi un thermocyclage. Ce qui pourrait être expliqué par l'acidité de l'éthanol qui cause une dissolution et une érosion de la surface des composites.

Nous avons pu remarquer une prise de poids minime des échantillons TEC et une perte minime de poids pour les échantillons d'Adm. Le gain de poids pourrait s'expliquer par l'absorption d'eau par la résine qui occupe les trous laissée par les monomères éluées et l'espace entre les chaînes de polymères (Sideridou et al., 2007). La perte pourrait s'expliquer par la nature hydrophobe et la structure polycondensée des chaînes dans l'Ormocer qui ne laisse de place à la présence d'espace.

Le MEB ne nous a fourni qu'une image « noir et blanc » limitant la vision et l'interprétation des différentes parties observées. Un complément d'information par une autre méthode pour identifier la perte de substance aurait été intéressant.

5.4.3- Application clinique

L'utilisation des Ormocer devrait être envisagée. Ces composites sont des matériaux stables dans les milieux aqueux. De plus, ils présentent des propriétés mécaniques et physicochimiques comparables aux composites conventionnels à base résines méthacrylates.

5.5- Conclusion

Nous avons pu observer au MEB un changement de la surface de 2 composites (microhybride nanochargé et Ormocer) lorsqu'ils sont immergés durant une longue période (4 mois) dans 2 solutions (salive artificielle et solution 75 % éthanol/eau) puis en combinaison avec un thermocyclage réglé à 1000 cycles. Nous avons pensé que les solutions ont été troublées par la perte, dissolution des charges ou de substances non précisées par les fabricants dans leurs fiches de données de sécurité. Une analyse avec une des techniques d'identification et de quantification pourrait être envisagée pour déterminer quelles molécules ont lessivées.

Le traitement immersion combinée au thermocyclage a engendré des modifications plus importantes que le traitement immersion seul.

La solution 75 % éthanol/eau a provoqué des changements plus importants à la surface des composites que la salive artificielle.

L'Ormocer (Adm) a eu un changement de surface moindre par rapport au composite microhybride nanochargé (TEC) malgré une importante fissure observée au MEB au grossissement x50 pour le traitement immersion dans l'éthanol.

Conclusion

Les résines composites sont devenues une alternative suffisante à l'amalgame pour restaurer les dents traumatisées ou cariées. Leurs monomères sont libérés sur le court terme lors d'une polymérisation inadéquate et sur le long terme par des procédés de dégradation mécanique et chimique. Ils peuvent avoir de multiples effets nocifs dans la cavité buccale. Les monomères peuvent être identifiés et quantifiés par des techniques performantes. Les recherches en cours développent des matrices résineuses pour améliorer les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des résines composites pour les rendre plus biocompatibles.

La libération des monomères par les résines composites est très étudiée. De nombreux protocoles sont utilisés et il devient important de standardiser, harmoniser ces protocoles de recherche des monomères dans les composites.

Au vu des quantités élues de monomères mesurées, on ne peut affirmer qu'il existe un risque pour la santé en dehors de cas spécifiques de réactions allergiques.

Les patients sont de plus en plus concernés par les soins qui leur sont prodigués et s'intéressent à la nocivité des matériaux introduits dans leur bouche. Nous nous devons d'être vigilant dans le choix de nos matériaux de restauration composites et connaître leur composition. Le mieux étant de privilégier les matériaux de restauration ne contenant ni TEGDMA, ni HEMA, ni Bis-DMA pour éviter l'exposition des patients aux monomères résiduels. Le respect des protocoles d'utilisation des matériaux d'obturation, le respect des protocoles de la source lumineuse, les précautions à prendre auprès du personnel de santé, auprès des patients et des conseils alimentaires aux patients lors de l'utilisation de ces matériaux sont des attitudes à adopter afin de limiter la libération des monomères.

Références bibliographiques

- Alshali R.Z., Salim N.A., Sung R., Satterthwaite J.D., Silikas N. Analysis of long-term monomer elution from bulk-fill and conventional resin-composites using high performance liquid chromatography. *Dent Mater.* 2015 Dec; 31(12): 1587-1598
- Arenholt-Bindslev D., Breinholt V., Preiss A., Schmalz G. Time-related Bisphenol-A content and estrogenic activity in saliva samples collected in relation to placement of fissure sealant. *Clin Oral Investig.* 1999 Sep ; 3(3): 120-125
- Attal J-P. Les ciments verres ionomères (CVI). Société Francophone de Biomatériaux Dentaires. 2009-2010, 21p.
- Ausiello P., Cassese A., Miele C., Beguinot F., Garcia-Godoy F., Di Jeso B., Ulianich L. Cytotoxicity of dental resin composites: an in vitro evaluation. *J Appl Toxicol.* 2013 Jun; 33(6): 451-457
- Bacchi A., Feitosa V.P., da Silva Fonseca A.S., Cavalcante L.M., Silikas N., Schneider L.F. Shrinkage, stress, and modulus of dimethacrylate, ormocer, and silorane composites. *J Conserv Dent.* 2015 Sep-Oct; 18(5): 384-388.
- 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): 3861-3899
- Bergenholtz G. Evidence for bacterial causation of adverse pulpal responses in resin-based dental restorations. *Crit Rev Oral Biol Med.* 2000; 11(4): 467-480
- Berger S.B., Palialol A.R., Cavalli V., Giannini M. Characterization of water sorption, solubility and filler particles of light-cured composite resins. *Braz Dent J.* 2009; 20(4):314-318.
- Berthault G.N., Durand A.L., Lasfargues J.J., Decup F. Les nouveaux composites: évaluation et intérêts cliniques pour les restaurations en techniques directes. *Rev Odont Stomat.* 2008, 37: 177-197
- Botsali M.S., Kuşgöz A., Altintas S.H., Ülker H.E., Tanriver M., Kiliç S., Başak F., Ülker M. Residual HEMA and TEGDMA release and cytotoxicity evaluation of resin-modified glass ionomer cement and compomers cured with different light sources. *ScientificWorldJournal.* 2014 Jan 28; 2014: 218295
- Bourbia M., Ma D., Cvitkovitch D.G., Santerre J.-P., Finer Y. Cariogenic bacteria degrade dental resin composites and adhesives. *J Dent Res.* 2013 Nov, 92(11): 989-994
- Cai K., Delaviz Y., Banh M., Guo Y., Santerre J.P. Biodegradation of composite resin with ester linkages: Identifying human salivary enzyme activity with a potential role in the esterolytic process. *Dent Mater.* 2014 Aug; 30(8): 848-860
- Carvalho A. A. , Moreira F.do C., Fonseca R.B., Soares C.J., Franco E.B., Souza J.B., Lopes L.G. Effect of light sources and curing mode techniques on sorption, solubility and biaxial flexural strength of a composite resin. *J Appl Oral Sci.* 2012 Mar-Apr; 20(2): 246-252
- Catelan A., Mainardi Mdo C., Soares G.P., de Lima A.F., Ambrosano G.M., Lima D.A., Marchi G.M., Aguiar F.H. Effect of light curing protocol on degree of conversion of composites. *Acta Odontol Scand.* 2014 Nov; 72(8): 898–902

Cekig-Nagas I., Egilmez F., Ergun G. The effect of irradiation distance on microhardness of resin composites cured with different light curing units. *Eur J Dent.* 2010 Oct; 4(4): 440-446

Chen M.-H. Update on dental nanocomposites. *J Dent Res.* 2010 Jun; 89(6): 549-560

Cramer N.B., Stansbury J.W., Bowman C.N. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *J Dent Res.* 2011 Apr; 90(4): 402-416

Delaviz Y., Finer Y., Santerre J.P. Biodegradation of resin composite and adhesives by oral bacteria and saliva: A rationale for new materials designs that consider the clinical environment and treatment challenges. *Dent Mater.* 2014 Jan; 30(1): 16-32

Denat F. Spectrométrie de masse [Internet]. 2010 [consulté le 25 mai 2016]. Disponible sur : http://licence3-chimie.u-bourgogne.fr/cours_supports/CM_Denat_2010_Masse.pdf

Durner J., Spahl W., Zaspel J., Schweikl H., Hickel R., Reichl F.X. Eluted substances from unpolymerized and polymerized dental restorative materials and their Nernst partition coefficient. *Dent Mater.* 2010 Jan; 26(1): 91-99

Ergun G., Egilmez F., Cekig-Nagas I. The cytotoxicity of resin composites cured with three light curing units at different curing distances. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal.* 2011 Mar 1; 16(2): e252-259

Fleisch A.F., Sheffield P.E., Chinn C., Edelstein B.L., Landrigan P.J. Bisphenol A and related compounds in dental materials. *Pediatrics.* 2010 Oct; 126(4): 760-768

Furche S., Hickel R., Reichl F.X., van Landuyt K., Shehata M., Durner J. Quantification of elutable substances from methacrylate based sealers and their cytotoxicity effect on with human gingival fibroblasts. *Dent Mater.* 2013 Jun; 29(6): 618-625

Gerdolle D.A., Mortier E., Droz D. Microleakage and polymerization shrinkage of various polymer restorative materials. *J Dent Child (Chic).* 2008 May-Aug; 75(2): 125-133

Geurtsen W. Biocompatibility of resin-modified filling materials. *Crit Rev Oral Biol Med.* 2000, 11(3): 335-355

Geurtsen W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *Eur J Oral Sci.* 1998 Apr; 106(2 Pt 2): 687-695

Goldberg M. In vitro and in vivo studies on the toxicity of dental resin components: a review. *Clin Oral Investig.* 2008 Mar; 12(1): 1-8

Goldberg M., Dimitrova-Nakov S., Schmalz G. BPA from dental resin material: where are we going with restorative and preventive dental biomaterials? *Clin Oral Invest.* 2014; 18(2): 347-349

Gritsch K., Souvannasot S., Schembri C., Farge P., Grosogeat B. Influence of light energy and power density on the microhardness of two nanohybrid composites. *Eur J Oral Sci.* 2008 Feb; 116(1): 77-82

Hadis M., Leprince J.G., Shortall A.C., Devaux J., Leloup G., Palin W.M. High irradiance curing and anomalies of exposure reciprocity law in resin-based materials. *J Dent.* 2011 Aug; 39(8): 549-557

Haenel T., Hausnerová B., Steinhaus J, Price R.B., Sullivan B., Moeginger B. Effect of the irradiance distribution from light curing units on the local micro-hardness of the surface of dental resins. *Dent Mater.* 2015 Feb; 31(2): 93-104

- Hagio M., Kawaguchi M., Motokawa W., Miyazaki K. Degradation of methacrylate monomers in human saliva. *Dent Mater J.* 2006 Jun; 25(2): 241-246
- Han D.-H., Kim M.-J., Jun E.-J., Kim J.-B. Salivary Bisphenol-A levels due to dental sealant/resin: a case control study in Korean children. *J Korean Med Sci.* 2012 Sep; 27(9): 1098-1104
- Han J.M., Zhang H., Choe H.S., Lin H., Zheng G., Hong G. Abrasive wear and surface roughness of contemporary dental composite resin. *Dent Mater J.* 2014; 33(6): 725-732
- Hsu W.Y., Wang V.S., Lai C.C., Tsai F.J. Simultaneous determination of components released from dental composite resins in human saliva by liquid chromatography/multiple stage ion trap mass spectrometry. *Electrophoresis.* 2012 Feb; 33(4): 719-725
- Ilie N., Hickel R. Resin composite restorative materials. *Aust Dent J.* 2011 Jun; 56 Suppl 1: 59-66
- Ilie N., Hickel R. Macro-, micro- and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites. *Dent Mater.* 2009 Jun; 25(6): 810-819
- Jaffer F., Finer Y., Santerre J.P. Interactions between resin monomers and commercial composite resins with human saliva derived esterases. *Biomaterials.* 2002 Apr; 23(7): 1707-1719
- Jyothi K.N., Annapurna S., Kumar A.S., Venugopal P., Jayashankara C. Clinical evaluation of giomer and resin-modified glass ionomer cement in class V noncarious cervical lesions: An in vivo study. *J Conserv Dent.* 2011 Oct-Dec; 14(4): 409-413
- Kang Y.G., Kim J.Y., Kim J., Won P.J., Nam J.H. Release of Bisphenol A from resin composite used to bond orthodontic lingual retainers. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 2011 Dec; 140(6): 779-789
- Khurshid Z., Zafar M., Qasim S., Shahab S., Naseem M., AbuReqaiba A. Advances in nanotechnology for restorative dentistry. *Materials.* 2015, 8(2): 717-731
- Kingman A., Hyman J., Masten S.A., Jayaram B., Smith C., Eichmiller F., Arnold M.C., Wong P.A., Schaefer J.M., Solanki S., Dunn W.J. Bisphenol A and other compounds in human saliva and urine associated with the placement of composite restorations. *J Am Dent Assoc.* 2012 Dec; 143(12): 1292-1302
- Kopperud H.M., Johnsen G.F., Lamolle S., Kleven I.S., Wellendorf H., Haugen H.J. Effect of short LED lamp exposure on wear resistance, residual monomer and degree of conversion for Filtek Z250 and Tetric EvoCeram composites. *Dent Mater.* 2013 Aug; 29(8), 824-834
- Kwon H.J., Oh Y.J., Jang J.H., Park J.E., Hwang K.S., Park Y.D. The effect of polymerization conditions on the amounts of unreacted monomer and Bisphenol A in dental composite resins. *Dent Mater J.* 2015; 34(3): 327-335
- Lambrechts P., Goovaerts K., Bharadwaji D., De Munck J., Bergmans L., Peumans M., Van Meerbeek B. Degradation of tooth structure and restorative materials : A review. *Wear.* 2006 Nov; 261(9): 980-986
- Lasfargues J.J., Bonte E., Goldberg M., Jonas P., Tassery H. Ciments verres ionomères et matériaux hybrides. *Encycl Med Chir. (Elsevier Masson SAS, Paris), Odontologie,* 23-065-K-10, 1998

- Lavigueur C., Zhu X.X. Recent advances in the development of dental composite resins. *RSC Adv.* 2012, 2, 59-63
- Lebrun R. La spectrométrie de masse : une technique d'étude structurale des protéines [Internet], Février 2013 [consulté le 25 mai 2016]. Disponible sur : http://sciences.univ-amu.fr/files/coursl2_20fevrier2013_r_lebrun.pdf
- Lee S.K., Kim T.W., Son S.A., Park J.K., Kim J.H., Kim H.I., Kwon Y.H. Influence of light-curing units on the polymerization of low-shrinkage composite resins. *Dent Mater J.* 2013; 32(5): 688–694
- Leprince J., Leloup G., Vreven J., Weiss P., Raskin A. Polymères et résines composites. *Encycl Med Chir.* (Elsevier Masson SAS, Paris), Odontologie, 23-065-E-10, 2010
- Lin B.A., Jaffer F., Duff M.D., Tang Y.W., Santerre J.-P. Identifying enzyme activities within human saliva which are relevant to dental resin composite biodegradation. *Biomaterials.* 2005 Jul; 26(20): 4259-4264
- Lohbauer U., Rahiotis C., Krämer N., Petschelt A., Eliades G. The effect of different light-curing units on fatigue behavior and degree of conversion of a resin composite. *Dent mater.* 2005 Jul; 21(7): 608-615
- Magniez F. La technique ELISA [Internet]. Avril 2008. [consulté le 22 avril 2017]. Disponible sur : www.technobio.fr/article-18589062.html
- Manabe A., Kaneko S., Numazawa S., Itoh K., Inoue M., Hisamitsu H., Sasa R., Yoshida T. Detection of Bisphenol-A in dental materials by gas chromatography-mass spectrometry. *Dent Mater J.* 2000 Mar; 19(1): 75-86
- Manojlovic D., Radisic M., Vasijevic T., Zivkovic S. Monomer elution from nanohybrid and Ormocer-based composites cured with different light sources. *Dent Mater.* 2011 Apr; 27(4): 371-378
- Michelsen V.B., Kopperud H.B., Lygre G.B., Björkman L., Jensen E., Kleven I.S., Svahn J., Lygre H. Detection and quantification of monomers in unstimulated whole saliva after treatment with resin-based composite fillings in vivo. *Eur J Oral Sci.* 2012 Feb; 120(1): 89-95
- Moharamzadeh K., Brook I.M., Scutt A.M., Thornhill M.H., Van Noort R. Mucotoxicity of dental composite resins on a tissue-engineered human oral mucosal model. *J Dent.* 2008 May; 36(5): 331-336
- Moharamzadeh K., Van Noort R., Brook I.M., Scutt A.M. HPLC analysis of components released from dental composites with different resin compositions using different extraction media. *J Mater Sci Mater Med.* 2007 Jan; 18(1): 133-137 (a)
- Moharamzadeh K., Van Noort R., Brook I.M., Scutt A.M. Cytotoxicity of resin monomers on human gingival fibroblasts and HaCaT keratinocytes. *Dent Mater.* 2007 Jan; 23(1): 40-44 (b)
- Mousavinasab S.M. Biocompatibility of composite resins. *Dent Res J (Isfahan).* 2011 Dec; 8(Suppl 1): S21-S29
- Mousavinasab S.M., Meyers I. Fluoride release and uptake by glass ionomer cements, compomers and giomers. *Res J Biol Sci.* 2009; 4(5): 609-616

Oliveira G.U., Mondelli R.F., Charantola Rodrigues M., Franco E.B., Ishikiriama S.K., Wang L. Impact of filler size and distribution on roughness and wear of composite resin after simulated toothbrushing. *J Appl Oral Sci.* 2012 Sep-Oct; 20(5): 510-516

Padovani G.C., Feitosa V.P., Sauro S., Tay F.R., Durán G., Paula A.J., Durán N. Advances in dental material through nanotechnology: facts, perspectives and toxicological aspects. *Trends Biotechnol.* 2015 Nov; 33(11): 621-636

Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci.* 1997 Apr; 105(2): 97-116

Polydorou O., König A., Hellwig E., Kümmerer K. Long-term release of monomers from modern dental-composite materials. *Eur J Oral Sci.* 2009 Feb; 117(1): 68-75

Porto I.C., de Aguiar F.H., Brandt W.C., Liporoni P.C. Mechanical and physical properties of silorane and methacrylate-based composites. *J Dent.* 2013 Aug; 41(8): 732-739

Pulgar R., Olea-Serrano M.F., Novillo-Fertrell A., Rivas A., Pazos P., Pedraza V., Navajas J.-M., Olea N. Determination of Bisphenol A and related aromatic compounds released from Bis-GMA-based composites and sealants by high performance liquid chromatography. *Environ Health Perspect.* 2000 Jan; 108(1): 21-27

Raskin A. Les résines composites. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires. 2009-2010, 37p.

Reichl F.X., Esters M., Simon S, Seiss M., Kehe K., Kleinsasser N., Folwaczny M., Glas J., Hickel R. Cell death effects of resin-based dental material compounds and mercurials in human gingival fibroblasts. *Arch toxicol.* 2006 Jun; 80(6): 370-377 (a)

Reichl F.X., Simon S., Esters M., Seiss M., Kehe K., Kleinsasser N., Hickel R. Cytotoxicity of dental composite (co)monomers and the amalgam component Hg(2+) in human gingival fibroblasts. *Arch toxicol.* 2006 Aug; 80(6): 465-472 (b)

Rencz A., Hickel R., Ilie N. Curing efficiency of modern LED units. *Clin Oral Investig.* 2012 Feb; 16(1): 173–179

Santerre J.P., Shajii L., Leung B.W. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Rev Oral Biol Med*, 2001; 12(2): 136-151

Santerre J.P., Shajii L., Tsang H. Biodegradation of commercial dental composites by cholesterol esterase. *J Dent Res.* 1999 Aug; 78(8): 1459-1468

Sasaki N., Okuda K., Kato T., Kakishima H., Okuma H., Abe K., Tachino H., Tuchida K., Kubono K. Salivary Bisphenol-A levels detected by ELISA after restoration with composite resin. *J mater Sci Mater Med.* 2005 Apr; 16(4): 297-300

SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks). Scientific opinion on the safety of dental amalgam and alternative dental restoration materials for patients and users, 6 may 2008

Schmalz G., Preiss A., Arenholt-Bindslev D. Bisphenol A content of resin monomers and related degradation products. *Clin Oral Investig.* 1999 Sep; 3(3): 114-119

- Schneider L.F.J., Cavalcante L.M., Silikas N., Watts D.C. Degradation resistance of silorane, experimentalOrmocer and dimethacrylate resin-based dental composites. *J Oral Sci.* 2011 Dec; 53(4): 413-419
- Schweickl H., Spagnuolo G., Schmalz G. Genetic and cellular toxicology of dental resin monomers. *J Dent Res.* 2006 Oct; 85(10): 870-877
- Shajii L., Santerre J.P. Effect of filler content on the profile of released biodegradation products in micro-filled bis-GMA/TEGDMA dental composite resins. *Biomaterials.* 1999 Oct; 20(20): 1897-1908
- Sharma S., Padda B.K., Choudhary V. Comparative evaluation of residual monomer content and polymerization shrinkage of a packable composite and an Ormocer. *J Conserv Dent.* 2012 Apr; 15(2): 161-165
- Shokati B., Tam L.E., Santerre J.P., Finer Y. Effect of salivary esterase on the integrity and fracture toughness of the dentine-resin interface. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2010 Jul; 94(1): 230-237
- Sideridou I.D., Achilias D.S. Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2005 Jul; 74(1): 617-626
- Sideridou I.D., Karabela M.M., Bikiaris D.N. Aging studies of light cured dimethacrylate-based dental resins and a resin composite in water or ethanol/water. *Dent Mater.* 2007 Sep; 23(9): 1142-1149
- Sigusch B.W., Pflaum T., Völpel A., Gretsche K., Hoy S., Watts D.C., Jandkt K.D. Resin-composite cytotoxicity varies with shade and irradiance. *Dent Mater.* 2012 Mar; 28(3): 312-319
- Soares L.E., Cortez L.R., Zarur R.de O., Martin A.A. Scanning electron microscopy and roughness study of dental composite degradation. *Microsc Microanal.* 2012 Apr; 18(2): 289-294
- Tabatabaee M.H., Mahdavi H., Zandi S., Kharrazi M.J. HPLC analysis of eluted monomers from two composite resins cured with LED and halogen curing lights. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2009 Jan; 88(1): 191-196
- Tabatabaei M.H., Sadrai S., Bassir S.H., Veisy N., Dehghan S. Effect of food stimulated liquids and thermocycling on the monomer elution from a nanofilled composite. *Open Dent J.* 2013 Jul 26; 7: 62-67
- Takahashi R., Jin J., Nikaido T., Tagami J., Hickel R., Kunzelmann K.H. Surface characterization of current composites after toothbrush abrasion. *Dent Mater J.* 2013; 32(1): 75-82
- Thomé T., Erhardt M.C.G., Leme A.A., Al Bakri I., Bedran-Russo A.K., Bertassoni L.E. Emerging polymers in dentistry. *Advanced polymers in medicine, Chapter 9, Springer international publishing Switzerland 2015, F.Puoci (ed.) 265-296*
- Tokay U., Koyuturk A.E., Aksoy A., Ozmen B. Do the monomers release from the composite resins after artificial aging? *Microsc Res Tech.* 2015 Apr; 78(4): 255-259
- Trauth K.G., Godoi A.P., Colucci V., Corona S.A., Catirse A.B. The influence of mouthrinses and simulated toothbrushing on the surface roughness of a nanofilled composite resin. *Braz Oral Res.* 2012 May-Jun; 26(3): 209-214

- Tsitrou E., Kelogrigoris S., Koulaouzidou E., Antoniadis-Halvatjoglou M., Koliniotou-Koumpia E., van Noort R. 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
- Turssi C.P., De Moraes Purquerio B., Serra M.C. Wear of dental resin composites: insights into underlying processes and assessment methods - a review. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2003 May 15; 65(2): 280-285.
- Tyas M.J. Milestones in adhesion: glass-ionomer cements. *J Adhes Dent.* 2003 Winter; 5(4): 259-266
- Van Landuyt K.L., Nawrot T., Geebelen B., De Munck J., Snauwaert J., Yoshihara K., Scheers H., Godderis L., Hoet P., Van Meerbeek B. How much do resin-based dental materials release? A meta-analytical approach. *Dent Mater.* 2011 Aug; 27(8): 723-747
- Vreven J., Raskin A., Sabbagh J., Vermeersch G., Leloup G. Résines composites. *Encycl Med Chir. (Elsevier Masson SAS, Paris), Médecine buccale, 28-210-U-10, 2008*
- Wang Y., Kaga M., Kajiwara D., Minamikawa H., Kakuda S., Hashimoto M., Yawaka Y. Ion release and buffering capacity of S-PRG filler-containing pit and fissure sealant in lactic acid. *Nano Biomedicine.* 2011; 3(2): 275-281
- Weinmann W., Thalacker C., Guggenberger R. Siloranes in dental composites. *Dent Mater.* 2005 Jan; 21(1): 68-74
- Wisniewska-Jarosinska M., Poplawski T., Chojnacki C.J., Pawlowska E., Krupa R., Szczepanska J., Blasiak J. Independent and combined cytotoxicity and genotoxicity of triethylene glycol dimethacrylate and urethane dimethacrylate. *Mol Biol Rep.* 2011 Oct; 38(7): 4603-4611
- Yoshii E. Cytotoxic effects of acrylates and methacrylates: relationships of monomer structures and cytotoxicity. *J Biomed Mater Res.* 1997 Dec 15; 37(4): 517-524
- Yu H., Wegehaupt F.J., Wiegand A., Roos M., Attin T., Buchalla W. Erosion and abrasion of tooth-colored restorative materials and human enamel. *J Dent.* 2009 Dec; 37(12): 913-922
- Zhou Z.R., Zheng J. Tribology of dental materials : a review. *J Phys D: Appl Phys.* 41 (2008) 113001 22p
- Zimmerli B., Strub M., Jeger F., Stadler O., Lussi A. Composite materials: composition, properties and clinical applications. A literature Review. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 2010; 120(11): 972-986
- Zimmerman-Downs J.M., Shuman D., Stull S.C., Ratzlaff R.E. Bisphenol A blood and saliva levels prior to and after dental sealant placement in adults. *J Dent Hyg.* 2010 Summer; 84(3): 145-50 Epub 2010 Jul 5

Table des illustrations

Figure 1. Représentation schématique d'une résine composite (Raskin A., 2009-2010)	7
Figure 2. Molécule de Bis-GMA	7
Figure 3. Molécule d'UDMA	8
Figure 4. Molécule de TEGDMA	8
Figure 5. Molécule de silane	10
Figure 6. Molécule de Silorane	12
Figure 7. Chimie d'un ORMOCER	14
Figure 8: Formation des PRG (©Shofu)	19
Figure 9. Molécule d'HEMA	23
Figure 10. Molécule de BPA	24
Figure 11. Polymérisation radicalaire activée par photon (© partages.univ-rennes1.fr)	26
Figure 12. Polymérisation par ouverture de cycles	26
Figure 13. Représentation simplifiée d'une HPLC (© atechimie.univ-lille1.fr)	41
Figure 14. Représentation d'un spectromètre de masse (© atechimie.univ-lille1.fr)	43
Figure 15. Représentation simplifiée d'un chromatographe en phase gazeuse (© atechimie.univ-lille1.fr)	45
Figure 16. Représentations d'un test ELISA indirect (© elisa-antibody.com, © bioutils.unige.ch)	48
Figure 17. Structure a) acides biliaires survenant naturellement et b) dérivé d'acide cholique portant 4 groupes méthacrylates pour l'utilisation dans la résine dentaire (Lavigueur et al., 2012)	51
Figure 18. A gauche : moule vide ; au centre : moule rempli ;	58
Figure 19. A gauche : 5 échantillons d'Admira ; à droite : 5 échantillons de TetricEvoCeram	59
Figure 20. A gauche : 1 tube numéroté et troué ; à droite : les 6 tubes numérotés et troués	60
Figure 21. Thermocycleur	60
Figure 22. A gauche : avant métallisation ; à droite : après métallisation	61
Figure 23. Images MEB avant thermocyclage, grossissement x50 : (en haut à gauche) Adm dans éthanol ; (en haut à droite) Adm dans salive ; (en bas à gauche) TEC dans éthanol ; (en bas à droite) TEC dans salive	62
Figure 24. Images MEB avant thermocyclage, grossissement x1000: (en haut à gauche) Adm contrôle; (en haut au centre) Adm dans éthanol ; (en haut à droite) Adm dans salive ; (en bas à gauche) TEC contrôle ; (en bas au centre) TEC dans éthanol ; (en bas à droite) TEC dans salive	63
Figure 25. Images MEB après thermocyclage, grossissement x50 : (en haut à gauche) Adm contrôle; (en haut au centre) Adm dans éthanol ; (en haut à droite) Adm dans salive ; (en bas à gauche) TEC contrôle ; (en bas au centre) TEC dans éthanol ; (en bas à droite) TEC dans salive	64
Figure 26. Images MEB après thermocyclage, grossissement x1000 : (en haut à gauche) Adm contrôle; (en haut au centre) Adm dans éthanol ; (en haut à droite) Adm dans salive ; (en bas à gauche) TEC contrôle ; (en bas au centre) TEC dans éthanol ; (en bas à droite) TEC dans salive	64

Liste des tableaux

Tableau 1. Récapitulatif de la composition des résines composites-----	21
Tableau 2. Récapitulatif des monomères présents dans les différentes résines composites-	24
Tableau 3. Nocivité des monomères présents dans les résines composites -----	39
Tableau 4. Effets des nanoparticules (Padovani et al., 2011) -----	53
Tableau 5. Formule des composites d'après les fiches de données de sécurité des fabricants -----	58
Tableau 6. Formule de la salive artificielle -----	59
Tableau 7. Poids des échantillons avant et après thermocyclage en gramme (g)-----	61

**Les opinions émises dans les dissertations présentées doivent être
considérées comme propres à leurs auteurs, sans aucune approbation ni
improbation de la Faculté de Chirurgie Dentaire.**

NGOKWEY Iyemb Lucie. LIBERATION DES MONOMERES PAR LES RESINES COMPOSITES EN ODONTOLOGIE CONSERVATRICE : DONNEES ACTUELLES. 2017. 79 p ill., graph., tabl. Réf.Biblio. : 70-76

Sous la direction de : Docteur Julia BOSCO

Th: Chir Dent. : Paris 7: 2017

RESUME :

L'utilisation des amalgames est en baisse depuis plusieurs années au profit de matériaux imitant la couleur des dents naturelles : les résines composites. En plus des résines composites traditionnelles, de nouvelles résines (Siloranes,Ormocer, Compomères, Giomers) ont fait leur apparition sur le marché. Cependant, suite à la mise en place de ces matériaux pour restaurer les dents, des monomères et d'autres substances chimiques sont libérés dans la cavité buccale. Les substances relarguées provoquent divers effets au niveau buccal. De plus, la recherche est engagée pour diminuer voire supprimer ces substances plus ou moins toxiques en améliorant les propriétés des résines. Il devient nécessaire de pouvoir les identifier et de limiter leur libération afin d'avoir une thérapeutique la plus biocompatible possible.

TITRE en anglais : Liberation of monomers from resin composites in restorative dentistry : current data

RESUME en anglais :

The use of amalgams has been declining for several years in favor of materials imitating the color of natural teeth: composite resins. In addition to traditional composite resins, new resins (Siloranes,Ormocer, Compomers, Giomers) have appeared on the market. However, following the placement of these materials to restore the teeth, monomers and other chemicals are released into the oral cavity. Substances released have various effects on the mouth. In addition, research is being undertaken to reduce or even eliminate these more or less toxic substances by improving the properties of resins. It becomes necessary to be able to identify them and limit their release in order to have the most biocompatible therapeutic possible.

DISCIPLINE : ODONTOLOGIE CONSERVATRICE, BIOMATERIAUX

MOTS-CLES Français : Composites, Monomères, Dégradation, Polymérisation, Elution, Matériaux dentaires à base résine, Microscope électronique à balayage, Vieillissement artificiel

MOTS-CLES Anglais : Composite, Monomers, Degradation, Polymerization, Elution, Resin-based dental materials, Scanning electron microscopy, Artificial aging
