



**HAL**  
open science

# Etude du vieillissement hydrique de l'uréthane diméthacrylate polymérisé à haute température et haute pression

Benjamin Pomes

► **To cite this version:**

Benjamin Pomes. Etude du vieillissement hydrique de l'uréthane diméthacrylate polymérisé à haute température et haute pression. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. HESAM Université, 2023. Français. NNT : 2023HESAE083 . tel-04499912

**HAL Id: tel-04499912**

**<https://pastel.hal.science/tel-04499912>**

Submitted on 11 Mar 2024

**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.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR  
[Laboratoire PIMM – Campus de Paris]

# THÈSE

présentée par : **Benjamin POMES**

soutenue le : **04 Décembre 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique et Matériaux**

## **Etude du vieillissement hydrique de l'uréthane diméthacrylate polymérisé à haute température et haute pression**

THÈSE dirigée par :  
**M. RICHAUD Emmanuel**

et co-encadrée par :  
**M. NGUYEN Jean-François**

### Jury

**M. Éric MORTIER**, PU-PH, IJL, Université de Lorraine

Rapporteur, Président du jury

**Mme Laetitia VAN SCHOORS**, DR, CPDM, Université Gustave Eiffel

Rapporteuse

**M. Laurent BOUTEILLER**, DR, IPCM, Sorbonne Université

Examineur

**Mme Amélie MAINJOT**, PU-PH, d-BRU, Université de Liège

Examinatrice

**M. Jean-François NGUYEN**, PU-PH, URB2i, Université Paris Cité

Examineur

**M. Emmanuel RICHAUD**, PU, PIMM, HESAM Université

Examineur



# Table des matières

|   |    |
|---|----|
| GLOSSAIRE.....  | 5  |
| AVANT-PROPOS .....  | 7  |
| INTRODUCTION.....   | 9  |
| 1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE .....  | 13 |
| 1.1 Applications des résines composites en dentisterie.....                                 | 13 |
| 1.1.1 Les restaurations en résines composites en odontologie .....                          | 13 |
| 1.1.2 Restaurer une dent par CFAO .....   | 15 |
| 1.1.3 Intérêts et limites des blocs de résine composite en CFAO dentaire .....              | 17 |
| 1.1.4 Les PICN : Polymer-Infiltrated Ceramic Network.....                                   | 20 |
| 1.1.5 Enjeux du vieillissement des biomatériaux en odontologie .....                        | 27 |
| 1.2 Les résines composites dentaires.....   | 28 |
| 1.2.1 Composition des résines composites dentaires .....                                    | 28 |
| 1.2.2 Biocompatibilité de la matrice .....  | 35 |
| 1.2.3 Polymérisation.....   | 36 |
| 1.2.4 Relations structure-propriétés.....   | 41 |
| 1.3 Comportement à long terme. Les principaux types de vieillissement.....                  | 54 |
| 1.3.1 Vieillissement mécanique .....  | 54 |
| 1.3.2 Vieillissement physique .....   | 56 |
| 1.3.3 Vieillissement chimique.....  | 57 |
| 1.4 Données sur les propriétés mécaniques des résines composites dentaires en milieu humide | 64 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 1.5   | Limites des données scientifiques actuelles et stratégie d'étude.....   | 65  |
| 1.6   | Conclusion.....   | 66  |
| 2     | CARACTERISATION DU MATERIAU ET ROLE DE LA PRESSION DE<br>POLYMERISATION.....  | 69  |
| 2.1   | Introduction.....   | 69  |
| 2.2   | Matériaux et méthodes d'élaboration.....  | 70  |
| 2.2.1 | Matériaux .....   | 70  |
| 2.2.2 | Méthode de fabrication des échantillons .....   | 71  |
| 2.3   | Techniques expérimentales .....   | 72  |
| 2.3.1 | Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....   | 72  |
| 2.3.2 | Détermination du degré de conversion par spectroscopie du proche infrarouge.  | 74  |
| 2.3.3 | Mesure de la masse volumique .....  | 74  |
| 2.3.4 | Essai mécanique dynamique (DMA) .....   | 75  |
| 2.3.5 | Mesure ultrasonique (US) .....  | 76  |
| 2.3.6 | Analyse thermogravimétrique (ATG) .....   | 78  |
| 2.4   | Résultats de l'étude des transitions vitreuses de l'UDMA.....   | 79  |
| 2.5   | Résultats des propriétés mécaniques initiales de l'UDMA .....   | 80  |
| 2.6   | Discussion et analyse des valeurs de $T_g$ .....  | 82  |
| 2.6.1 | Discussion sur la valeur maximale de température de transition vitreuse des<br>réseaux totalement polymérisés ..... | 82  |
| 2.6.2 | Discussion sur l'effet du degré de conversion sur la transition vitreuse .....                                      | 86  |
| 2.6.3 | Effet de la post-polymérisation sur l'UDMA polymérisé sous HT/HP.....   | 92  |
| 2.7   | Conclusion.....   | 102 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 3     | INTERACTION DE L'EAU AVEC L'UDMA POLYMERISE SOUS HT/HP .....  | 103 |
| 3.1   | Rappels théoriques .....  | 103 |
| 3.1.1 | Solubilité .....  | 103 |
| 3.1.2 | Diffusion de l'eau dans les polymères .....   | 112 |
| 3.1.3 | Paramètres physico-chimiques contrôlant la perméation de l'eau .....  | 130 |
| 3.2   | Méthodes expérimentales pour l'étude des interactions eau - UDMA.....   | 133 |
| 3.2.1 | Analyse gravimétrique d'absorption d'eau par immersion .....  | 133 |
| 3.2.2 | Dynamic Vapor Sorption (DVS).....   | 134 |
| 3.3   | Résultats .....   | 134 |
| 3.3.1 | Solubilité de l'eau dans l'UDMA.....  | 134 |
| 3.3.2 | Diffusion de l'eau dans le polymère d'UDMA .....  | 147 |
| 3.4   | Conclusion.....   | 151 |
| 4     | INFLUENCE DE L'EAU SUR LES PROPRIETES DE L'UDMA POLYMERISE SOUS HT/HP .....   | 153 |
| 4.1   | Conséquences du vieillissement par immersion dans l'eau et effets sur les propriétés mécaniques.....                            | 153 |
| 4.1.1 | Principaux effets.....  | 153 |
| 4.1.2 | Techniques expérimentales pour l'étude de l'effet de l'eau sur propriétés viscoélastiques de l'UDMA polymérisé sous HT/HP ..... | 165 |
| 4.1.3 | Etude par analyse mécanique dynamique .....   | 165 |
| 4.1.4 | Discussion du rôle de la pression de polymérisation de l'UDMA dans le vieillissement hydrique du polymère .....                 | 168 |
| 4.2   | Vers les conditions réelles d'utilisation.....  | 169 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 4.2.1 | Techniques expérimentales pour l'étude de l'effet d'un solvant simulant le milieu buccal.                               | 169 |
| 4.2.2 | Effet d'un solvant simulant le milieu buccal sur les propriétés mécaniques du polymère d'UDMA après vieillissement..... | 170 |
| 4.3   | Vers le matériau réel : le PICN .....   | 173 |
| 4.3.1 | Propriétés mécaniques de l'ENAMIC® .....  | 173 |
| 4.3.2 | Techniques expérimentales pour l'étude de l'effet d'un solvant simulant le milieu buccal.                               | 175 |
| 4.3.3 | Diffusion de l'eau dans le PICN.....  | 175 |
| 4.3.4 | Discussion sur l'interaction du PICN avec l'eau : le rôle de l'interface .....  | 176 |
| 4.4   | Conclusions .....   | 179 |
| 5     | CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....   | 181 |
|       | BIBLIOGRAPHIE : .....   | 185 |

# GLOSSAIRE

ATG : Analyse thermogravimétrique

BisEMA : Méthacrylate de bisphénol A éthoxylé

BisGMA : Méthacrylate de bisphénol A glycidyle

BPO : Peroxyde de benzoyle

CEA : Chaîne élastiquement activée

CED : Cohesive energy density (densité d'énergie cohésive)

CFAO : Conception et Fabrication assistées par ordinateur

CP : Chaîne pendante

D<sub>3</sub>MA : 1,10 Decanediol diméthacrylate

DC : Degré de conversion

DMA : Dynamic mechanical analysis (analyse mécanique dynamique)

DR : Degré de réticulation

DGEBA / DEGBA : Diglycidyl éther du bisphénol A

DSC : Differential scanning calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)

DVS : Dynamic vapor sorption (sorption dynamique de vapeur)

FG-PICN : Fonctionally graded polymer-infiltrated ceramic network (réseau de céramique infiltrée par une résine à gradient fonctionnel)

HEMA : Méthacrylate d'hydroxyéthyl

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

HT/HP : Haute température et haute pression

MCS : Mean cluster size (taille moyenne d'agglomérat)

PA6 : Polyamide 6.6

PCDMA : Polycarbonate diméthacrylate

PICN : Polymer-infiltrated ceramic network (Réseau de céramique infiltrée par une résine)

PLA : Acide polylactique

PMMA : Polyméthacrylate de méthyl

TEGDMA : Triéthylène glycol diméthacrylate

TETA : Triéthylène tétramine

UDMA : uréthane diméthacrylate

US : Ultrason

VRS : Vieillissement par relaxation structurale





## AVANT-PROPOS

Le présent travail a fait l'objet de plusieurs publications.

Le premier chapitre est basé sur la publication du chapitre de livre « *Pomès B, Richaud E, Nguyen JF. Polymethacrylates. Materials for Biomedical Engineering: Thermoset and Thermoplastic Polymers. Biomedical Engineering: Matrices (Series A). Volume 1 : Thermoset Matrices (ISBN: 978-0-12-816874-5)* ».

Les chapitres 2 et 3 ont conduit à la publication d'un article « *Pomès B, Derue I, Lucas A, Nguyen JF, Richaud E. Water ageing of urethane dimethacrylate networks. Polymer Degradation and Stability, 2018, 154, (195-202).* » ainsi qu'une communication internationale au congrès *MATBIM 2017 – 4<sup>th</sup> international meeting on material/bioprodect interaction, Porto (Portugal)* « *Water ageing of urethane dimethacrylate networks* ».



# INTRODUCTION

Au cours de la vie d'un individu, de nombreux facteurs peuvent compromettre l'intégrité des dents et entraîner des pertes de substance dentaire : lésion carieuse, traumatisme, usure... Le remplacement d'une partie ou de la totalité d'un organe dentaire nécessite l'emploi de biomatériaux, qui ont été redéfinis en 2018 lors de la conférence de consensus de l'*International Union of Societies for Biomaterials* comme « *a material designed to take a form that can direct, through interactions with living systems, the course of any therapeutic or diagnostic procedure* » [1].

L'évolution croissante de la demande esthétique associée aux soins dentaires a conduit les professionnels à s'orienter vers des familles de biomatériaux différentes des traditionnels alliages métalliques malgré leurs propriétés mécaniques excellentes. Les céramiques et les matériaux composites (matrice de polymères et charges minérales), dont les propriétés optiques sont plus mimétiques pour restaurer la partie visible de l'organe dentaire (la couronne), sont donc largement utilisés aujourd'hui. Ainsi, ils tendent à remplacer les alliages métalliques dans de nombreuses indications, par exemple :

- restaurations d'une couronne dentaire délabrée (inlay, onlay, overlay, facettes, couronne)
- restaurations dentaires plurales fixes (bridge) ou amovibles
- restaurations prothétiques supportées par des implants.

Apparus dès la seconde partie du vingtième siècle, les matériaux composites se sont donc positionnés en alternative esthétique aux restaurations traditionnelles en or, ou à celle dites « à l'amalgame ».

L'utilisation croissante de ces matériaux a été notamment possible grâce aux avancées réalisées dans les techniques d'adhésion aux tissus dentaires amélaire [2] et dentinaire [3], indispensables pour la mise en œuvre de la plupart de ces restaurations. Néanmoins, les résines composites dentaires se sont montrées particulièrement sensibles au vieillissement en conditions d'utilisation buccales et en particulier à l'humidité. Ils ont donc fait l'objet de nombreuses évolutions dans leur

composition et leur procédé de fabrication afin d'en améliorer les propriétés et de permettre leur utilisation aujourd'hui largement répandue. Les nouvelles possibilités de fabrication de restaurations dentaires par conception et fabrication assistée par ordinateur (CFAO) ont ouvert de nouvelles indications pour les matériaux composites dentaires [4], [5]. En effet, un nombre croissant de cabinets dentaires et de laboratoires de prothésistes dentaires sont équipés pour réaliser des empreintes numériques, concevoir des restaurations dentaires par CAO et usiner les restaurations par FAO à partir de bloc de divers matériaux. Parmi ces derniers, les matériaux composites représentent une importante famille et font l'objet de nombreux développements. D'autres modes de polymérisation que la traditionnelle photopolymérisation, effectuée directement sur la dent du patient, sont donc possibles avec l'utilisation de résines composites sous forme de blocs. La thermo-polymérisation par exemple est couramment utilisée. Les procédés de fabrication industriels de ces blocs permettent d'obtenir des résines composites dont la qualité de polymérisation n'est plus dépendante du praticien ou du prothésiste, réduisant ainsi la part du facteur humain dans la qualité de la restauration dentaire. Outre la thermo-polymérisation, de récentes recherches ont permis de mettre au point un bloc de résine composite appelé PICN (pour Polymer-Infiltrated Ceramic Network) constitué d'un réseau vitrocéramique secondairement infiltré par une matrice d'uréthane diméthacrylate (UDMA) polymérisée sous haute température et haute pression (HT/HP).

Bien que ce procédé laisse envisager des améliorations en termes de qualité de polymérisation et de propriétés mécaniques, l'UDMA n'en reste pas moins soumis à différentes formes de vieillissement dans la cavité buccale. Si le vieillissement mécanique de ce matériau a déjà été abordé dans la littérature scientifique [6], [7], il n'en est pas de même concernant les mécanismes de vieillissement liés à la présence d'un milieu humide.

Cependant, la pérennité des restaurations dentaires demeure un sujet central pour les patients et les praticiens. En effet, elles doivent être théoriquement surveillées durant toute la vie des patients et renouvelées en cas d'altération de la restauration, de l'organe dentaire ou du joint tissu dentaire / matériau. De ce fait, une restauration dentaire dont la fréquence de renouvellement est plus

élevée aura également un impact financier négatif pour le patient et le système de santé. Compte tenu de la nécessité de prédire au mieux son comportement à long terme, le présent travail se propose ainsi d'étudier le vieillissement hydrique de la matrice d'UDMA.

Une **première partie** permettra de décrire l'UDMA dans le contexte de son utilisation en dentisterie sous forme de blocs usinables et de faire le point sur les données scientifiques relatives à son vieillissement.

La **seconde partie** détaillera les procédés de fabrication des réseaux étudiés et la caractérisation de ces réseaux. Le rôle de la pression de polymérisation, spécifique au procédé HT/HP, sera ainsi exploré par une étude expérimentale à travers différents types d'essais : calorimétrie différentielle à balayage, essais mécaniques dynamiques, mesures ultrasoniques, analyses thermogravimétriques. Parmi les différents descripteurs, une attention particulière sera accordée à la température de transition vitreuse.

Ensuite, la **troisième partie** sera dédiée à la compréhension des mécanismes d'interaction entre l'eau et l'UDMA polymérisé sous HT/HP. La partie expérimentale s'articulera essentiellement autour de l'analyse gravimétrique d'absorption par immersion et par sorption dynamique de vapeur. La solubilité et la diffusion de l'eau dans l'UDMA seront plus particulièrement étudiées.

Enfin, la **quatrième partie** abordera l'influence de l'eau sur les principales propriétés mécaniques de l'UDMA de manière expérimentale avec l'analyse gravimétrique d'absorption par immersion et les essais mécaniques dynamiques. En outre, un pas supplémentaire vers l'application clinique du matériau sera effectué à travers l'étude de la résine composite PICN et l'utilisation d'un solvant plus agressif que l'eau se rapprochant d'avantage des conditions intra-buccales.

Enfin, une **conclusion générale** permettra de faire la synthèse des données acquises dans ce travail, d'établir les implications cliniques pour l'utilisation de ce matériau et ses perspectives de développement.



# 1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

## 1.1 Applications des résines composites en dentisterie

### 1.1.1 Les restaurations en résines composites en odontologie

Traditionnellement, la confection des restaurations dentaires est l'œuvre d'un travail artisanal manuel de ces matériaux par le technicien de laboratoire de prothèse (coulée du métal, stratification et cuisson de la céramique à partir de poudres) ou directement au fauteuil par le chirurgien-dentiste (sculpture et photopolymérisation de la résine composite dentaire dans la bouche du patient). La qualité de ces restaurations est donc étroitement liée à l'opérateur et à la chaîne technologique employée (four, lampe de photopolymérisation...).

Les matériaux composites dentaires sont développés dès le milieu du vingtième siècle avec l'utilisation du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [8]. Néanmoins, la rétraction volumique du matériau et l'exothermie associée à sa polymérisation ont un impact négatif sur les tissus biologiques dentaires, et notamment la pulpe. Cela conduit Bowen à introduire ensuite l'emploi de BisGMA (Bisphénol A Glycidyl Diméthacrylate) dans la formulation des résines composites [9]. Celui-ci perdure encore aujourd'hui dans des formulations où il est associé à des monomères de plus faible poids moléculaire pour en diminuer la viscosité. Classiquement, les matériaux composites sont utilisés par le chirurgien-dentiste pour de petites restaurations dentaires directement réalisées dans la bouche du patient. Le mélange réactif et ses charges sont injectés au contact de la dent, puis la matrice est photopolymérisée (Figure 1-1).





**Figure 1-1. Photopolymérisation d'une restauration dentaire en matériau composite.**

Ce procédé de polymérisation aboutit à des résines composites dont la polymérisation n'est pas optimale avec un degré de conversion (DC) allant de 55 à 69 % [8], [10], et est parfois inhomogène entre la surface et le cœur du matériau. Le stress interne qui peut persister au sein du matériau affecte négativement ses propriétés mécaniques. Par ailleurs, une rétraction volumique non négligeable cliniquement est observée [11], mettant en péril la pérennité du joint de la restauration avec un risque de douleurs post-opératoires, d'infiltration bactérienne secondaire, de récurrence carieuse et de décollement de la restauration. La mise en œuvre de ces matériaux se révèle donc cliniquement exigeante et très dépendante du praticien qui la réalise.

Néanmoins, l'émergence des procédés de CFAO dédiés à la fabrication de restaurations dentaires a permis d'utiliser ces mêmes composites sous formes de blocs parallélépipédiques rectangulaires (Figure 1-2).



**Figure 1-2. Bloc de composite Vita Enamic® (VITA Zahnfabrik)**

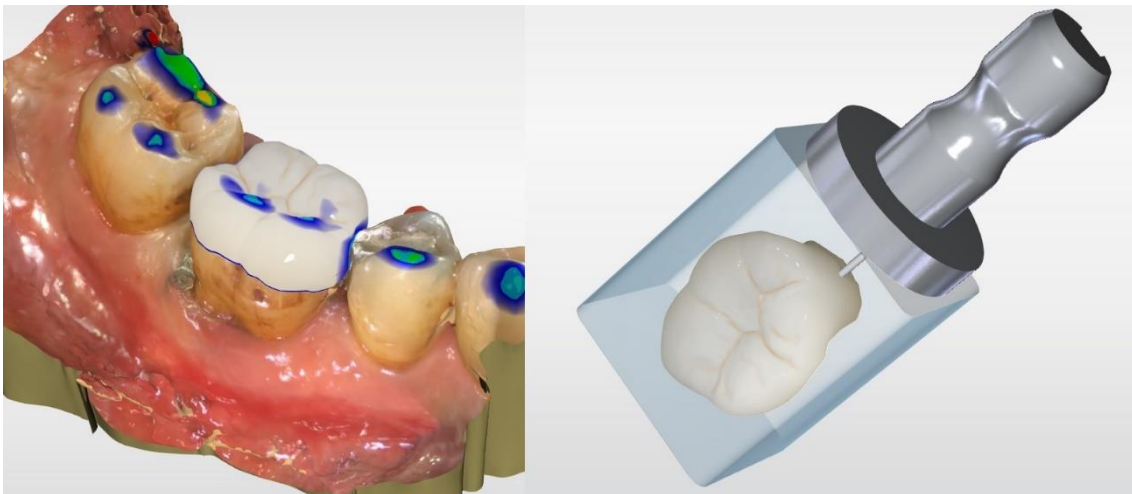
Ces derniers sont destinés à être usinés sous forme de volume reproduisant la perte de substance dentaire devant être compensée.

### **1.1.2 Restaurer une dent par CFAO**

L'introduction progressive des technologies de Conception et Fabrication Assistées par Ordinateur (CFAO) depuis la fin du 20<sup>ème</sup> siècle a permis de faire évoluer les procédés de mise en œuvre des résines composites à usage dentaire et d'élargir leurs indications. Ces nouvelles chaînes de travail font intervenir des appareils de numérisation et d'acquisitions tridimensionnelles (enregistrement de la situation buccale) (Figure 1-3), des logiciels de design (conception de la restauration dentaire) (Figure 1-4) et des machines-outils (fabrication de la restauration dentaire) spécifiquement développées pour l'usage dentaire (Figure 1-5) [4], [5].



**Figure 1-3. Empreinte dentaire numérique à l'aide d'une caméra optique.**



**Figure 1-4. Interface du logiciel de conception de la restauration dentaire.**



**Figure 1-5. Usineuse pour blocs destinés à des restaurations dentaires**

La forme de la restauration prothétique est dessinée sur ordinateur à partir d'une empreinte optique de la dent du patient. La restauration est ensuite usinée dans un bloc de biomatériau. Ces technologies, de plus en plus diffusées, sont aussi bien adoptées au sein des laboratoires de prothèse que des cabinets dentaires. Par rapport aux procédés artisanaux, la chaîne technologique de CFAO permet ainsi d'envisager des délais de réalisation plus courts et une qualité plus constante en s'affranchissant de la compétence du technicien de laboratoire lors de certaines étapes. Elle nécessite cependant de travailler avec des matériaux conditionnés sous forme de blocs ou de disques « usinables », pouvant être entre principalement en résine, en composites, en céramique ou en métal.

### **1.1.3 Intérêts et limites des blocs de résine composite en CFAO dentaire**

Les blocs de matériaux composites destinés à être usinés par CFAO sont polymérisés avec des procédés industriels et présentent de ce fait plusieurs avantages par rapport aux composites dentaires mis en œuvre artisanalement par photopolymérisation, le plus souvent directement sur la dent à restaurer :

- Absence de rétraction de polymérisation, dans la mesure où le bloc de composite est déjà polymérisé avant usinage. Cela limite les contraintes au niveau de l'interface dent/composite classiquement observé et qui compromet la pérennité de la restauration [11].
- Les procédés de fabrication industriels reproductibles, avec notamment des méthodes de polymérisation plus performantes que la photopolymérisation, permettent un degré de conversion plus élevé et réduisant la présence de monomères résiduels notamment cytotoxiques[12].
- Amélioration de l'homogénéité du taux de polymérisation de la résine et diminution des porosités [13].
- Augmentation des propriétés mécaniques [14] liée à une augmentation du degré de conversion [15], [16] : résistance à l'abrasion [17], [18], résistance à la flexion [19], ténacité [20], [21].

Par rapport aux blocs de céramique, les blocs de matériaux composites présentent d'autres avantages :

- Réduction du temps d'usinage et de l'usure des fraises, ce qui représente un avantage économique [22], [23].
- Pas de nécessité d'une nouvelle polymérisation du matériau une fois usiné, contrairement à certains blocs de céramiques renforcées, ce qui représente un gain de temps significatif dans le cadre d'une fabrication directement dans le cabinet dentaire.
- L'usinage de bords plus fins est envisageable avec les résines composites.
- En cas de fracture de la restauration en bouche, les réinterventions sur les restaurations en matériaux composites semblent plus aisées que sur des restaurations céramiques. [23].

Cependant, ces blocs de composites possèdent des propriétés mécaniques globalement moins élevées que celles des blocs céramiques. Les propriétés mécaniques idéales d'un biomatériau de restauration dentaire sont difficiles à définir car ce dernier doit généralement se substituer à deux

tissus biologiques aux propriétés différentes (Tableau 1-1) et complémentaires : l'émail formant la couche superficielle de la partie coronaire de la dent (1 à 2 mm d'épaisseur en moyenne), et la dentine sous-jacente, qui est le constituant principal de l'organe dentaire. L'émail, minéralisé à 97 %, possède un module d'élasticité élevé et une bonne résistance à l'usure, tandis que la dentine, minéralisée à 70 %, possède une bonne résistance au cisaillement et permet une transmission harmonieuse des contraintes occlusales dentaires.

|  | <b>Email</b>     | <b>Dentine</b>   |
|--|------------------|------------------|
| <b>Résistance à la compression (MPa)</b> | <i>95 - 140</i>  | <i>230 - 370</i> |
| <b>Module de Young (GPa)</b>             | <i>64 - 98</i>   | <i>18 - 22</i>   |
| <b>Dureté (GPa)</b>                      | <i>3,51</i>      | <i>0,83</i>      |
| <b>Résistance en flexion (MPa)</b>       | <i>380</i>       | <i>142 - 219</i> |
| <b>Ténacité (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b>    | <i>0,7 - 0,8</i> | <i>2</i>         |

**Tableau 1-1. Propriétés mécaniques de l'émail et de la dentine des dents humaines [24]– [26].**

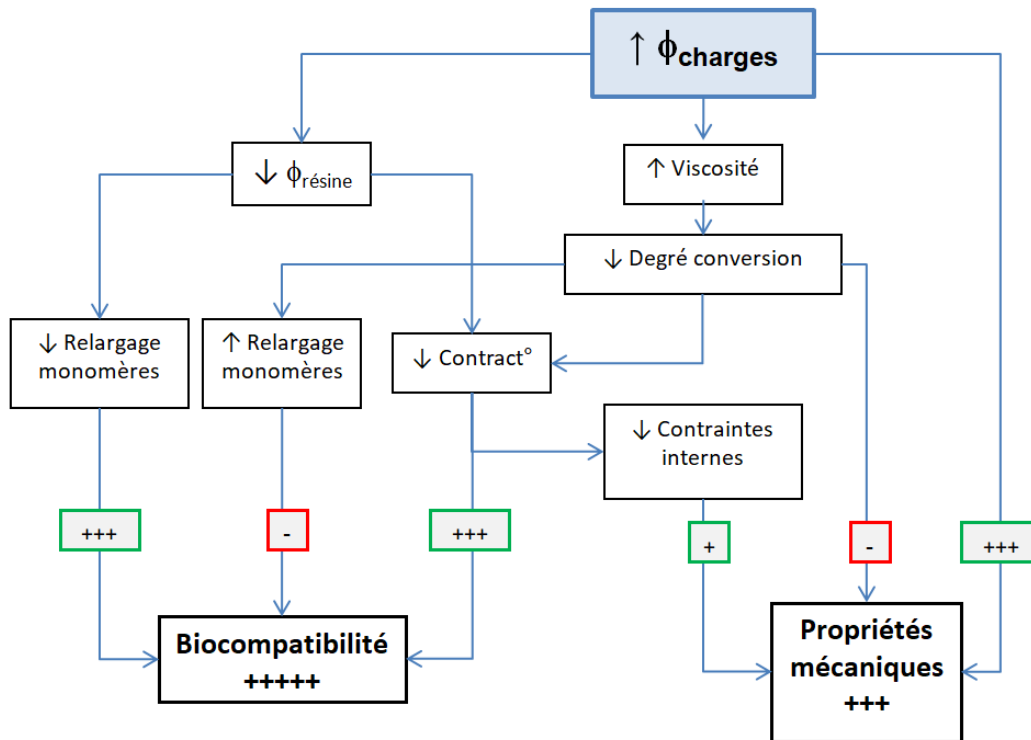
Les blocs de CFAO en composites à charges dispersées présentent des propriétés mécaniques plus proches de celles de la dentine que de l'émail. Leurs valeurs de module d'élasticité (de l'ordre de 10-12 GPa), bien qu'elles soient meilleures que pour les résines composites photopolymérisées (de l'ordre de 6-10 GPa), sont sensiblement inférieures à celles de la dentine (de l'ordre de 18-22 GPa). La microdureté des blocs de CFAO en composite est, elle, sensiblement supérieure à celle de la dentine, mais toujours inférieure à celle de l'émail. A l'opposé, les blocs de céramiques présentent classiquement un module d'élasticité élevé, supérieur à celui de l'émail dentaire [27]. Les blocs de composites sont classiquement composés de charges minérales dispersées dans la matrice organique. Ces blocs de matériaux composites, actuellement très prometteurs, font donc

l'objet de nombreux développements comme en témoigne la commercialisation régulière de nouvelles gammes de produits. L'une des voies d'amélioration consiste à concevoir un bloc de résine composite dont les propriétés mécaniques seraient intermédiaires entre celles de l'émail et de la dentine.

#### **1.1.4 Les PICN : Polymer-Infiltrated Ceramic Network**

Le développement et l'optimisation des matériaux composites en bloc usinables sont nécessaires afin d'en améliorer les performances biomécaniques et la biocompatibilité à des fins de pérennité. La création d'un matériau composite dont les propriétés mécaniques seraient intermédiaires à l'émail et la dentine permettrait d'associer idéalement une rigidité, une dureté et une résistance à l'usure proches de l'émail des dents adjacentes et antagonistes, et un module d'élasticité proche de la dentine pour limiter la concentration de contraintes à l'interface dent/restauration [20].

Parmi les leviers à actionner afin d'améliorer les propriétés mécaniques et biologiques de la résine composite, il est classiquement possible d'envisager l'augmentation de la fraction volumique des charges, ou l'augmentation du pourcentage de monomère majeur dans la composition de la matrice (Figure 1-6) [28].



**Figure 1-6. Effet de l'augmentation de la fraction volumique de charge ( $\phi_{charges}$ ) [28].**

Cependant, ces deux possibilités sont limitées par le fait qu'elles entraînent une augmentation de la viscosité du mélange avant polymérisation (avec des difficultés à obtenir une pâte homogène) qui, à un certain seuil, est susceptible de limiter la qualité de la polymérisation, et notamment le degré de conversion, et donc les propriétés mécaniques [28].

C'est dans cette tendance que s'inscrivent les travaux de développement du Dr Michaël Sadoun, qui a développé un nouveau procédé de fabrication de blocs de résine composite polymérisés sous haute température et haute pression (HT/HP). En effet, les premiers blocs de résine composite apparus sur le marché étaient simplement photopolymérisés (Paradigm MZ100, 3M) et permettaient d'éviter la rétraction volumique de polymérisation dans la bouche du patient qui était observée pour les résines composites directs artisanaux insérés en phase plastique dans la perte de substance dentaire. Ensuite, des protocoles de post-polymérisation thermique à plus de 100 °C ont été proposés afin d'améliorer les propriétés de ces blocs. D'autres blocs sont uniquement thermo-polymérisés, mais classiquement à pression ambiante [23]. Des polymérisations sous



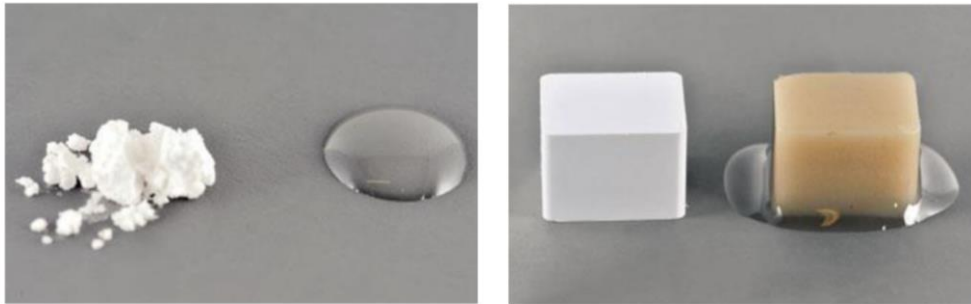
haute pression (HP) ont déjà été décrites par le passé pour l'isoprène [29], le polyéthylène et le polyméthyl méthacrylate [30], [31]. L'augmentation de la température de polymérisation a également déjà été expérimentée dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques des résines composites dentaires photopolymérisables [32], [33]. Il a été montré que le procédé HT/HP augmentait d'une manière très significative les propriétés mécaniques (module de rupture en flexion 3 points, dureté, ténacité) et physiques (densité) de matériaux composites du commerce par rapport à une photopolymérisation conventionnelle [34]. En parallèle, le développement d'une nouvelle microstructure, inspiré du procédé Inceram [35], a permis de s'affranchir de la limite de la fraction volumique des charges ( $V_f$ ) qui était due à la méthode traditionnelle d'incorporation des charges dans la matrice par malaxage. Ainsi la phase minérale de la résine composite mis au point n'est plus sous forme de charges dispersées, mais un réseau de vitrocéramique préalablement fritté et secondairement infiltré par la phase organique (classiquement constituée d'UDMA), puis polymérisé sous HT/HP.

L'UDMA est un monomère intéressant car il possède une viscosité relativement faible par rapport à d'autres monomères majeurs traditionnels tels que le BisGMA (Tableau 1-2).

| <b>Monomère</b> | <b>Viscosité</b>  |
|-----------------|-------------------|
| <b>BisGMA</b>   | <i>1200 Pa.s</i>  |
| <b>UDMA</b>     | <i>23,1 Pa.s</i>  |
| <b>HEMA</b>     | <i>0,006 Pa.s</i> |
| <b>TEGDMA</b>   | <i>0,011 Pa.s</i> |
| <b>BisEMA</b>   | <i>0,9 Pa.s</i>   |

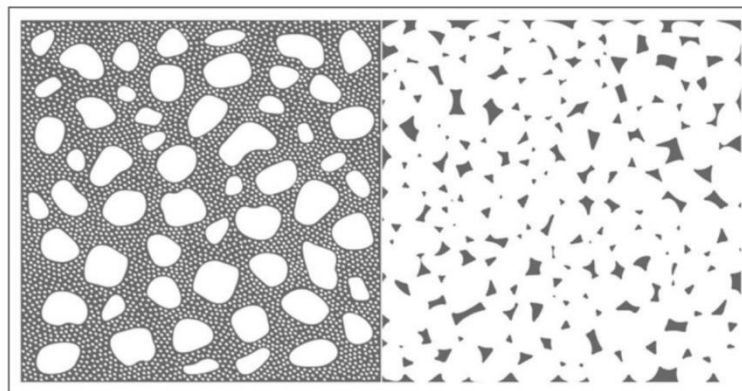
**Tableau 1-2. Viscosité des principaux monomères principaux (BisGMA, UDMA) et mineurs (TEGDMA, HEMA, BisEMA) utilisés dans la composition des résines composites dentaires [36]–[38].**

Le matériau ainsi obtenu présente donc pour particularité fondamentale d'être constitué de deux réseaux interpénétrés : un réseau vitrocéramique continu et un réseau polymère issu de la réticulation des monomères sous HT/HP. Cette nouvelle classe de composite, distincte des résines composites à charges dispersées, est appelée « PICN » pour « Polymer-Infiltrated Ceramic Network » [23]. Le procédé de fabrication de la résine composite s'en trouve donc modifié (Figure 1-7).



**Figure 1-7. Illustration de la matrice et du monomère pour la fabrication d'un composite à charges dispersées (à gauche) et d'un PICN avec un réseau vitrocéramique pré-fritté (à droite) [39].**

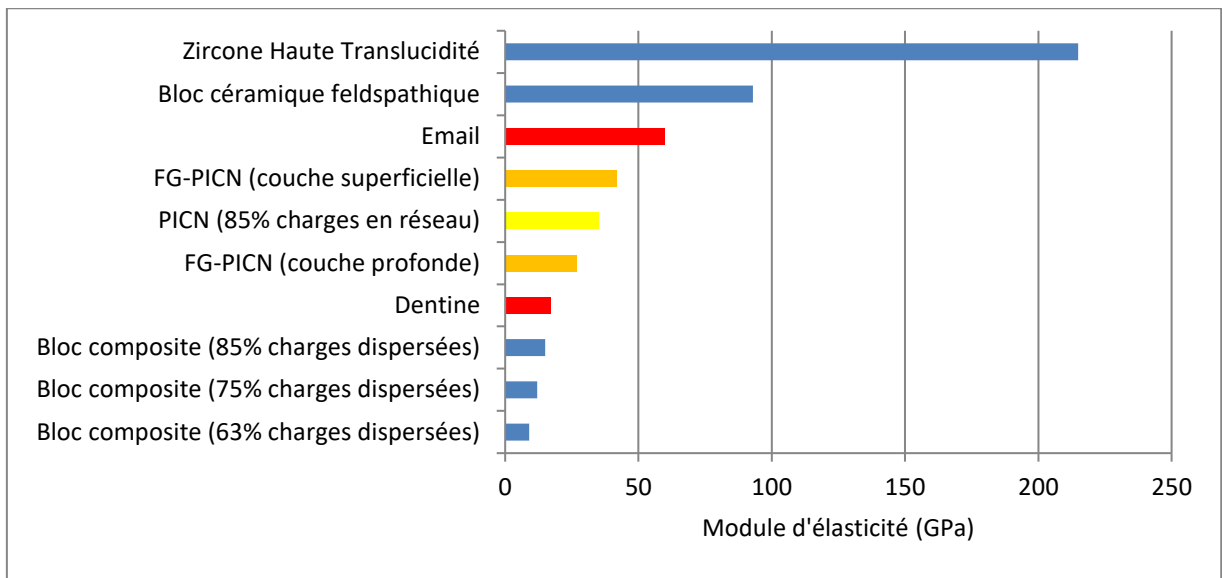
Il permet l'obtention d'un composite dont la fraction volumique de charge est augmentée (Figure 1-8) [28], tout en réduisant le recours à des monomères mineurs et des additifs.



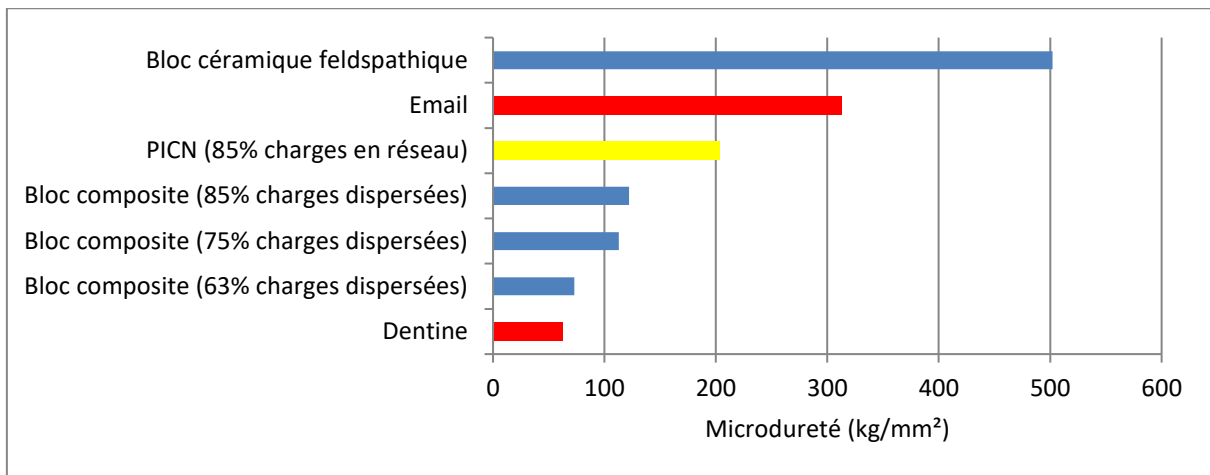
**Figure 1-8. Schéma de la microstructure d'un composite à charges dispersées (à gauche) et d'un PICN (à droite) [23].**

Ce procédé de fabrication a pour objectif d'améliorer les propriétés des résines composites PICN ainsi obtenus (module d'élasticité plus élevé, polymérisation optimisée, moins de libération de monomères [40], meilleure stabilité optique [41]). Les propriétés de la résine composite PICN se placent à mi-chemin entre celles de l'émail et de la dentine, en adéquation avec les objectifs précédemment énoncés [20]. Le module d'élasticité des PICN se rapproche de la dentine (comparé aux blocs céramiques) et la dureté des PICN se rapproche de l'émail (comparé aux blocs de résine composite à charges dispersées) (Figure 1-9 et Figure 1-10).

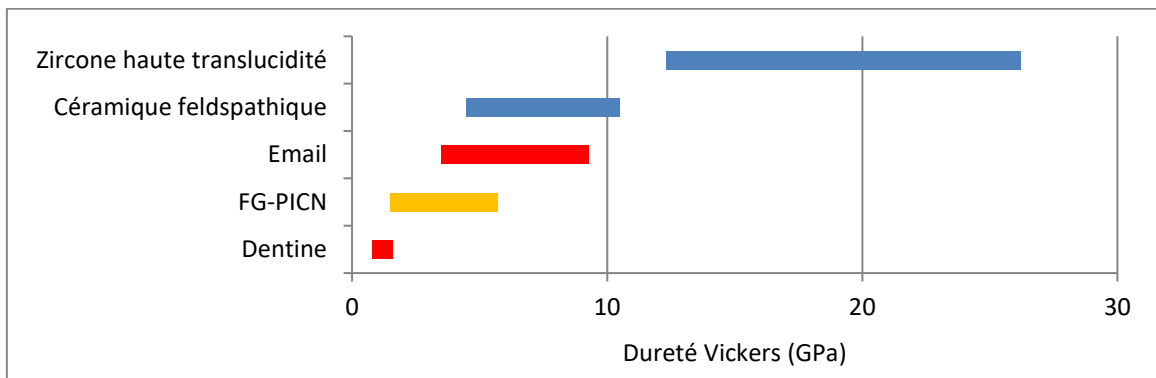
Afin d'obtenir un biomimétisme, autrement dit, se rapprocher au mieux des propriétés mécaniques différentes de l'émail et de la dentine, des blocs de PICN présentant un gradient progressif de densité et de fraction volumique du réseau vitrocéramique dans l'épaisseur du bloc ont été développés très récemment [42]. Les propriétés mécaniques suivent donc un gradient permettant d'obtenir des propriétés plus proches de l'émail en surface et plus proches de la dentine en profondeur (Figure 1-9 et Figure 1-11). Ce composite est dénommé « FG-PICN » pour « functionally graded PICN ».



**Figure 1-9. Modules d'élasticité E (GPa) mesurés par nano-indentation pour des tissus dentaires, des blocs de CFAO de composites à charges dispersées, de céramique feldspathique et de PICN commercial [27]. Les valeurs du FG-PICN et de la zircone ont été obtenues par flexion 3 points [42].**



**Figure 1-10. Microduretés (kg/mm<sup>2</sup>) pour des tissus dentaires, des blocs de CFAO de composites à charges dispersées, de céramique feldspathique et de PICN commercial [27].**



**Figure 1-11. Duretés Vickers (GPa) pour des blocs de CFAO de céramique feldspathique, de zircono et de FG-PICN expérimental [42].**

L'amélioration des propriétés mécaniques est attribuable au fait que la structure du PICN permet l'obtention d'un composite avec une forte proportion de phase minérale. De plus, le fait que la phase minérale soit structurée en réseau permet également d'obtenir une augmentation des propriétés mécaniques par rapport à un bloc de résine composite disposant d'un pourcentage de masse de charge équivalent mais dispersées [27].

En outre, il a été montré que les restaurations dentaires en PICN montraient de meilleures valeurs d'adhésion (ténacité à l'interface) que les résines composites à phase dispersée [42]–[44] ainsi

qu'une diminution théorique des contraintes dans la dent. La pertinence clinique de ce type de composite a été validée dans de nombreuses indications : veneerlay [45], [46], inlays et onlays [47], [48], couronnes dento-portées [49]–[52], restauration coronaires implanto-portées et semble prometteuse pour les reconstitutions corono-radiculaires [53], endo-couronnes [54], [55].

A la différence des restaurations en céramique, une réparation satisfaisante des PICN fracturés peut être envisagée en bouche avec un matériau composite [56]. De plus, les retouches du matériau réalisées avec des fraises diamantées affectent moins ses propriétés mécaniques [57].

### **1.1.5 Enjeux du vieillissement des biomatériaux en odontologie**

La réflexion autour de ces matériaux doit également se faire en termes de santé publique. En effet, en odontologie les matériaux composites se doivent de posséder des propriétés mécaniques, chimiques et optiques les plus stables et durables dans le temps. Elles sont pourtant soumises quotidiennement à des contraintes cycliques multidirectionnelles (mastication, déglutition) en milieu salivaire (constitué à environ 99 % d'eau). Dans ce contexte, la diminution au cours du temps de ces propriétés en deçà d'un certain seuil peut entraîner un risque de fracture, d'usure, de libération accrue de monomères ou encore d'altération des propriétés optiques par changement de teinte ou de translucidité. Par ailleurs, l'humidité est susceptible d'entraîner des variations dimensionnelles de la restauration dentaire compromettant la pérennité du joint dent-composite [58]. De telles conditions créent un risque de perte de la restauration ou d'apparition d'une lésion carieuse profonde. Toutes les conséquences cliniques qui accompagnent le vieillissement de ces restaurations dentaires nécessite au mieux le retrait et la réfection de la restauration, et au pire, la perte de l'organe dentaire. Cela implique un coût biologique pour l'organe dentaire (chaque intervention représentant une agression pour l'organe dentaire, même s'il peut être conservé) et un coût financier (pour le patient et l'Assurance Maladie) qui ont une répercussion négative en termes de santé publique.

Les nouveaux biomatériaux composites développés doivent donc être étudiés et testés dans le cadre de leur vieillissement. Pour un composite à usage dentaire, l'étude du vieillissement

hydrique du matériau, et en particulier de sa matrice organique à base de polymères (dont les propriétés mécaniques sont les plus faibles) semble primordial.

## **1.2 Les résines composites dentaires**

### **1.2.1 Composition des résines composites dentaires**

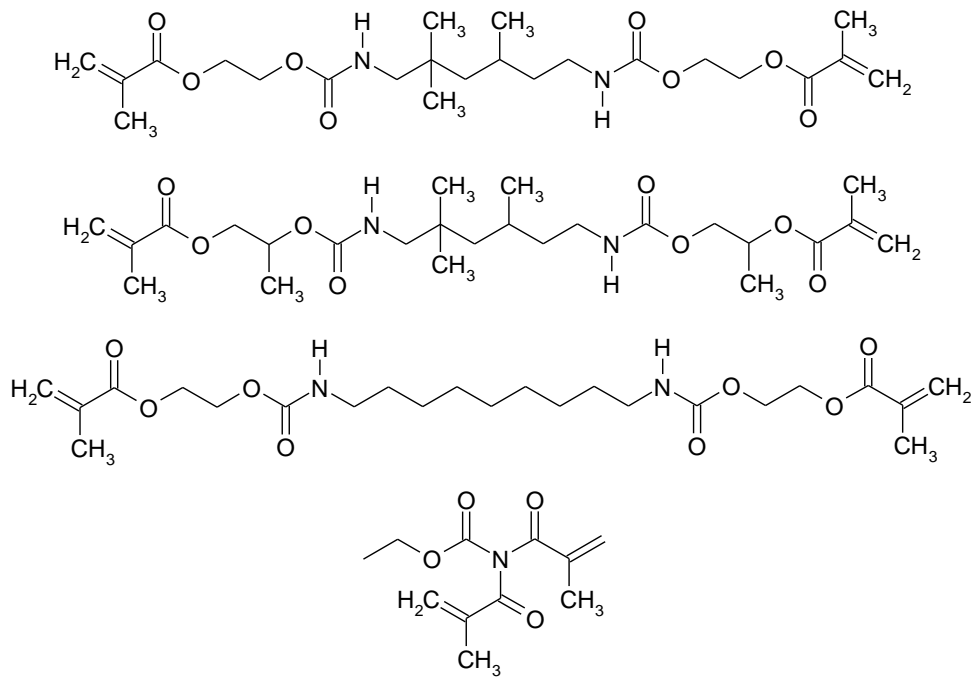
En odontologie, les biomatériaux composites sont composés d'une matrice à base de polymères et de charges minérales sous forme de particules ayant pour objectif de majorer les propriétés mécaniques (module d'élasticité, dureté, résistance à l'abrasion). Ces dernières peuvent représenter en moyenne 40 à 80 % du volume de la résine composite.

#### *1.2.1.1 La matrice*

La matrice est organique. Elle est faite à partir du mélange de plusieurs monomères (variant selon les différentes formules commercialisées). La formulation des matériaux composites dentaires a été progressivement améliorée depuis leur introduction dans les années 1950 [8], [59]. Les systèmes de monomères constitués de BisGMA, développés par Bowen [9], figurent toujours parmi les monomères les plus utilisés. Cependant, ce dernier présente certains inconvénients qui ont poussés certains vers l'utilisation d'un autre monomère, l'UDMA. En effet, la viscosité élevée du BisGMA (1200 Pa.s) due à son poids moléculaire élevé ( $512 \text{ g.mol}^{-1}$ ), la présence de groupes aromatiques limitant la mobilité et en particulier les groupes OH créant une liaison hydrogène entre les chaînes [60], font que le BisGMA nécessite d'être mélangé avec des abaisseurs de viscosité, des co-monomères tels que le TEGDMA (viscosité 0.011 Pa.s). Cela constitue un facteur limitant pour l'incorporation de charges et l'amélioration des propriétés mécaniques de la résine composite.

#### *1.2.1.2 Le cas de l'UDMA*

L'UDMA a été développé par Forster et Walker [61]. Les UDMA forment une famille de monomères qui diffèrent par leur masse moléculaire et leur structure (Figure 1-12).



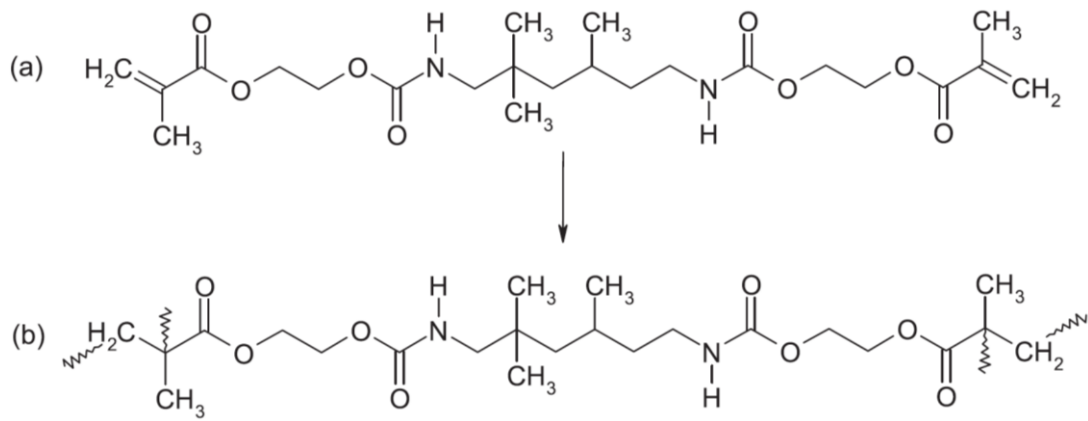
**Figure 1-12. Exemples de monomères d'UDMA.**

L'UDMA (uréthane diméthacrylate) possède 2 groupements méthacrylate ainsi que deux liaisons uréthane. Sa masse molaire est de  $470 \text{ g.mol}^{-1}$  ( $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8$ ) ou de  $498 \text{ g.mol}^{-1}$  ( $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8$ ). La densité de doubles liaisons est de  $4,25 \text{ mol.kg}^{-1}$  [62]. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ), au-delà de laquelle on considère que les monomère d'UDMA passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, est de  $-35,3 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La masse volumique du monomère d'UDMA est de  $1,129 \text{ g/cm}^3$  [63].

La  $T_g$  de l'UDMA polymérisé (Figure 1-13) se situe à environ  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  [64].





**Figure 1-13. Monomère d'UDMA avant (a) et après (b) polymérisation.**

Cette propriété est intéressante dans l'étude du comportement à long terme de la matrice. En effet, elle est susceptible de baisser dans le temps selon les conditions d'utilisation et ainsi d'affecter les propriétés à long terme de la matrice. La recherche d'une  $T_g$  plus élevée que les températures d'utilisation du matériau est donc indispensable pour que ce dernier reste dans sa phase vitreuse le plus longtemps possible. Les conditions de polymérisation de la matrice et son degré de conversion (DC) affectent le  $T_g$ , cette dernière tendant à augmenter avec le DC [65].

Le module d'élasticité en flexion de l'UDMA photopolymérisé serait d'environ 3,5GPa [60]. Ces valeurs sont proches de celle du module de conservation  $E'$  obtenue par analyse mécanique dynamique (DMA) avec 3,59GPa pour l'UDMA photopolymérisé et 3,41 - 3,72GPa pour l'UDMA thermopolymérisé [64], [66].

D'après Barszczewska-Rybarek, l'UDMA photopolymérisé posséderait une résistance à la flexion d'environ 140 MPa, plus élevée que le BisGMA (115 MPa) et le TEGDMA (85 MPa) [60].

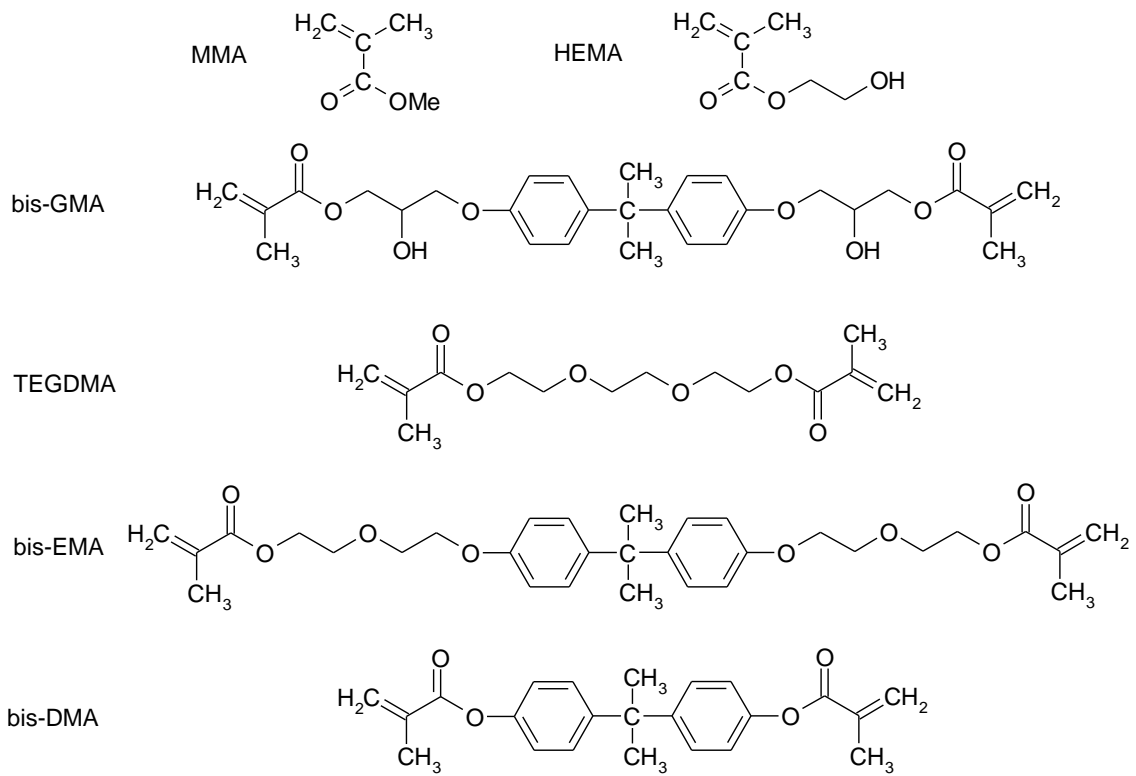
Le module d'élasticité en flexion  $E_f$  serait de 3500 MPa [60] sensiblement plus faible que le BisGMA (3750 MPa) ou le TEGDMA (4000 MPa).

L'étude par DMA (Dynamic Mechanical Analysis) suggère une valeur du module d'élasticité  $E'=3,41$  GPa pour l'UDMA photopolymérisé.

La dureté Brinell de l'UDMA est estimée à 165 N/mm<sup>2</sup> contre 70 N/mm<sup>2</sup> pour le BisGMA et 135 N/mm<sup>2</sup> pour le TEGDMA [60].

Ces valeurs ont été obtenues pour des polymères d'UDMA issus d'une photopolymérisation. Cependant, il a été montré que la polymérisation HT-HP permet une augmentation des valeurs des propriétés mécaniques de l'UDMA [40].

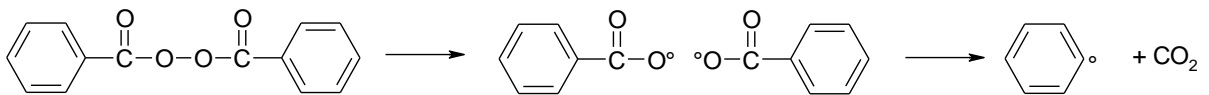
Les caractéristiques du réseau de polymère sont dues, entre autres, à la réaction de polymérisation elle-même. Sa structure permet une viscosité plus basse (23,1 Pa.s) malgré sa masse molaire élevée (470 g.mol<sup>-1</sup>). Il a été démontré que l'incorporation de monomères UDMA retarde la vitrification, augmentant ainsi le degré de conversion [62] et les propriétés mécaniques [67]. Habituellement, l'UDMA ou le BisGMA sont utilisés en tant que monomères majeurs avec des monomères mineurs tels que le triéthylèneglycolediméthacrylate (TEGDMA), le hydroxyéthylmethacrylate (HEMA), le bis-EMA (Figure 1-14). Cela permet de réduire la viscosité afin d'incorporer plus de charges et ainsi améliorer les propriétés mécaniques.



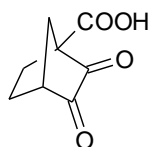
**Figure 1-14. Exemples de monomères de méthacrylate couramment utilisés dans les résines composites dentaires.**

La matrice comprend également :

- Des activateurs et initiateurs de polymérisation. Pour la chémo-polymérisation, des amines (acétate de para-amino méthyle) ou des peroxydes (peroxyde de benzoyle) (Figure 1-15). Pour la photopolymérisation, la camphorquinone (Figure 1-16) associée à une amine aromatique.

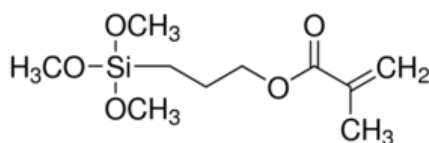


**Figure 1-15. Radicaux libres issus du peroxyde de benzoyle.**



**Figure 1-16. Camphorquinone.**

- Des inhibiteurs de polymérisation (composés phénoliques) afin d'éviter une auto-polymérisation.
- Des agents de couplage amphiphiles liés à la surface des charges minérales, comme le 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (Figure 1-17).

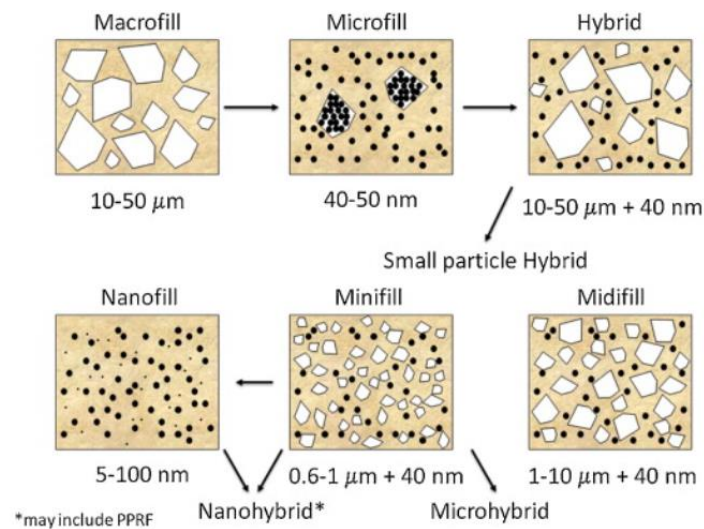


**Figure 1-17. 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate.**

### 1.2.1.3 Les charges

Dans le cas de la matrice organique des résines composites dentaires, la charge est classiquement un solide inorganique (verre, céramique, métal) sous forme de fibres, de particules ou de paillettes. On parle de charges dispersées. Les propriétés du matériau composite dépendent de la fraction de volume de la charge, du facteur de forme (ou du rapport longueur/diamètre) et de l'orientation. Les charges inorganiques peuvent être des silices ( $\text{SiO}_2$ ) sous forme cristalline telle que du quartz ou sous une forme amorphe telle que du verre borosilicate ou des verres de métaux lourds (Sn, Ba). Leur forme peut être angulaire (obtenue par meulage), arrondie (obtenue par fusion) ou carrée avec des angles arrondis. Les charges organo-minérales sont des résines composites pré-polymérisés broyés, puis ajoutés au mélange monomère / charge, ce qui permet de réduire le retrait et d'adapter la viscosité de la résine composite. Ces particules améliorent les propriétés mécaniques de la résine composite, diminuent le retrait de polymérisation et tendent à

compenser le coefficient de dilatation thermique. Des auteurs ont montré que la fraction volumique des charges a une influence sur les propriétés mécaniques de la résine composite et la contrainte induite par la polymérisation [28], [68]–[70]. Les résines composites dentaires montrent des propriétés mécaniques améliorées lorsque les charges sont plus nombreuses en pourcentage du volume total [69] et lorsqu’elles sont plus petites [8]. Une terminologie spécifique permet de désigner les résines composites selon la taille de ses charges (Figure 1-18).



**Figure 1-18. Types de composites dentaires selon la taille des charges dispersées utilisées [8].**

#### 1.2.1.4 Le cas d’une phase minérale sous forme de réseau

Une alternative aux composites à charges dispersées consiste à utiliser un réseau minéral pré-fritté secondairement infiltré par des monomères qui sont ensuite polymérisés : les PICN. L’utilisation d’une phase minérale sous forme d’un réseau permet d’augmenter la fraction volumique de la phase minérale dans le composite en contournant les limites d’incorporation des charges dispersées. Ces dernières, au-delà d’un seuil, sont plus difficiles à malaxer et conduisent à un composite moins homogène avec la présence de porosités ou de défauts entraînant une diminution de certaines propriétés mécaniques. Des auteurs [19] observent que les propriétés mécaniques des

résines composites à réseau infiltré sont supérieures aux composites avec charge dispersée malaxée.

### 1.2.2 Biocompatibilité de la matrice

Selon la réglementation européenne sur les dispositifs médicaux, les matériaux de restauration dentaires appartiennent à la classe IIb, c'est-à-dire qu'ils sont en contact avec des tissus biologiques [71], ceux du patient (cavité orale, proximité du tissu pulpaire de la dent), et potentiellement ceux du chirurgien-dentiste.

La cytotoxicité des polymères utilisés en odontologie a été démontrée [23], en particulier pour le BisGMA, mais également pour l'UDMA qui est cytotoxique à de plus faibles concentrations [63], [72]. Elle serait liée tout d'abord au libération de monomères (bisphénol A, HEMA, TEGMA, BisGMA, UDMA). En effet, en fonction du procédé de la méthode de polymérisation, la fraction soluble du polymère peut représenter 0,1 à 1 % (voire plus pour des monomères de faible poids moléculaire) de la masse du polymère et se manifester par une perte de masse pour un échantillon immergé dans l'eau [73]. Ensuite elle est liée à d'autres composants (radicaux libres, photo-initiateurs, charges) issus d'une polymérisation incomplète ou de la dégradation du matériau dans le cadre de son vieillissement : usure, hydrolyse éventuellement associée à une réaction enzymatique [74]–[76]. Le polissage de la restauration peut également générer des débris dont on peut considérer qu'ils sont essentiellement polymérisés. Outre la cytotoxicité et la génotoxicité, certains de ces composés peuvent induire des réactions allergiques, perturber le tissu pulpaire dentaire ou favoriser la colonisation bactérienne à la surface de la résine composite [75], [77], [78]. Plus largement, l'ingestion de charges pourrait être nocive pour les intestins, le foie et les reins [79], [80]. Certains auteurs mentionnent que la fraction d'UDMA ou de BisGMA extraite de matrices d'UDMA-TEGDMA ou de BisGMA-TEGDMA est plus élevée que leur fraction respective dans le mélange polymérisé [81]. On peut supposer que l'UDMA et le BisGMA ne sont pas polymérisés de manière strictement aléatoire avec le TEGDMA compte tenu de la polarité et de la mobilité de ces molécules.

La thermo-polymérisation des résines composites permettrait donc d'améliorer de degré de conversion, limiter la présence de monomères non réagis, supprimer la présence de photo-initiateurs, et potentiellement d'améliorer la résistance de la résine composite à la dégradation [15], [16], [74].

Il semble que le mode de polymérisation HT/HP diminue la libération de monomères par rapport à une thermo-polymérisation conventionnelle [40]. Le procédé HT/HP a également permis le développement de PICN sans TEGDMA ni initiateur (BPO) [28] dont les effets cytotoxiques et génotoxiques ont été décrits [78]. En outre, la méthode de fabrication des PICN autorise un ratio phase minérale/matrice élevé associé à un moindre libération compte tenu de la faible part de matrice dans le composite et du rôle barrière de la phase minérale [82].

Une étude *in vitro* de la biocompatibilité des PICN et d'autres biomatériaux avec les kératinocytes gingivaux humains confirme l'intérêt des PICN. La biocompatibilité est en effet sensiblement meilleure que les vitrocéramiques au disilicate de lithium, mais moins bonne que le titane et la zircone [83]. A la différence d'un bloc de résine composite polymérisé dans les conditions habituelles, les PICN polymérisés sous haute pression et haute température (HT/HP) n'ont manifesté aucune cytotoxicité [84] et aucune libération de monomère n'a été identifiée pour ce matériau. Celle des PICN, moins bonne, se rapproche des vitrocéramiques au disilicate de lithium, et montre toutefois une viabilité cellulaire comparable au titane et à la zircone.

La méthode de polymérisation HT/HP semble donc conférer au PICN une bonne biocompatibilité.

### 1.2.3 Polymérisation

La polymérisation est le phénomène chimique issu d'une réaction radicalaire entraînant la formation de polymères à partir de monomères. Dans le cas du MMA, elle se déroule classiquement comme suit :

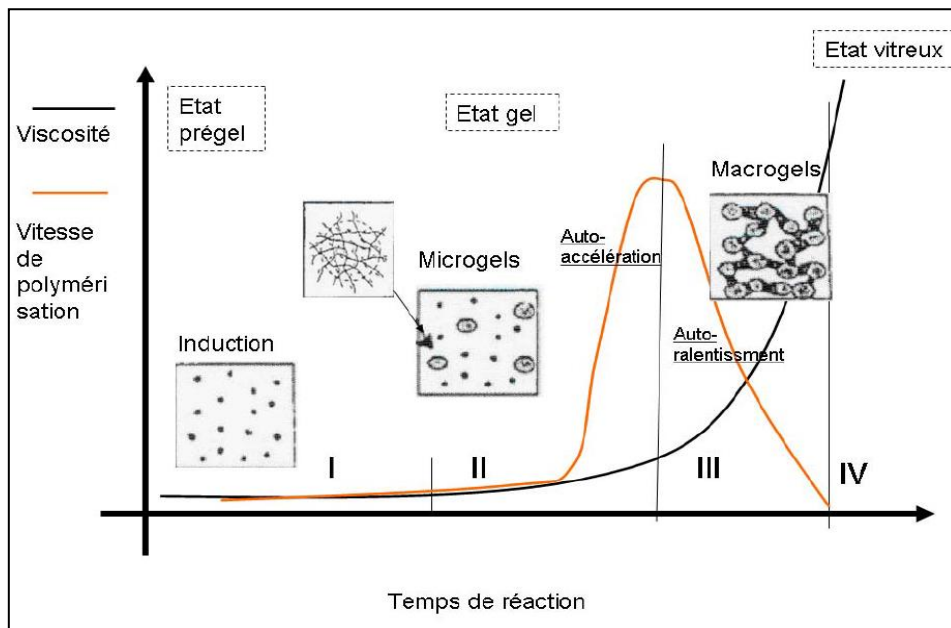
- Phase d'initiation : production de radicaux libres issus de la décomposition d'un amorceur par un activateur ; dégradation des liaisons C=C des monomères par les radicaux libres.

- Phase de propagation : Les deux liaisons C=C des monomères de diméthacrylates sont susceptibles de se lier avec quatre autres molécules, mais peuvent également se cycliser avec le même polymère (cyclisation primaire) ou avec un autre polymère (cyclisation secondaire). La propagation est auto-accélérée ; elle entraîne une augmentation de la masse molaire et une augmentation rapide de la viscosité ou effet de gel (« Thromsdorff effect »), ce qui limite la diffusion des radicaux libres. Pour l'UDMA elle passe par trois états successifs : l'état « pré-gel » ; l'état « gel », avec la formation et l'agglomération de microgels (19 à 40nm de diamètre) en « clusters » fortement réticulés et dispersés dans des monomères n'ayant pas réagi ; au point de gel la morphologie macroscopique du réseau semble quasi-finalisée ; et l'état « vitreux » (formation de macro-gels) formant in fine une structure hétérogène en forme de réseau [85]–[87]. Des espaces restent présents entre les microgels et sont appelés micropores.
- Phase de terminaison (par recombinaison ou dismutation) : la polymérisation s'achève par l'association de deux polymères réactifs ou d'un polymère réactif avec un monomère réactif.

Les différents états durant la polymérisation peuvent être présentés comme suit (Figure 1-19)

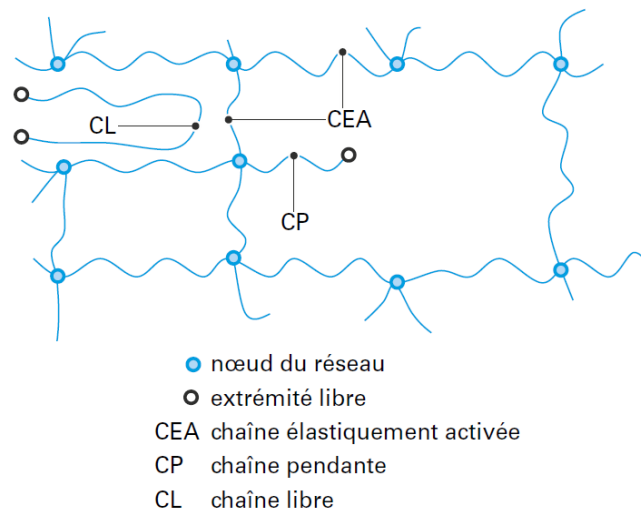
[28] :





**Figure 1-19. Etats de l'UDMA au cours de la polymérisation [28].**

En principe, le réseau obtenu sera composé de chaînes dites « élastiquement actives » ou CEA reliées par des nœuds (●), de chaînes pendantes (CP) dont une extrémité reste libre (○), et des chaînes libres (CL), non réticulées (Figure 1-20).



**Figure 1-20. Schéma d'un réseau d'un thermodurcissable après polymérisation [88].**

Le processus de polymérisation s'accompagne classiquement d'une diminution du volume libre et est associé à un retrait de polymérisation pouvant représenter environ 1,5 à 5 % du volume. Ce retrait dépendra essentiellement de la concentration des C=C du monomère, du degré de conversion et de la fraction volumique de charges dans le composite [11], [81], [89].

Deux caractéristiques sont souvent utilisées pour décrire la polymérisation :

- Le degré de conversion (DC) qui définit la quantité de liaisons C=C converties. Le degré maximum de conversion de doubles liaisons est par exemple de 70 % pour l'UDMA photopolymérisé. Pour une polymérisation à pression atmosphérique, le DC est corrélé à d'autres caractéristiques (Tableau 1-3) [28], [62]:

| Degré de Conversion | Dureté | Rétraction volumique | Résistance à l'abrasion | Elution de monomères – Solubilité |
|---------------------|--------|----------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| ↑                   | ↑      | ↑                    | ↑                       | ↓                                 |

**Tableau 1-3. Impact du degré de conversion sur les propriétés de l'UDMA.**

Par ailleurs, Ferracane, en faisant varier le DC de composites BisGMA-TEGDMA par modification du temps de photopolymérisation, a permis d'observer que les résines composites avec le DC le plus élevé possédaient les valeurs de module d'élasticité et de la résistance à la flexion les plus élevées, et inversement [90].

- Le degré de réticulation (DR), qui influe sur les propriétés mécaniques et la stabilité hydrique [75]. Un DR élevé aura pour effet une réduction de la mobilité des polymères et donc une augmentation de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

Le DC et le DR sont donc des paramètres à prendre en compte dans l'étude des propriétés mécaniques du réseau. En plus de ces paramètres, l'impact de la présence de microgels et de l'hétérogénéité du réseau ne doit pas être négligé. Pour certains auteurs [85], ces facteurs seraient parmi les plus importants. En effet, il a été montré que l'augmentation de densité réticulation du

réseau était associée à une plus grande hétérogénéité de sa structure et à une résistance à la fracture plus faible [85].

Pour l'UDMA comme pour d'autres polymères de méthacrylate tels que le BisGMA et le TEGDMA, il a été observé que la structure du réseau polymérisé est hétérogène, faite de microgels agglomérés en clusters connectés les uns aux autres [60], [85].

La taille de ces microgels et des clusters semble diminuer avec l'augmentation de la température de polymérisation [86]. Dans les conditions expérimentales de photopolymérisation, ces microgels tendraient à s'organiser de manière unidirectionnelle, parallèlement à la direction de rétraction de polymérisation, comme le suggère son étude fractographique. Le procédé de polymérisation semble avoir un impact sur l'organisation des réseaux d'UDMA et donc possiblement sur ses propriétés mécaniques.

Une nouvelle polymérisation à une température supérieure de la  $T_g$  du matériau, dite « post-polymérisation », peut être envisagée pour optimiser la polymérisation avec une augmentation du degré de conversion [85], mais elle est associée à une augmentation des contraintes internes résiduelles.

Plusieurs facteurs peuvent modifier la réaction de polymérisation :

- La viscosité affecte la mobilité et la réactivité des monomères et peut modifier la cinétique de polymérisation et la conversion des diméthacrylates [60].
- La présence de charges dispersées augmente également la viscosité et diminue la mobilité des monomères voisins, pouvant réduire le degré de conversion [91]. Ils interfèrent également avec la diffusion des photons dans le cas d'une photopolymérisation [75].
- L'augmentation des initiateurs augmente le degré de conversion jusqu'à un certain seuil [92].
- Le processus de photopolymérisation peut être affecté par le spectre d'émission de la source lumineuse, sa distance avec le composite et le temps d'irradiation [92]. L'opacité de la résine composite peut également limiter la transmission des photons avec un risque de diminution du DC dans le cœur du matériau [93].

- L'augmentation de la température de polymérisation facilite la mobilité des molécules.
- A l'inverse, l'augmentation de la pression de polymérisation limite la mobilité des molécules mais en améliore la réactivité en rapprochant les molécules. La limitation de la mobilité des espèces réactives lors de la phase de propagation aura pour conséquence de diminuer la vitesse de polymérisation et le taux de conversion final [86].

Contrairement aux composites initialement développés pour être utilisés directement en phase dite plastique ou liquide puis photopolymérisés dans la bouche du patient à pression et température ambiantes, les polymères des blocs destinés à l'usinage d'éléments prothétiques conçus par CFAO peuvent être thermo-polymérisés, y compris à haute pression, ce qui influence donc le processus de polymérisation. Dans le cadre des blocs PICN, la particularité de la matrice qui sera étudiée est qu'elle est polymérisée sous haute température et haute pression (HT/HP). La haute pression permet de s'affranchir d'additifs ou d'initiateurs [19] et tendrait à limiter les décohésions interfaciales entre le réseau céramique et le réseau de polymères. Néanmoins, à très haute pression, la mobilité réduite des monomères fait chuter le degré de conversion [94]. En revanche, l'exothermie liée à la polymérisation pourrait compenser en partie ce phénomène. D'autres auteurs confirment que la polymérisation finale du matériau est essentiellement dictée par la mobilité des espèces réactives [87].

Pour compenser cet effet, une polymérisation à haute température permet de conserver un degré de conversion élevé [66].

#### **1.2.4 Relations structure-propriétés**

Les résines composites dentaires sont développées pour obtenir des propriétés mécaniques proches de celles des tissus dentaires qu'ils remplacent et les maintenir dans le temps et dans les conditions d'utilisations intra orales.

##### **1.2.4.1 Température de transition vitreuse**

L'UDMA, comme les autres polymères de méthacrylates obtenus par polymérisation radicalaire, est amorphe. La transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique  $T_g$  est la transition la plus

pertinente dans le contexte d'utilisation des résines composites dentaires car elle délimite les conditions maximales d'utilisation. En effet, la valeur de la  $T_g$  est notamment liée au degré de conversion du polymère (DC) par l'équation de Pascault et Di Benedetto [65] :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g100} - T_{g0}} = \frac{\lambda \cdot DC}{1 - (1 - \lambda) \cdot DC} \quad \text{Équation 1-1}$$

Ainsi, une augmentation du degré de conversion du monomère (noté ici  $DC$ ) est associée à une augmentation de la  $T_g$ .

Par ailleurs, Di Marzio [95] propose une relation permettant de déterminer la température de transition vitreuse d'un réseau totalement polymérisé en fonction de son degré de réticulation et à partir de la valeur de  $T_{gl}$ , la température de transition vitreuse du polymère linéaire.

$$T_g = \frac{T_{gl}}{(1 - K_{DM} \cdot F \cdot n)} \quad \text{Équation 1-2}$$

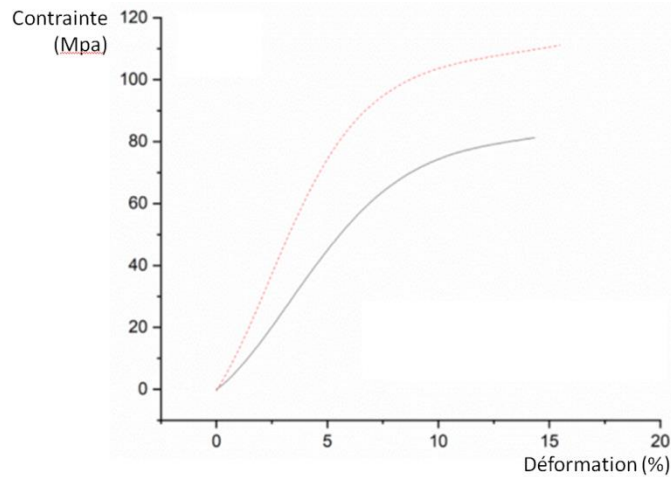
Où :

- $K_{DM}$  est la constante universelle de Di Marzio lié à la fonctionnalité de sites de réticulation (par exemple  $K_{DM} = 2.91$  pour un réseau tridimensionnel comme les époxy [96])
- $n$  est la densité de réticulation ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ).  $n_{100} = 2/M_m$  si le réseau est totalement polymérisé ( $M_m$  étant la masse du monomère)
- $F$  ( $\text{kg.mol}^{-1}$ ) est un paramètre exprimant la flexibilité des chaînes. Il est relatif à la masse molaire par liaison rotative,  $F = m/\gamma$  avec  $m$  la masse molaire du monomère contenant  $\gamma$  liaisons flexibles.
- $T_{gl}$  est la température de transition vitreuse (fictive) du réseau considéré comme un copolymère linéaire ( $n = 0$ )

La relaxation  $\beta$  correspond à l'activation de la mobilité locale d'un groupe d'atomes appartenant à un monomère. Pour l'UDMA, cette transition serait attribuée au mouvement des groupes amide/uréthane. La relaxation  $\gamma$ , quant à elle, serait attribuable à la mobilité des séquences  $(\text{CH}_2)_n$  de la chaîne principale [97].

### 1.2.4.2 Propriétés aux faibles déformations

Les courbes de déformation/contrainte typiques classiques de l'UDMA (Figure 1-21) [98] et des autres polymères utilisés en dentisterie se rapprochent de celle du PMMA.



**Figure 1-21. Courbes de déformation/contrainte classique pour des polymères à base d'UDMA : UDMA/TEDGM (pointillé) et PLA/UDMA/TEDGMA (trait plein)[98].**

Pour les réseaux de diméthacrylate [99], les courbes de déformation/contrainte ne présentent pas de « crochet » associé à l'activation de la plasticité. Pour cette raison, ces réseaux sont préférentiellement caractérisés par leur module d'élasticité  $E$  et de résistance à la rupture.

Les propriétés élastiques de ces polymères sont liées à leur énergie cohésive  $E_{coh}$ . Le module l'élasticité  $E$  tend à décroître avec l'augmentation de la température, l'expansion thermique augmentant la distance inter-chaînes. Par ailleurs, l'activation de certains mouvements de relaxation (par exemple les transitions  $\beta$  ou  $\gamma$ ) à des plages de températures données provoque une baisse complémentaire du module d'élasticité  $\Delta E_i$  [100] :

$$E = E_0 \cdot \left(1 - \alpha \cdot \frac{T}{T_g}\right) - \sum \Delta E_i \quad \text{Équation 1-3}$$

D'après la théorie de l'élasticité linéaire pour les petites déformations, on peut relier indépendamment de la température les différents modules d'élasticité longitudinale  $E$ ,  $K$  et  $G$  par les relations suivantes :

$$E = 3.K.(1-2\nu) \quad \text{Équation 1-4}$$

$$E=2(1+\nu).G \quad \text{Équation 1-5}$$

avec :

- $\nu$  le coefficient de Poisson (sans dimension)
- $E$  le module de Young ou module d'élasticité longitudinale (Pa)
- $K$  le module d'élasticité à la compression isostatique (Pa)
- $G$  le module de cisaillement (Pa)

Le coefficient de Poisson peut être déterminé expérimentalement par la mesure de la vitesse de propagation d'ondes ultrasoniques longitudinales et transversales à travers un échantillon immergé dans l'eau. A partir des relations suivantes, on obtient la valeur de  $\nu$  et des modules  $E$  et  $G$  à très basse température :

$$V_L = \sqrt{\frac{E}{\rho} \cdot \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad \text{Équation 1-6}$$

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{Équation 1-7}$$

avec :

- $V_L$  la vitesse de l'onde longitudinale ( $\text{m.s}^{-1}$ )
- $V_T$  la vitesse de l'onde transversale ( $\text{m.s}^{-1}$ )
- $\rho$  la masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
- $E$  le module de Young (Pa)

- $G$  le module de cisaillement (Pa)
- $\nu$  le coefficient de Poisson

Pour un composite, la prise en compte de la fraction volumique de charge  $\phi$  est nécessaire pour obtenir le coefficient de Poisson [101]:

$$\nu = (1 - \phi) \cdot \nu_{matrice} + \phi \cdot \nu_{charge} \quad \text{Équation 1-8}$$

avec :

- $\nu$  le coefficient de Poisson de la résine composite
- $\nu_{charge}$  le coefficient de Poisson de la charge
- $\nu_{matrice}$  le coefficient de Poisson de la matrice

La valeur du coefficient de Poisson de la matrice est généralement comprise entre 0,3 et 0,35. A la température de transition vitreuse  $T_g$ , la matrice passe à l'état caoutchouteux et devient quasiment incompressible, se traduisant par une augmentation du coefficient de Poisson à environ 0,5 [102]. Quelques valeurs de coefficient de Poisson à température ambiante sont données pour des résines composites dentaires (Tableau 1-4) [103] :



| Matrice                           | % Volume de charges | Charges                                 | $\nu$ |
|-----------------------------------|---------------------|---|-------|
| <b>BisGMA + TEGDMA</b>            | 40 %                | Silice 0,01-0,09 $\mu\text{m}$          | 0,372 |
| <b>BisGMA + TEGDMA</b>            | 66 %                | Zircone + Silice 0,01-3,5 $\mu\text{m}$ | 0,302 |
| <b>BisGMA + UDMA +<br/>BisEMA</b> | 60 %                | Zircone + Silice 0,01-3,5 $\mu\text{m}$ | 0,308 |
| <b>BisGMA + TEGDMA</b>            | 47 %                | Zircone + Silice 0,01-6 $\mu\text{m}$   | 0,393 |

**Tableau 1-4. Coefficient de Poisson pour des résines composites dentaires à base de diméthacrylates [103].**

A très faibles températures, les valeurs des modules sous vitreux  $K_0$  et  $E_0$  sont corrélées à la densité d'énergie cohésive (CED) avec la relation suivante [104] :

$$K_0 \sim 11.CED \quad \text{Équation 1-9}$$

$$CED = \frac{E_{coh}}{V_m} \quad \text{Équation 1-10}$$

avec :

- $E_{coh}$  l'énergie cohésive ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
- $V_m$  le volume molaire ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ),
- $CED$  la densité d'énergie cohésive ( $\text{MPa}^{1/2}$ ).

Nous pouvons déterminer les valeurs de  $E_{coh}$  et  $V_m$  à partir de la méthode de calcul par incrémentation décrite par Van Krevelen [105], qui consiste à additionner les contributions de chaque groupe. Le Tableau 1-5 suivant présente les valeurs que nous avons calculées pour les principaux polymères utilisés dans les résines composites dentaires.

|               | $E_{\text{coh}}$ (J.mol <sup>-1</sup> ) | $V_m$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | CED (MPa <sup>1/2</sup> ). | K (GPa)    |
|---------------|---|---|----------------------------|------------|
| <b>TEGDMA</b> | <i>89640</i>                            | <i>184,9</i>                                | <i>485</i>                 | <i>5,3</i> |
| <b>UDMA</b>   | <i>169530</i>                           | <i>342,9</i>                                | <i>494</i>                 | <i>5,4</i> |
| <b>BisGMA</b> | <i>225930</i>                           | <i>339,4</i>                                | <i>666</i>                 | <i>7,3</i> |
| <b>BisEMA</b> | <i>185930</i>                           | <i>393,4</i>                                | <i>473</i>                 | <i>5,2</i> |
| <b>PMMA</b>   | <i>33830</i>                            | <i>81,9</i>                                 | <i>413</i>                 | <i>4,5</i> |

**Tableau 1-5. Estimation de l'énergie cohésive  $E_{\text{coh}}$  et du module de compression  $K$  pour des polymères utilisés en dentisterie.**

Les valeurs de modules obtenues pour ces réseaux sont supérieures à celles observées expérimentalement car les polymères étudiés ne sont pas totalement polymérisés [60]. Leur module tend en effet à augmenter avec le degré de conversion, comme vu précédemment (Tableau 1-6).

| Réseau de polymères                   | E (GPa) | $\sigma_f$ (MPa) | H <sub>B</sub> (N.mm <sup>-2</sup> ) |
|---------------------------------------|---------|------------------|--------------------------------------|
| <b>Poly(BisGMA)</b>                   | 3,8     | 115              | 75                                   |
| <b>Poly(TEGDMA)</b>                   | 3,9     | 85               | 135                                  |
| <b>Poly(UDMA)</b>                     | 3,5     | 140              | 165                                  |
| <b>Poly(bisGMA-co-TEGDMA)</b>         | 4,1     | 95               | 90                                   |
| <b>Poly(bisGMA-co-TEGDMA-co-UDMA)</b> | 2,8     | 105              | 190                                  |

**Tableau 1-6. Module de Young, Résistance à la flexion et dureté Brinell de réseaux de polymères utilisés en odontologie [60].**

Par ailleurs, la présence de transitions thermomécaniques, telles que les relaxations sous-vitreuses ( $\beta$  par exemple), conduit à des chutes ponctuelles de la valeur des modules d'élasticité étudiés.

A température ambiante, les polymères de diméthacrylates photopolymérisés utilisés en odontologie se trouvent à l'état sous-vitreux entre  $T_\beta$  et  $T_g$ , avec un module de Young de l'ordre du GPa [73].

La présence de charges tend à augmenter la valeur des modules d'élasticité et d'autres propriétés mécaniques. L'équation de Halpin-Tsai permet de prendre en compte l'effet de la présence de charges sphériques dans un composite chargé [101], [106] :

$$E_r = 1 + \frac{5}{2} \cdot \phi \cdot \left[ \frac{2\left(\frac{E_d}{E_m}\right) - 2}{2\left(\frac{E_d}{E_m}\right) + 3} \right] \quad \text{Équation 1-11}$$

avec :

- $\Phi$  la fraction volumique de charges

- $E_r$  le ratio entre le module de Young de la résine composite  $E$  et le module de Young de la phase matricielle  $E_r = E/E_m$
- $E_d$  le module de Young de la phase dispersée
- $E_m$  le module de Young de la phase matricielle

Ainsi, le module élastique de certains composites dentaires utilisant les polymères précédemment cités peut avoisiner les 10 GPa grâce à l'incorporation de charges [107]. Néanmoins, l'ajout de charges tend à augmenter la viscosité du mélange réactif, ce qui peut affecter le degré de conversion [90].

Quelques auteurs ont observé une corrélation entre la dureté et le module d'élasticité pour des résines composites dentaires et ont montré l'influence positive de la polymérisation sur la dureté [108]–[110].

D'un point de vue clinique, la résistance à la flexion des résines composites dentaires doit être supérieure à 50 MPa, comme l'illustrent les exemples cités plus haut (Tableau 1-6) [60].

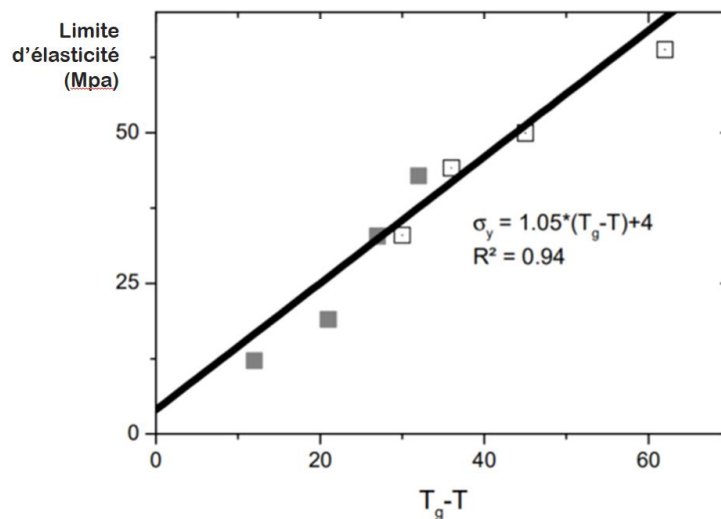
Le seuil d'élasticité peut être abordé d'après le modèle d'Eyring. Son approche consiste en l'idée qu'un segment d'une molécule de polymère nécessite de franchir une barrière d'énergie pour passer d'une position à une autre au sein du solide. Il en découle une relation entre le seuil d'élasticité, la vitesse de déformation et la température. Kambour propose expérimentalement une simplification de l'équation d'Eyring en supposant une vitesse de déformation constante ; elle relie également la température et le seuil d'élasticité [111], et est validée pour d'autres polymères (Figure 1-22) [112] :

$$\sigma_y = A.(T_g - T) + B$$

Équation 1-12

avec :

- $\sigma_y$  (MPa) le seuil d'élasticité
- $T_g$  (K) la température de transition vitreuse
- $T$  (K) la température de l'essai
- $A$  (MPa.K<sup>-1</sup>), compris entre 0,5 et 1 [113], et  $B$  (MPa) des facteurs expérimentaux dépendant du polymère



**Figure 1-22, Courbe du seuil d'élasticité en fonction de la température pour un réseau de PA6, (■) données avec différents teneurs en eau, (□) données avec différentes températures et (—) relation de Kambour [112].**

La diminution de la  $T_g$  entraîne donc une diminution du seuil d'élasticité.

Au-delà de la température de transition vitreuse, le réseau se trouve à l'état caoutchoutique et le comportement élastique peut être décrit par l'approche de Flory dans laquelle le module de Young

$E$  est proportionnel à la concentration de chaînes élastiquement actives (CEA) notée  $n_{CEA}$  (mol.m<sup>-3</sup>) [114]:

$$E = \frac{3\rho RT}{M_C} = 3 \cdot n_{CEA} RT \quad \text{Équation 1-13}$$

avec :

- $\rho$  (kg.m<sup>-3</sup>) la masse volumique
- $M_C$  (kg.mol<sup>-1</sup>) la masse molaire moyenne entre les nœuds de réticulation
- $R$  (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) la constante des gaz parfaits
- $T$  (K) la température
- $E$  (Pa ou J. m<sup>-3</sup>) le module de Young

A 175 °C, on obtient ainsi des valeurs de modules proches de 25 MPa pour des réseaux bisGMA-HEMA [115]. On obtient des valeurs de masse molaire moyenne proche de 0,5 kg.mol<sup>-1</sup> et de densité de chaînes élastiquement actives équivalente à 2 mol.kg<sup>-1</sup>, ce qui est en adéquation avec l'ordre de grandeur des valeurs présentées dans le Tableau 2-4, dans la mesure où le co-monomère HEMA tend à augmenter la masse molaire entre les nœuds de réticulation.

Une corrélation entre le module caoutchoutique et le degré de conversion a été observée pour l'UDMA [66]. Pour un matériau composite, le module d'élasticité à l'état caoutchoutique tend à augmenter avec la proportion de charge [116] :

$$E = E_m \cdot (1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad \text{Équation 1-14}$$

Avec :

- $E$  le module de Young de la résine composite
- $E_m$  Le module de Young de la matrice

- $\phi$  la fraction de charge dans le composite, où le 3<sup>ème</sup> terme «  $14.1 \times \phi^2$  » reflète l'interaction charge-charge, particulièrement pertinente pour les résines composites fortement chargés comme ceux utilisés en dentisterie.

Bien que le module de Young au plateau caoutchoutique soit peu pertinent cliniquement, il permet néanmoins d'estimer la concentration en chaînes élastiquement actives, qui est supposée diminuer en cas de dégradation hydrolytique.

#### 1.2.4.3 Propriétés mécaniques à la rupture

La ténacité exprime la capacité d'un matériau à absorber de l'énergie et à se déformer plastiquement avant de fracturer. Elle se détermine d'après l'équation de Griffith :

$$K_I = y \cdot \sigma \cdot (a \cdot \pi)^{1/2} \quad \text{Équation 1-15}$$

avec :

- $K_I$  (MPa.m<sup>1/2</sup>) la ténacité
- $\sigma$  (MPa) la contrainte nominale
- $a$  (m) la moitié de la longueur de la fissure
- $y$  un facteur géométrique lié à la forme de la fissure

Pour les résines composites dentaires, les valeurs avoisinent classiquement 0,5 et 1,5 MPa.m<sup>1/2</sup> [117]. Une matrice d'UDMA non chargée photopolymérisée atteint une valeur de 1,22 MPa.m<sup>1/2</sup> et augmente à 1,38 MPa.m<sup>1/2</sup> en cas de polymérisation à haute température et haute pression [40]. En comparaison avec d'autres polymères amorphes vitreux, on observe des valeurs de l'ordre 1,0-1,6 MPa.m<sup>1/2</sup> pour le PMMA [118]. Des résines composites renforcés à la fibre de verre peuvent atteindre une ténacité de 2,5 MPa.m<sup>1/2</sup> [119].

La résistance aux chocs a également été étudiée et semble comprise entre 5 et 9 kJ.m<sup>-2</sup> pour des matrices non chargées de poly(UDMA), poly(BisGMA) et poly(TEGDMA) [60].

Notons que les propriétés mécaniques de la rupture sont généralement influencées par les porosités induites par monomères de faible viscosité et les charges [120]. La différence de coefficient de dilatation thermique entre les charges et la matrice peut être à l'origine de tensions à leurs interfaces [11] d'où les fissures peuvent alors facilement se propager et réduire les propriétés mécaniques à la rupture du matériau.

Les résines composites dentaires représentent une famille de biomatériaux largement utilisés en odontologie compte tenu de la possibilité de mettre en œuvre des restaurations directement dans la bouche du patient, de leurs propriétés esthétiques satisfaisantes et de leur coût d'utilisation limité. Cependant l'utilisation de ces matériaux s'expose à de nombreuses limites, réduisant leur champ d'indication :

- La qualité des restaurations composites réalisées directement dans la bouche du patient est dépendante du praticien, du parfait respect du protocole d'utilisation, de la qualité de fabrication du produit et des conditions de conservation de ce dernier.
- Leurs propriétés mécaniques sont plus faibles que celles des tissus dentaires qu'ils remplacent.
- Leur vieillissement en milieu buccal se traduit par une instabilité des propriétés optiques du matériau et une perte d'adaptation du joint de la restauration qui gonfle sous l'effet de l'absorption hydrique et nécessite alors le remplacement de ces restaurations prématurément.

Les pistes d'amélioration des biomatériaux de la famille des résines composites dentaires s'orientent actuellement sur la composition et le mode polymérisation de ces derniers.

L'UDMA constitue une alternative pertinente aux polymères historiquement utilisés dans la composition des résines composites dentaires. Son incorporation à un réseau de charge associée



à une polymérisation sous haute température et haute pression (HT/HP) semble particulièrement prometteuse pour une utilisation sous forme de blocs usinables préfabriqués, élargissant ainsi le champ d'indication de ces biomatériaux.

Il est donc légitime de s'intéresser au comportement à long terme de l'UDMA polymérisé sous HT/HP.

### **1.3 Comportement à long terme. Les principaux types de vieillissement**

Le vieillissement d'un matériau peut se définir comme « tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ses causes ». Dans les conditions d'utilisation, le vieillissement du matériau peut occasionner une altération de ses propriétés, rendant ce dernier incompatible avec son cahier des charges. Les différents processus de vieillissement sont mécanique, physique et chimique, et peuvent être couplés [121] ; la température représentant systématiquement un rôle aggravant. Les deux principaux modes d'action de l'eau sont :

- Physique, par pénétration de l'eau dans le réseau
- Chimique, par réaction de l'eau avec le polymère.

Le vieillissement physique n'entraîne classiquement pas de dégradation de la structure du polymère, tandis que le vieillissement chimique est associé à des coupures de chaînes de la structure principale, des groupements latéraux et des nœuds de réticulation. Les principaux types de vieillissement en milieu humide ont d'ailleurs été décrits pour les polymères utilisés en dentisterie [122].

#### **1.3.1 Vieillissement mécanique**

Les principaux phénomènes de vieillissement mécaniques décrits pour les polymères et que l'on peut évoquer sont les suivants :

- **Fluage/relaxation :**

Ces phénomènes décrivent pour un matériau respectivement l'augmentation de la déformation sous une charge constante, et la diminution de la contrainte sous une déformation constante. Ils sont liés aux propriétés viscoélastiques et viscoplastiques du matériau. Dans les conditions d'utilisation du biomatériau étudié dans ce travail, ce phénomène semble intervenir de manière minime.

- **Fatigue :**

Ce phénomène intervient lors de la sollicitation d'un matériau par des contraintes répétées dont les valeurs sont pourtant inférieures au seuil de plasticité du matériau, entraînant en outre l'amorce et la propagation de fissures. Les cycles masticatoires auxquels sont soumis les biomatériaux de restauration dentaire laissent supposer que ce phénomène peut intervenir dans leur vieillissement. Les PICN commerciaux (Enamic®, Vitazahnfabrik, Allemagne) semblent être sensibles à ce phénomène [123]. La simulation de contraintes masticatoire à long terme montre une diminution de la résistance à la fracture des PICN d'environ 13 %, comparable aux autres blocs de résine composite [124].

- **Usure :**

Ce phénomène intervient également pour les biomatériaux dentaires dont les surfaces sont amenées à glisser au contact des dents et des restaurations adjacentes et antagonistes. Le PICN commercial se montre moins résistant à l'usure que l'émail et semble avoir un mode de dégradation comparable [125]. La résistance à l'usure situe les PICN commerciaux entre les blocs céramiques et les blocs de résine composite traditionnels [126]. Tout comme la zircone, les PICN commerciaux engendrent moins d'usure de l'émail des dents antagonistes que les céramiques renforcées à la leucite ou non [127], mais vraisemblablement plus que l'émail lui-même, comme cela a été montré avec la zircone [128]. Les PICN commerciaux se montrent donc plus conservateurs biologiquement sur le long terme que les céramiques traditionnelles. Pour les PICN commerciaux, une augmentation de la rugosité de leur état de surface a été observée à 3 ans en conditions cliniques [52] pouvant être à l'origine d'une moindre résistance à la fatigue [7].

### 1.3.2 Vieillissement physique

Pour ce mode de vieillissement, il s'agit uniquement d'une réorganisation spatiale des macromolécules sans réactions chimiques. On peut l'attribuer principalement à la modification du volume libre par relaxation physique, à la pénétration de solvant ou à la perte d'éléments constitutifs du matériau. Les principaux phénomènes de vieillissement physique décrits pour les polymères et que l'on peut évoquer sont les suivants :

- **Relaxation structurale :**

Lorsqu'un polymère refroidi depuis une température élevée (comme cela peut être le cas dans certains procédés de polymérisation), des changements de configuration macromoléculaire du réseau s'opèrent selon un équilibre thermodynamique. Cependant la mobilité moléculaire du matériau diminue. En dessous d'une certaine température, lors de la vitrification, la baisse de température imposée au matériau devient plus rapide que les changements de configuration qui doivent s'effectuer pour conserver cet équilibre. Le matériau adopte donc un état métastable à sa température d'utilisation. L'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique est d'autant plus important que la température à laquelle le matériau vieillit est basse.

Permise par une mobilité résiduelle au sein du matériau, une relaxation structurale peut alors se produire par un lent changement de la configuration du réseau macromoléculaire vers un état d'équilibre. Les molécules adoptent les configurations les plus stables, entraînant ainsi un tassement des chaînes qui densifie le matériau (une modification de la 4<sup>ème</sup> ou la 3<sup>ème</sup> décimale de la masse volumique peut être attendue). Le volume libre et la mobilité moléculaire se trouvent donc réduits, pouvant entraîner une fragilisation du matériau. Cependant, la vitesse de ce type de vieillissement sera d'autant plus faible que la température d'utilisation est basse. Il a été montré pour des réseaux de méthacrylates que ce phénomène est significatif pour des températures comprises entre  $T_g$  et  $T_g - 60$  °C [129]. Ce phénomène semble donc marginal dans le vieillissement physique d'un réseau d'UDMA utilisés à près de 100 °C sous la  $T_g$ .

Il est à noter que l'absorption de solvant possède un effet « rajeunissant » pour ce type de vieillissement.

#### - **Migration d'adjuvants :**

Les adjuvants migrent au sein du matériau, pouvant conduire à leur exsudation. Pour le matériau testé ici, aucun adjuvant n'est utilisé à l'exception de l'initiateur (BPO). Des monomères non réagis ou hydrolysés peuvent également être présents.

#### - **Absorption de l'eau :**

Ce phénomène est particulièrement intéressant dans le cadre d'un biomatériau utilisé en milieu humide, la cavité buccale, d'autant plus que la plupart des polymères utilisés en odontologie possèdent des groupements hydrophiles [122].

Dans le contexte d'un biomatériau à usage dentaire dont l'objectif est d'être pérenne plusieurs années dans le milieu buccal au contact de la salive, l'étude des phénomènes de vieillissement hydrique semble particulièrement pertinente.

Bien que des données scientifiques soient disponibles concernant l'absorption d'eau par l'UDMA photopolymérisé, l'étude des mécanismes associés à ce phénomène reste incomplète, et plus encore pour l'UDMA polymérisé sous HT/HP.

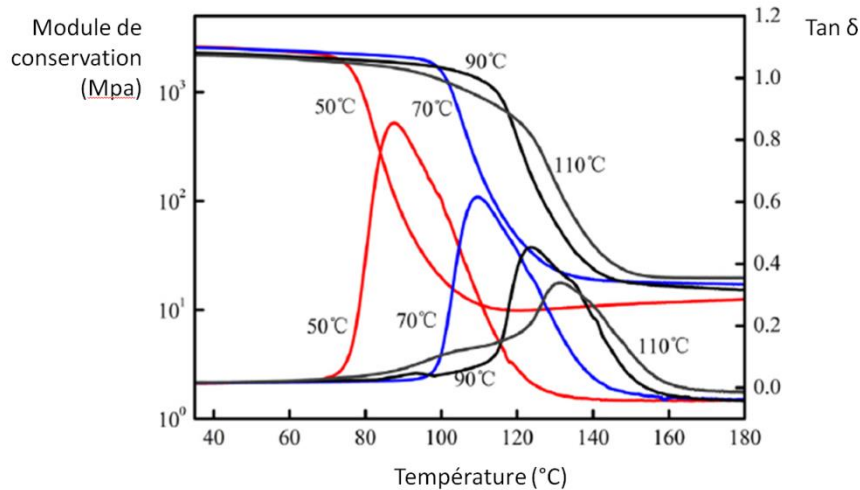
### **1.3.3 Vieillessement chimique**

Ce vieillissement est associé à un processus réactionnel qui peut être anaérobie (hydrolyse, radiolyse) ou aérobie (thermo-oxydation, photo-oxydation, radio-oxydation). Ces phénomènes sont généralement considérés comme irréversibles. Les principaux phénomènes de vieillissement chimique décrits pour les polymères et que l'on peut évoquer sont les suivants :

#### **1.3.3.1 Thermique**

L'effet d'une augmentation de la température peut modifier les propriétés du polymère et se manifester par une optimisation ou bien une dégradation des propriétés du matériau.

En effet, sachant que la polymérisation tend à s'interrompre lorsque la  $T_g$  du mélange réactif s'approche de la température de polymérisation, il est possible qu'une polymérisation de ce réseau non totalement réticulé au-delà de sa  $T_g$  provoque une reprise de la polymérisation (Figure 1-23).



**Figure 1-23. Thermogrammes issus de DMA de résines époxy post cuites à différentes températures [130].**

On observe que:

- le module vitreux varie très peu
- la  $T_g$  augmente (conformément à la loi de Pascault-DiBenedetto et de DiMarzio)
- le module au plateau caoutchoutique augmente, conformément à la relation établie par Flory pour un réseau au-delà de  $T_g$  ( Équation 1-13).

### 1.3.3.2 En milieu réactif

Ferracane [122] évoque deux principaux processus concernant les polymères dans le cadre des résines composites à usage dentaire :

- L'hydrolyse
- La réaction enzymatique

L'hydrolyse est un mode de vieillissement chimique issu de l'interaction entre l'eau et le polymère. L'hydrolyse peut conduire à des coupures de chaînes (dégradation) ainsi qu'à des soudures (réticulation). Certains polymères comme les polyamides et les polyesters peuvent être particulièrement sensibles à l'hydrolyse [88]. La réaction chimique de dégradation conduit à des

groupements acides et alcools, et peut se décrire de la manière suivante pour un uréthane (Figure 1-24) :



**Figure 1-24. Mécanisme général d'hydrolyse d'un groupement uréthane.**

Les acides étant généralement catalyseur de cette réaction, la production d'acides qui résulte de l'hydrolyse est susceptible d'entretenir un mode de dégradation autocatalytique [88]. Ce mécanisme tend également à augmenter l'hydrophilie du réseau en transformant des groupements modérément polaires en groupements à forte polarité.

Cette augmentation de l'hydrophilie peut être responsable à son tour d'une auto-accélération du phénomène d'hydrolyse par le biais de l'augmentation de la concentration en eau dans le polymère [88].

La cinétique de dégradation est conditionnée par les liaisons existantes dans le polymère, plus ou moins susceptibles d'être hydrolysées [131]. Si l'on s'intéresse aux demi-vies (temps nécessaire pour obtenir 50 % d'hydrolyse à pH=7 et 25 °C) de certains polymères, d'importantes différences peuvent être observées [132] (Figure 1-7).

| Structure       | Classe               | Demi-vie d'hydrolyse |
|-----------------|----------------------|----------------------|
| $-(R-CO-O-CO)-$ | <i>Polyanhydride</i> | <i>0,1 heure</i>     |
| $-(R-CO-O)-$    | <i>Polyester</i>     | <i>3,3 ans</i>       |
| $-(RO-CO-NH)-$  | <i>Polyuréthane</i>  | <i>42.000 ans</i>    |
| $-(R-CO-NH)-$   | <i>Polyamide</i>     | <i>83.000 ans</i>    |

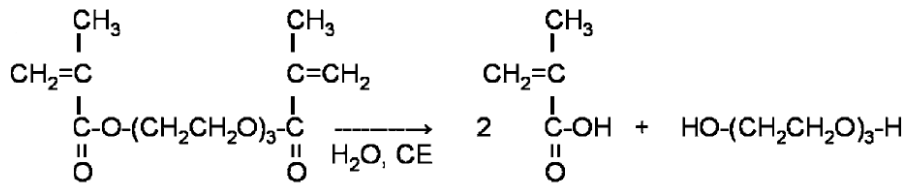
**Tableau 1-7. Exemples de demi-vies d'hydrolyses pour différents polymères (à pH=7 et température 25 °C) [132].**

On peut supposer qu'à 37 °C les demi-vies seraient plus courtes.

L'hydrolyse peut affecter aléatoirement les chaînes macromoléculaires. Dans le cas où les sites d'initiation des coupures entraînent l'élimination d'un monomère, il s'agira alors d'une dépolymérisation [133].

Certains auteurs ont décrit que l'hydrolyse pouvait être contrôlée par la diffusion, cette dernière étant lente [134]. Néanmoins, il est souvent admis pour des échantillons de faible épaisseur (millimétrique) que la diffusion de l'eau reste plus rapide que la réaction d'hydrolyse et n'entre donc a priori pas en compétition avec cette dernière.

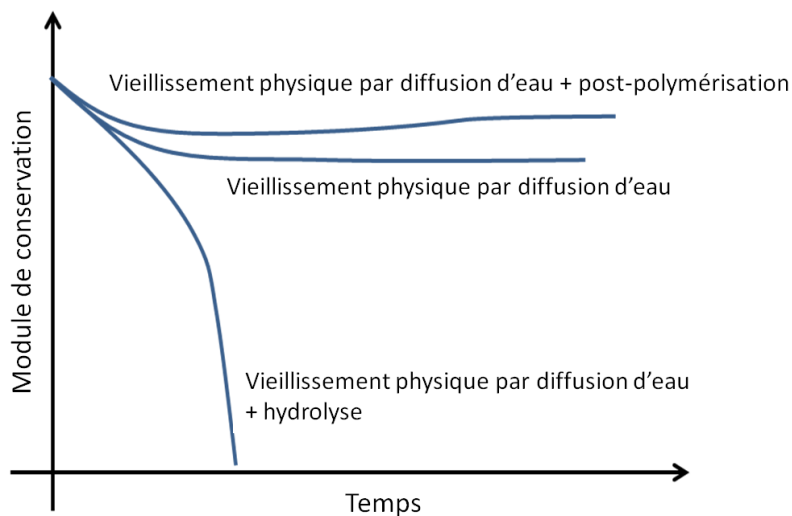
L'hydrolyse a été décrite pour des résines composites dentaires photopolymérisés [135] et des adhésifs dentaires [136]. L'exemple de l'hydrolyse des groupes méthacrylates du TEGDMA montre la formation de 2 acides méthacryliques et d'un diol (Figure 1-25).



**Figure 1-25. Réaction d'hydrolyse du TEGDMA en présence d'une enzyme [135].**

Les coupures de chaîne résultant de ce vieillissement entraînent un abaissement de la valeur de la masse moléculaire moyenne des chaînes du polymère. Ainsi la mesure de la masse moléculaire peut être envisagée pour caractériser l'avancement de l'hydrolyse.

L'UDMA possède deux sortes de groupements hydrolysables : ester et uréthane (dans un degré moindre). Dans les conditions d'utilisation de la résine composite dentaire, l'hydrolyse est donc susceptible d'altérer le matériau. Classiquement on peut schématiser de la manière suivante l'évolution d'une propriété mécanique en présence d'hydrolyse [137] (Figure 1-26).



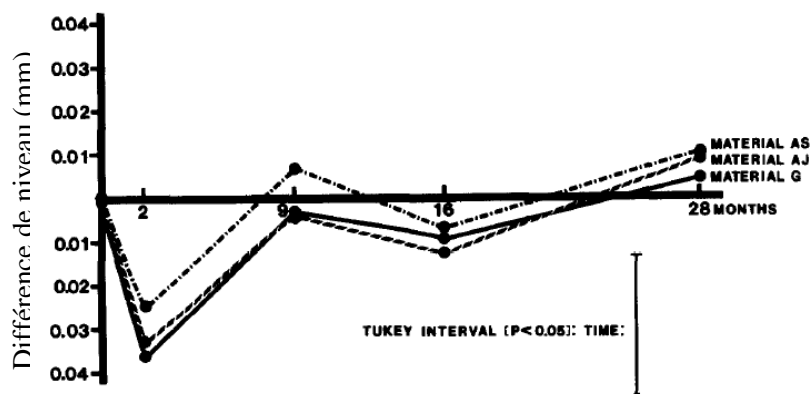
**Figure 1-26. Courbe d'évolution du module de conservation d'un réseau soumis à l'hydrolyse ou non [137].**

### 1.3.3.3 Biochimique

Des réactions enzymatiques de dégradation de polymères ont été décrites, favorisées bien souvent par l'hydrophilie des groupements constituant le polymère, la température, le pH, la population



microbienne présente [138]. La biodégradation du matériau s'effectue essentiellement en surface du matériau par un mécanisme d'hydrolyse, libérant des produits de dégradation. Dans le milieu buccal, une possible détérioration du polymère par des acides organiques doit donc être envisagée. Des auteurs ont montré une dégradation *in vivo* de composites avec changement de la rugosité à 1 mois [139] se stabilisant à 2 mois [140]. La perte de substance superficielle d'origine biochimique faisant suite à la dilatation initiale du réseau par absorption équivaut à une érosion qui peut être objectivée par les variations dimensionnelles des « niveaux moyens » des échantillons (Figure 1-27) [140].



**Figure 1-27. Niveaux moyens de différents matériaux (en millimètres). Les valeurs négatives indiquent un gain de volume et les valeurs positives indiquent une perte de volume [140].**

On peut supposer qu'une perte de masse liée à la dégradation biochimique du polymère immergé puisse également être observée à long terme. L'exposition à des estérases de polymères de BisGMA-TEGDMA photopolymérisés, entraîne une diminution de leur dureté et une moindre résistance à l'usure à 24-48h [141]. Les répercussions de l'exposition bactérienne à 30 jours (salive humaine ou bactérie *S.mutans*) sur les propriétés mécaniques d'un composite à base de BisGMA-TEGDMA ont été étudiées et montrent pour les échantillons exposés à la salive une diminution significative de la résistance à la flexion ( $\sigma$ ) par rapport à un échantillon immergé dans

de l'eau distillée (pour *S.mutans*, la diminution n'est pas significative). En revanche, le module d'élasticité (E) ne semble pas varier de manière significative quelles que soient les conditions [142].

Les propriétés mécaniques des résines composites dentaires sont donc affectées par les réactions biochimiques, essentiellement hydrolytiques, susceptibles de se produire dans la cavité buccale.

#### *1.3.3.4 Autres vieillissements chimiques*

D'autres phénomènes de vieillissement chimiques peuvent être cités mais ne semblent actuellement pas pertinents dans les conditions d'utilisation des résines composites dentaires : l'oxydation ainsi que les dégradations photochimiques et radiochimiques.

#### *1.3.3.5 Nature du solvant en milieu buccal*

La nature du solvant influe sur les phénomènes de vieillissement du réseau de polymère. Les conditions de réalisation des essais de vieillissement in vitro doivent se rapprocher des conditions d'utilisation de la résine composite. Dans le cas des résines composites dentaires, ceux-ci sont exposés à un milieu salivaire de manière permanente et à des aliments de manière ponctuelle mais régulière. Bien que la salive soit constituée pour 99 % de son volume par de l'eau, elle contient également des composés inorganiques (ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), de composés organiques (urée, glucose, acide urique, hormones, ARN) et de protéines (amylases, lipase...). Ces composants ont des fonctions variées : rôle tampon, digestion, lubrification, protection des tissus, minéralisation, antibactérien, antiviral. L'environnement buccal, quant à lui, est le vecteur de nombreuses bactéries et surtout de substances exogènes principalement issues de l'alimentation (acides, bases, alcool, sels, oxygène...). Il semble donc potentiellement plus agressif que l'eau.

Dans le cadre de l'étude du vieillissement des résines composites dentaires, l'utilisation de salive humaine est possible mais peu reproductible d'une étude à une autre. De nombreuses solutions de solvants ont donc été proposées pour reproduire le milieu buccal comme par exemple la salive artificielle selon la formule de Macknight-Hane et Withford [143] (Tableau 1-8) :

| Composition of the artificial saliva.                             |                                 |                                     |            |
|---|---------------------------------|-------------------------------------|------------|
| Compound  | Amount<br>g/l (distilled water) | Manufacturer                        | CAS        |
| Methyl 4-hydroxybenzoate  | 2.00                            | Sigma-Aldrich                       | 99-76-3    |
| Sodium carboxymethyl cellulose (CMC)                              | 10.00                           | Sigma-Aldrich                       | 9004-32-4  |
| Potassium chloride (KCl)  | 0.625                           | BHD Chemicals Ltd., Poole, England  | 7447-40-7  |
| Calcium chloride<br>(CaCl <sub>2</sub> )                          | 0.166                           | Sigma-Aldrich                       | 10043-52-4 |
| Potassium dihydrogen phosphate (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) | 0.326                           | May & Baker Ltd., Dagenham, England | 7778-77-0  |
| Magnesium chloride (MgCl <sub>2</sub> )                           | 0.059                           | Sigma-Aldrich                       | 7786-30-3  |
| Potassium hydroxide (KOH)   | To adjust pH to 6.75            | May & Baker Ltd., Dagenham, England | 1310-58-3  |

**Tableau 1-8. Composition de la salive artificielle selon la formule de Macknight-Hane et Withford [143].**

Outre l'eau déminéralisée, la FDA (Food and Drug Administration) propose l'utilisation de solvants plus agressifs, pour mimer l'action de la nourriture en bouche: solution SAGF (Salive Artificielle Gal Fovet) [144], solution d'éthanol/eau (75 vol. %) [145], solution d'éthanol pur. Ces deux derniers solvants possèdent en effet une action plus importante que l'eau déminéralisée seule [146].

L'utilisation d'eau distillée seule comme solvant à des fins expérimentales ne constitue donc pas l'alternative la plus proche des conditions buccales, mais elle permet de mieux isoler des autres mécanismes de vieillissement (chimique, biochimique) les interactions qui existent entre le matériau expérimental et son principal solvant. De plus, certains auteurs remarquent que la pénétration de l'eau ou de la salive artificielle ont des effets proches, suggérant un rôle prépondérant de l'eau [147].

#### **1.4 Données sur les propriétés mécaniques des résines composites dentaires en milieu humide**

Des données sont disponibles concernant les résines composites dentaires photopolymérisés.

Les modules de conservation ( $E'$ ) obtenus par analyse mécanique dynamique (DMA) pour des résines composites photopolymérisés usuels à base de bis-GMA, TEGDMA ou d'UDMA sont généralement compris entre 5 GPa et 10 GPa. Les températures de transition vitreuse sont généralement comprises entre 95 et 125 °C [148].

Le rôle de l'exposition à l'eau de ces composites a également été exploré. L'impact de l'exposition à l'humidité se traduit par une diminution de  $E'$  de 1 GPa à 2 GPa et une diminution de la  $T_g$  de l'ordre de 10 °C [148].

Des pourcentages de prise de masse de 0,56 % à 0,76 % sont généralement observés et varient selon la composition de la matrice. Ils augmentent à des valeurs de 2,41 % à 3,91 % lorsque la matrice seule est étudiée [149]. Cela montre l'intérêt de se concentrer sur le rôle de la matrice dans l'étude du vieillissement en milieu humide.

Concernant la matrice, la photopolymérisation permet d'atteindre des degrés de conversion de l'ordre de 39,0 % (Bis-GMA) à 69,6 % (UDMA) pour les polymères les plus couramment utilisés. La  $T_g$  est alors comprise entre 65 °C (TEGDMA) et 68 °C (UDMA) et donc proche de la température d'utilisation du matériau [62].

Il convient donc d'approfondir les propriétés des matrices thermo-polymérisées sous HT/HP afin de mieux comprendre leur rôle dans le comportement à long terme des blocs de composites dentaires en milieu buccal.

## **1.5 Limites des données scientifiques actuelles et stratégie d'étude**

Cette synthèse bibliographique qui précède nous montre que les résines composites dentaires ont déjà été largement étudiées d'un point de vue mécanique et plus récemment sur le plan du vieillissement par absorption hydrique. Ce dernier phénomène constitue un risque d'altération à long terme des propriétés initiales des résines composites vers un seuil critique pour la pérennité de restauration dentaire. La synthèse bibliographique fait apparaître que :

- La quasi-totalité des matrices de polymère et des résines composites déjà étudiés sont photopolymérisés et contiennent généralement des adjuvants.
- Pour les résines composites étudiés, les charges sont généralement dispersées ; il ne s'agit pas d'une matrice infiltrée. Pour le PICN, le rôle de la phase minérale sous forme de réseau et donc de son interface ne sont donc pas clarifiés.

- L'originalité et l'aspect innovant de la méthode de conception de ce nouveau composite étudié (polymérisation HT/HP, matrice infiltrée) justifie de manière générale le peu de données scientifiques disponibles.

Les PICN présentent certaines propriétés comme le module d'élasticité dont les valeurs sont plus élevées que celles des résines composites à charges dispersées, les rapprochant alors des tissus dentaires. Pourtant, comme nous avons pu le voir, les conséquences de certains types de vieillissement sur les PICN sont typiques des résines composites dentaires classiques. Cela laisse envisager un rôle prépondérant de la matrice d'UDMA sur la phase minérale dans le vieillissement hydrique des PICN, et ce malgré l'organisation en réseau de cette dernière.

## **1.6 Conclusion**

Les résines composites dentaires à charges dispersées sont classiquement employées pour la restauration des délabrements des tissus durs de la dent. Bien que satisfaisants, ces matériaux et plus particulièrement leur matrice restent sensibles au vieillissement en milieu buccal qui conduit classiquement à un gonflement ainsi qu'à une altération des propriétés mécaniques ou encore optiques. Cela impacte donc directement la durée de vie de ces restaurations et la nécessité de leur renouvellement. La mise au point des PICN s'inscrit directement dans une stratégie d'amélioration des résines composites traditionnels. Actuellement, des données manquent concernant l'étude du vieillissement par absorption hydrique des PICN. L'étude dans un premier temps de la matrice d'UDMA « pure » polymérisée sous HT-HP, plus sensible à l'eau que le réseau vitrocéramique, devrait permettre de mieux comprendre les mécanismes de vieillissement des PICN et leur impact sur les propriétés mécaniques.

Quels sont les mécanismes impliqués dans le vieillissement en milieu hydrique de l'UDMA polymérisé HT/HP ? Quelle est l'influence des conditions de polymérisation ? Une optimisation des propriétés des résines composites de restauration dentaires est-elle permise par les PICN ?

Le présent travail a donc pour objectif :

- 1- De comprendre les mécanismes d'interaction entre l'eau et l'UDMA polymérisé sous HT/HP et d'évaluer le rôle de la pression de polymérisation.
- 2- De rechercher les éventuelles conséquences mécaniques associée au vieillissement en milieu humide de l'UDMA polymérisé sous HT/HP



## 2 CARACTERISATION DU MATERIAU ET ROLE DE LA PRESSION DE POLYMERISATION

### 2.1 Introduction

Le clinicien qui utilise les résines composites dans la bouche de ses patients a besoin de connaître les propriétés initiales du matériau, mais également d'anticiper son vieillissement. La restauration dentaire doit en effet conserver les propriétés attendues à long terme. La méthode de polymérisation sous HT/HP s'est montrée particulièrement prometteuse et nécessite maintenant de rechercher le meilleur rapport entre le procédé de fabrication et les propriétés obtenues comme l'illustre le diagramme de temps – température - transformation (Figure 2-1). Il faut en effet pouvoir atteindre un taux de conversion important (réticulation complète) en des temps raisonnables, ce qui implique d'élever la température pour éviter la vitrification. Mais cette élévation de la température ne doit pas conduire à une dégradation prématurée du réseau lors de sa polymérisation.

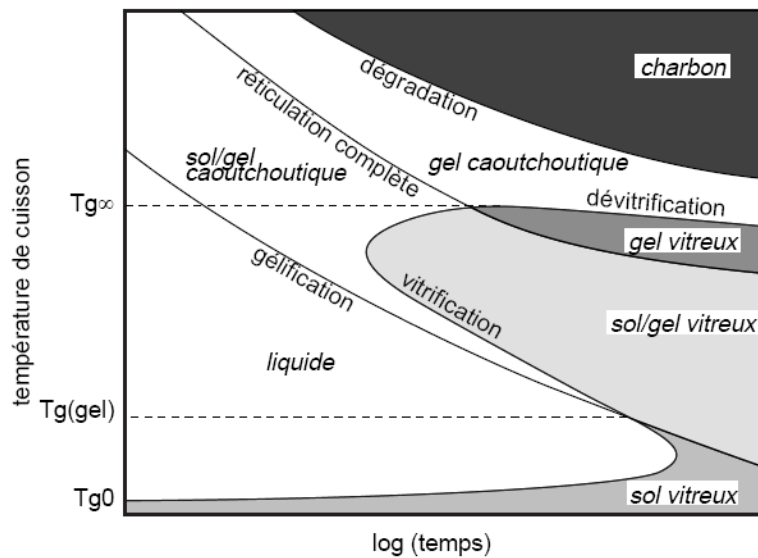


Figure 2-1. Diagramme TTT générique montrant les températures critiques et les différents états du polymère [150].



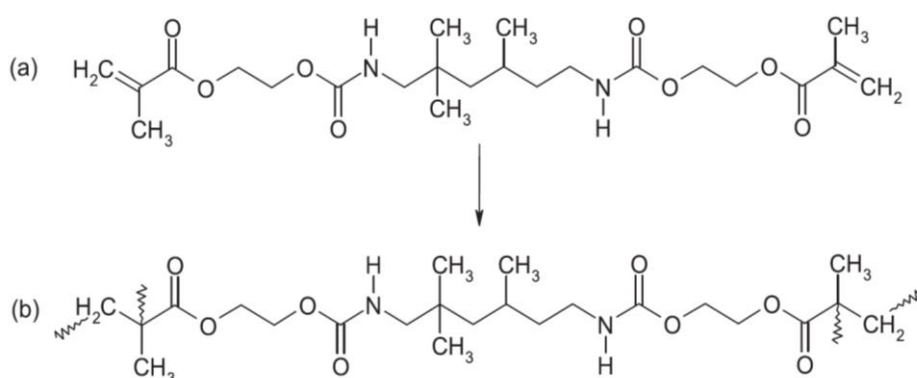
L'étude du module d'élasticité du matériau est intéressante en première approche pour suivre la polymérisation, mais comme cela sera rediscuté par la suite, des indicateurs plus fins doivent être utilisés, à la fois pour contrôler la polymérisation mais également pour suivre les mécanismes de vieillissement.

Afin de comprendre le rôle des conditions de polymérisation dans les mécanismes de vieillissement de l'UDMA en milieu humide, des échantillons de matrice d'UDMA sont fabriquées dans différentes conditions de polymérisation. Ces échantillons sont ensuite testés afin de pouvoir décrire et modéliser leurs propriétés mécaniques et thermomécaniques.

## 2.2 Matériaux et méthodes d'élaboration

### 2.2.1 Matériaux

Les blocs de polymères ont été réalisés à partir d'UDMA ( $C_{23}H_{38}N_2O_8$ ,  $M=470,56 \text{ g.mol}^{-1}$ , CAS n° 41137-60-4 ; Esstech, Allemagne) (Figure 2-2) associé à 0,5 % en masse de peroxyde de benzoyle (BPO) ( $M=242 \text{ g.mol}^{-1}$ , réf 00213 ; Sigma Aldrich, Steinheim, Allemagne) et polymérisés à haute température et haute pression (HT/HP). Pour la confection des PICN, la phase minérale est obtenue à partir de poudre de céramique vitreuse VITA Mark II (VITA Zahnfabrik, Allemagne) dont la taille caractéristique D50 est de  $5,13 \mu\text{m}$  (données fournisseur).



**Figure 2-2. Monomère d'UDMA avant polymérisation (a) et allure de la chaîne après polymérisation (b).**

### 2.2.2 Méthode de fabrication des échantillons

Pour les PICN, la poudre de céramique vitreuse est mélangée avec de l'eau et représente 56 % de la fraction volumique du mélange. Ce dernier est ensuite séché à température ambiante une journée pour s'agglomérer. Les blocs obtenus sont alors séchés 2 heures à 160 °C dans un four, puis frittés 2 heures à 800 °C. Une silanisation du bloc est ensuite effectuée par du methacryloxypropyl-tri-oxy-silane pré-hydrolysé (Sigma Aldrich, Saint-Louis, USA) puis chauffé à 140 °C pendant 6 heures. Ce bloc est enfin infiltré par le mélange réactif d'UDMA et polymérisé à différentes pressions.

Une polymérisation de 100 grammes de produit pendant 4 heures à 90 °C a été réalisée à différentes pressions allant de 0,1 MPa à 350 MPa par paliers de 50 MPa. A température ambiante, la polymérisation s'effectue dans un four (Memmert, Schwabach, Germany), et sous pression, dans un tube de silicone de diamètre interne de 25 mm dans un autoclave construit au laboratoire et représenté ci-après (Figure 2-3).



**Figure 2-3. Autoclave artisanal de polymérisation HT/HP.**

Les cylindres d'UDMA ou de PICN ainsi obtenus peuvent également faire l'objet d'une post-polymérisation de 1 heure à 160 °C dans une étuve.

## **2.3 Techniques expérimentales**

### **2.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La calorimétrie différentielle à balayage, ou Differential Scanning Calorimetry (DSC), permet d'étudier les phénomènes exo- ou endo-thermiques qui se produisent par exemple lors de la transformation physico-chimique d'un matériau (transition vitreuse par exemple) ou d'une réaction chimique. La DSC évalue l'énergie absorbée ou libérée par un échantillon donné au cours d'une augmentation ou d'une diminution de la température, ou au cours d'un isotherme.

On cherche ici à déterminer la température de cuisson du monomère d'UDMA ainsi que la  $T_g$  du monomère et du polymère.

L'appareil de DSC (DSC Q10, TA Instruments, New Castel, Etats-Unis) a pour principe de mesurer la différence de flux de chaleur entre un échantillon d'UDMA et une coupelle témoin lors d'un cycle de température. Le logiciel TA Universal Analysis a été utilisé pour traiter les données. L'appareil a été préalablement calibré avec de l'indium afin de contrôler les valeurs de la température et de l'enthalpie.

Afin d'étudier la réaction de polymérisation, environ 10 mg d'un mélange réactif d'UDMA et de peroxyde de benzoyle (BPO) (0,05 % en masse) ont été placés dans une coupelle standard scellée, puis soumis à une rampe en température de -50 °C à 250 °C à une vitesse de chauffe de 10°C/min, suivie d'un second cycle avec un retour à -50 °C et une montée à 210 °C à la même vitesse de chauffe.

Afin de caractériser les réseaux polymérisés, des analyses thermiques différentielle ont également été effectuées pour de l'UDMA polymérisé aux différentes pressions (0,1 MPa à 100 MPa, 200 MPa et 300 MPa) avec 3 mesures. Ces analyses ont consisté en un balayage en température (sous flux d'azote) de -50 °C à 250 °C à une vitesse de chauffe de 10 °C/min, suivi d'un retour à -50 °C à la même vitesse de chauffe et enfin une seconde montée à 250 °C toujours à la même vitesse. Dans ce cas, la DSC peut également permettre d'identifier des phénomènes de vieillissement par relaxation structurale (VRS) évoqués précédemment, et traduits sur la DSC par un « overshoot » au passage de la  $T_g$ .

### 2.3.2 Détermination du degré de conversion par spectroscopie du proche infrarouge

Les degrés de conversion des monomères ont été déterminés en effectuant dix mesures par spectroscopie du proche infrarouge avec des échantillons de 19 mm x 12 mm x 1 mm préparés avec une tronçonneuse de précision IsoMet (Buehler, Esslingen, Germany) et polis avec du papier de grain P1200 (Struers) sous aspersion d'eau. Le degré de conversion est mesuré avec un appareil de FTIR Nicolet IS-10 (Thermo Scientific, Madison, WI, USA), en mode transmission, dans le proche infrarouge avec une source NIR 714–016300 (Thermo Scientific, Madison, WI, USA). Le spectre obtenu en moyennant 384 scans avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup>. Le degré de conversion a été calculé à partir du pic d'absorption de la fonction =CH à 6164 cm<sup>-1</sup> selon l'équation suivante [151] :

$$DC (\%) = \left( 1 - \frac{P}{M} \right) \times 100 \quad \text{Équation 2-1}$$

Avec P et M les aires respectives mesurées pour l'échantillon polymérisé (polymère ou composite PICN) et l'échantillon non polymérisé (monomère ou mélange monomère-charge).

### 2.3.3 Mesure de la masse volumique

La masse volumique des différents échantillons est déterminée à l'aide d'une balance de densité (XS105 DualRange, Mettler Toledo, Suisse) (précision +/- 0,01 mg) avec laquelle la masse de l'échantillon est mesurée lorsque celui-ci est dans l'air  $m_{air}$  et puis dans un solvant  $m_{solvant}$  (dont la masse volumique  $\rho_{solvant}$  est connue et plus faible que le polymère, ici l'eau). La masse volumique des échantillons d'UDMA  $\rho_{UDMA}$  sera donnée par l'équation :

$$\rho_{UDMA} = \rho_{solvant} \times \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \quad \text{Équation 2-2}$$

Les mesures ont été effectuées à 3 reprises pour chaque pression de polymérisation (0,1 MPa, 100 MPa, 200 MPa et 300 MPa).

### 2.3.4 Essai mécanique dynamique (DMA)

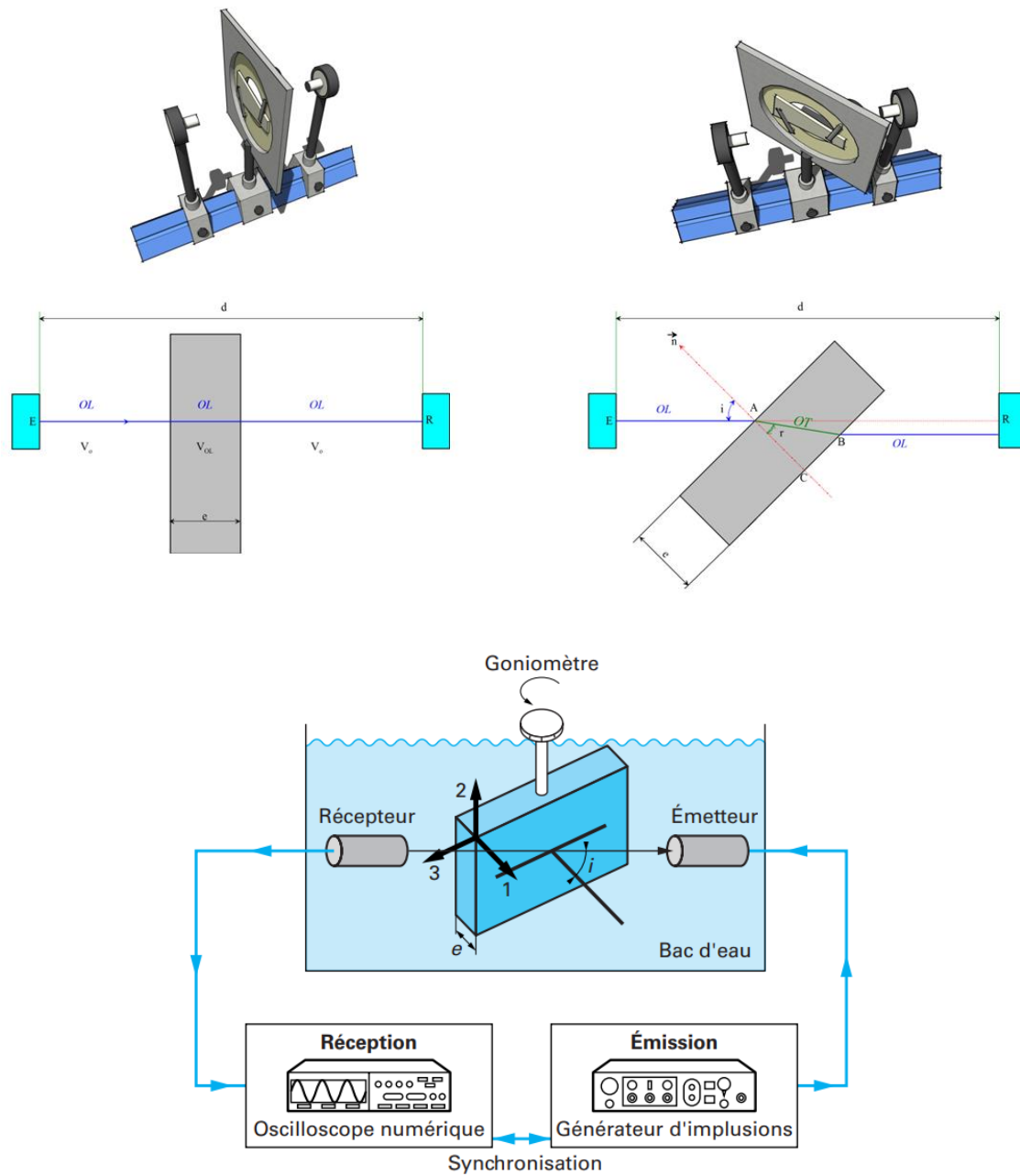
L'analyse mécanique dynamique, ou Dynamic Mechanical Analysis (DMA), permet d'étudier les propriétés viscoélastiques des polymères et de leurs composites. Elle consiste à mesurer la réponse d'un échantillon à une force sinusoïdale à une température donnée. Une contrainte ou une déformation donnée peuvent être appliquées à une fréquence donnée et selon une orientation choisie (compression, traction, flexion, cisaillement...). L'enregistrement de la déformation ou de la contrainte alors engendrée permet d'établir les propriétés viscoélastiques du matériau avec notamment le module complexe  $E^*$  possédant une composante élastique : le module de conservation  $E'$  et une composante visqueuse : le module de perte  $E''$ . Le facteur d'amortissement  $\tan \delta (E''/E')$  traduit l'énergie de dissipation. Il est ainsi possible d'objectiver des transitions d'état pour ces matériaux, traduisant les mouvements des chaînes de polymères. En ce sens, la température de transition vitreuse  $T_g$  est déterminée à la valeur maximale du pic d'amortissement autrement dit au pic positif des valeurs de  $\tan \delta$ . Il est ainsi possible d'objectiver des transitions (fusion,  $T_g$ ...) pour ces matériaux, traduisant les mouvements des chaînes de polymères.

La DMA permet entre autres d'étudier les propriétés thermomécaniques d'un échantillon en fonction de la température. C'est donc un moyen d'investigation pertinent pour déterminer les mobilités liées à la  $T_g$  et aux relaxations sous-vitreuses.

L'analyse a été effectuée avec un montage en flexion trois points en complément d'un contrôleur d'analyse thermique (7DX, PerkinElmer). Des échantillons rectangulaires de dimension 4 mm x 20 mm x 1 mm (+/- 0,1) ont été préparés avec une tronçonneuse de précision IsoMet (Buehler, Esslingen, Germany) et polis avec du papier de grain P1200 (Struers). Pour les échantillons d'UDMA, les mesures ont été effectuées sur un montage de flexion trois points avec un écartement de 10 mm, une force statique de 0,3+/-0,02 N, une force dynamique de 0,2+/-0,02 N, à 1 Hz, sur une rampe de température de 30 °C à 180 °C avec des paliers de 2 °C.min<sup>-1</sup>, suffisante pour permettre de mettre en lumière la transition vitreuse. Pour les échantillons de PICN, les paramètres ont différé au niveau de l'écartement à 15 mm pour le montage en flexion trois points, une force statique de 2,5+/-0,02 N et une force dynamique de 2,2+/-0,02 N.

### 2.3.5 Mesure ultrasonique (US)

Un disque d'UDMA de dimensions connues est plongé dans un bain d'eau et traversé par une onde ultrasonore selon deux angles d'incidences prédéfinies. Une sonde émettrice et une sonde réceptrice permettent de caractériser l'onde à l'aide d'un oscilloscope. Les essais US ont été réalisés avec une méthode pulsée à 5 MHz à température ambiante (21 °C) sur des échantillons discoïdes (18 mm de diamètre par 2 mm d'épaisseur) polymérisés aux pressions suivantes : 0,1, 100, 200 et 300 MPa. Les vitesses de propagation des ondes longitudinales ( $v_{OL}$ ) qui sollicitent en cisaillement et des ondes transversales ( $v_{OT}$ ) qui sollicitent en traction et cisaillement (Figure 2-4) ont été enregistrées sur un oscilloscope (LeCroy 9450 Dual 350 MHz). Le découplage de ces deux ondes permet ensuite de calculer les valeurs du module d'élasticité longitudinale (E) et du module de cisaillement (G).



**Figure 2-4. Montage de l'échantillon pour l'enregistrement et la détermination des vitesses de propagation des ondes ultrasonore longitudinales (OL) et transversales (OT) [152].**

La masse volumique  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) a été déterminée préalablement par pesée hydrostatique pour chaque échantillon. Chaque mesure a été réalisée sur trois échantillons pour chaque pression de polymérisation. Le module d'élasticité longitudinale (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) ont été déterminés de la façon suivante :



$$v_{OL}^2 = \frac{E}{\rho} \times \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad \text{Équation 2-3}$$

$$v_{OT}^2 = \frac{G}{\rho} \times \frac{E}{2\rho(1+\nu)} \quad \text{Équation 2-4}$$

Dans le cas d'un matériau isotrope,  $E$  et  $G$  sont liés par la relation suivante :

$$E = 2G(1 + \nu) \quad \text{Équation 2-5}$$

La méthode ultrasonique a été choisie pour la relative simplicité de mise en œuvre et le fait qu'un seul échantillon de matériau soit théoriquement nécessaire [152]. Elle permet en outre d'estimer le « module à 0 K » relié à l'énergie cohésive (alors que la méthode de DMA se limite à -80 °C.

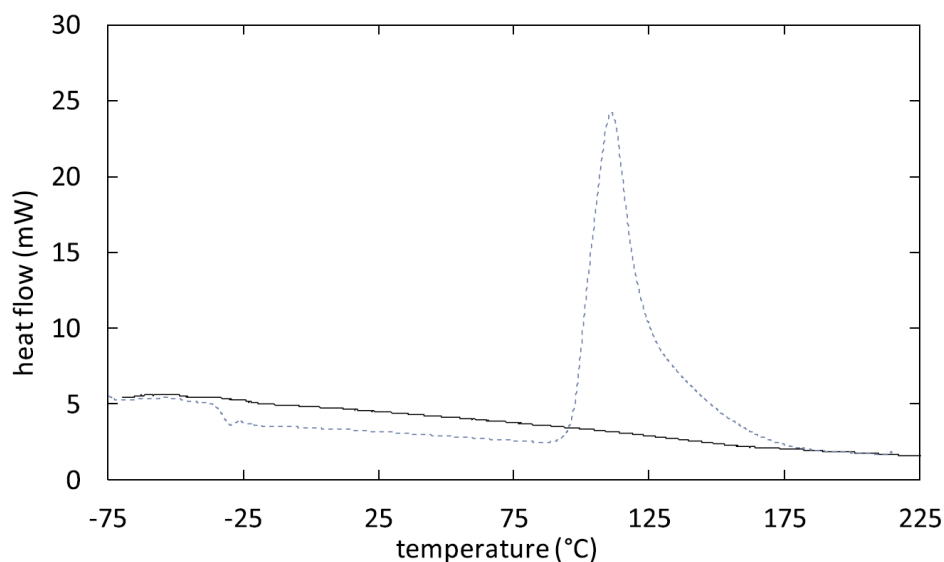
### 2.3.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique d'analyse permettant de mesurer les variations de masse d'un matériau en fonction de la température à laquelle il est porté et du temps dans une atmosphère contrôlée. Une perte de masse du matériau traduit l'évaporation d'un composé volatil à la suite d'une réaction (dégradation, déshydratation). Certains auteurs se servent également de cette technique pour comparer la proportion de charge dans les résines composites dentaires par rapport aux données du fabricant [153].

Ici une montée en température de la température ambiante à 150 °C est effectuée à un rythme de 20 °C/min puis à 10 °C par minute jusqu'à 160 °C. L'échantillon est ensuite maintenu à 160 °C pendant 120 minutes. Les échantillons d'UDMA ont été préalablement séchés sous vide à 50 °C jusqu'à stabilisation de la masse du matériau (+/- 0,1 mg) (XS105 DualRange, Mettler Toledo, Suisse) (précision +/- 0,01 mg). Trois analyses ont été effectuées pour chaque pression de polymérisation étudiée.

## 2.4 Résultats de l'étude des transitions vitreuses de l'UDMA

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du mélange réactif d'UDMA a permis de déterminer les valeurs de températures de transition vitreuse du monomère et du polymère et les sauts de capacité thermique correspondants (**Figure 2-5**).



**Figure 2-5. Analyse DSC du mélange réactif d'UDMA (ligne en tiretés) et de l'UDMA polymérisé (ligne pleine).**

La DSC nous permet d'observer les résultats suivants pour le premier balayage de température :

- la température de transition vitreuse du monomère d'UDMA ( $T_{g0}$ ), qui se manifeste par un saut de capacité thermique ( $\Delta C_{p0}$ ) vers  $-30$  °C, en cohérence avec la valeur de  $-35$  °C obtenue par d'autres auteurs [62].
- la température de polymérisation de l'UDMA qui se manifeste par un pic de libération de chaleur vers  $97$  °C.

Le second balayage de température nous donne :

- la température de transition vitreuse du polymère d'UDMA ( $T_{g100}$ ), signalée par la dérivée maximale de la courbe, est située entre  $25$  °C et  $225$  °C.
- le saut de capacité thermique ( $\Delta C_{p100}$ ) liée à la  $T_{g100}$ .

Ces résultats sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 2-1) et serviront ensuite en vue de leur application dans la loi de Pascault Di Benedetto.

| $T_{g0}$ | $\Delta C_{p0}$ | $T_{g100}$ | $\Delta C_{p100}$ | $\lambda = \Delta C_{p100} / \Delta C_{p0}$ | $(T_{g100} - T_{g0}) / \lambda$ |
|----------|-----------------|------------|-------------------|---|---------------------------------|
| -30,7    | 0,585           | 137,9      | 0,470             | 0,806                                       | 209,4                           |

**Tableau 2-1. Valeurs mesurées par DSC des transitions vitreuses ( $T_g$ ) et des sauts de capacité thermique ( $\Delta C_p$ ) pour le monomère (indice 0) et le réseau polymérisé (indice 100).**

## 2.5 Résultats des propriétés mécaniques initiales de l'UDMA

Le coefficient de Poisson, le module d'élasticité et le module de cisaillement ont été mesurés à très haute fréquence (Tableau 2-2). Les valeurs à haute fréquence reflètent le comportement du matériau à très basse température et peuvent être reliées à l'énergie cohésive [104].

| Pression de polymérisation (MPa) | 0,1           | 100           | 200           | 300           |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Degré de conversion (%) [66]     | 89 ± 2        | 94 ± 1        | 96 ± 1        | 97 ± 1        |
| T <sub>g</sub> (°C)              | 118 ± 1       | 137 ± 2       | 143 ± 1       | 141 ± 2       |
| T <sub>g</sub> (°C)[66]          | 121,60 ± 2,62 | 126,80 ± 2,00 | 136,40 ± 2,61 | 137,2 ± 1,79  |
| ρ (kg.m <sup>-3</sup> )          | 1201 ± 0      | 1202 ± 0      | 1207 ± 0      | 1204 ± 0      |
| E (GPa)                          | 6,210 ± 0,052 | 6,190 ± 0,026 | 6,450 ± 0,062 | 6,437 ± 0,031 |
| G (GPa)                          | 2,293 ± 0,040 | 2,313 ± 0,012 | 2,403 ± 0,021 | 2,393 ± 0,015 |
| ν                                | 0,357 ± 0,010 | 0,347 ± 0,003 | 0,342 ± 0,003 | 0,345 ± 0,001 |
| σ <sub>f</sub> (MPa)             | 151,2 ± 8,3   | 158,9 ± 13,0  | 165,1 ± 10,7  | 169,6 ± 8,8   |
| E <sub>f</sub> (GPa)             | 2,09 ± 0,22   | 2,08 ± 0,31   | 2,50 ± 0,36   | 2,35 ± 0,28   |
| Module de Weibull                | 21,88         | 14,43         | 18,17         | 22,90         |

**Tableau 2-2. Caractérisation initiale (valeurs moyenne et déviations standard) d'échantillons d'UDMA (n= 10 pour le degré de conversion, n=8 pour la T<sub>g</sub>, n=3 pour ρ, E, G et ν, n=15 pour σ<sub>f</sub> et E<sub>f</sub>).**

Les résultats obtenus indiquent que la pression de polymérisation a bien une influence sur les propriétés mécaniques du matériau. Les valeurs de T<sub>g</sub> sont en adéquation avec celles d'autres auteurs [66].

D'autres auteurs avaient également observé à pression ambiante qu'une polymérisation incomplète avait pour conséquence une diminution des propriétés mécaniques du polymère [90] (Tableau 2-3).

| Degré de conversion (%) | E (GPa) | K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> ) | σ <sub>f</sub> (MPa) | Dureté (kg.mm <sup>-2</sup> ) |
|-------------------------|---------|---|----------------------|-------------------------------|
| 55                      | 6,38    | 1,29                                    | 88,7                 | 63,5                          |
| 60                      | 8,94    | 1,61                                    | 109,2                | 73,2                          |
| 61                      | 10,35   | 1,70                                    | 115,2                | 77,0                          |
| 64                      | 11,41   | 1,89                                    | 117,1                | 86,3                          |
| 66                      | 14,27   | 2,19                                    | 155,4                | 93,4                          |

**Tableau 2-3. Relation entre le degré de conversion d'un composite de BisGMA-TEGDMA photopolymérisé et ses propriétés mécaniques [90].**

Ici l'augmentation de la pression de polymérisation tend à augmenter le degré de conversion, la masse volumique, la T<sub>g</sub> et les valeurs de modules à très basse température. Néanmoins cet effet n'est plus observé après 200 MPa, laissant penser qu'une pression polymérisation optimale se situerait entre 200 MPa et 300 MPa. En effet, la pression de polymérisation permet d'améliorer la réactivité des molécules. Néanmoins, au-delà d'un certain seuil de pression, la mobilité des chaînes décroît, ainsi que le taux de polymérisation [86]. Ce phénomène pourrait être atténué par l'exothermie.

## 2.6 Discussion et analyse des valeurs de T<sub>g</sub>

### 2.6.1 Discussion sur la valeur maximale de température de transition vitreuse des réseaux totalement polymérisés

Di Marzio [95] propose une relation permettant de relier la température de transition vitreuse d'un réseau totalement polymérisé T<sub>g∞</sub> en fonction de son degré de réticulation et à partir de la valeur de T<sub>gl</sub>, la température de transition vitreuse du polymère linéaire fictif.

$$T_{g100} = \frac{T_{gl}}{1 - (K_{DM} \cdot F \cdot n_{100})} \quad \text{Équation 2-6}$$

La relation de Di Marzio permet donc d'estimer un optimum pour la  $T_g$ . Une méthode de calcul a été proposée afin de déterminer la  $T_{gl}$  de réseaux réticulés, donc à partir d'une situation fictive de répétition d'unités constitutives faites de monomères non réticulés [96]. Cette estimation de la  $T_{gl}$  suppose qu'il s'agit d'une grandeur additive. Selon la méthode proposée par Bellenger et Verdu, la  $T_{gl}$  peut être obtenue de la manière suivante :

$$T_{gl} = \frac{M_{UCR}^*}{\sum M_i T_{gli}^{-1}} \quad \text{Équation 2-7}$$

Dans le cas d'un poly-UDMA, l'unité répétitive « fictive » est faite de :

- 2 chaînes courtes faites d'un groupe méthyle (-CH<sub>2</sub>-)
- 1 chaîne longue contenant un segment avec 2 groupements esters et 2 groupements uréthanes

On obtient ainsi :

$$\frac{M}{T_{gl}} = 10 \times \left(\frac{M}{T_g}\right)_{>CH_2} + 2 \times \left(\frac{M}{T_g}\right)_{ester} + 2 \times \left(\frac{M}{T_g}\right)_{urethane} + \left(\frac{M}{T_g}\right)_{>C(CH_3)_2} + \left(\frac{M}{T_g}\right)_{>CH-CH_3} \quad \text{Équation 2-8}$$

Contrairement aux groupements ester, uréthane et éthyle, les contributions molaires du méthylène et de l'isopropyle sont connues [96]. Afin d'en obtenir une estimation, on peut procéder de la manière suivante.

La température de transition vitreuse du polypropylène en phase amorphe est d'environ 0 °C [154], [155], donc :

$$M/T_g = (M/T_g)_{CH_2} + (M/T_g)_{>CH_2-CH_3} = 42/273 = 0,1538 \text{ g.mol}^{-1}.K^{-1} \quad \text{Équation 2-9}$$

$$(M/T_g)_{>CH_2-CH_3} = 0,1538 - 0,06 = 0,0938 \text{ g.mol}^{-1}.K^{-1} \quad \text{Équation 2-10}$$

Afin d'estimer la composante ester du réseau, on s'est fondé sur le fait que la température de transition vitreuse du PLA est d'environ 333 K [156], donc :

$$M/T_g = (M/T_g)_{ester} + (M/T_g)_{>CH_2-CH_3} = 72/333 = 0,216 \text{ g.mol}^{-1}.K^{-1} \quad \text{Équation 2-11}$$

$$(M/T_g)_{ester} = 0,216 - 0,0938 = 0,122 \text{ g.mol}^{-1}.K^{-1} \quad \text{Équation 2-12}$$

La température de transition vitreuse du di-éthylène glycol hexaméthylène di-isocyanate est d'environ 280 K [157], donc :

$$M = 12 \times 12 + 5 \times 16 + 2 \times 14 + 22 = 274 \text{ g.mol}^{-1} \quad \text{Équation 2-13}$$

$$M/T_g = 274/280 = 0,9785 \text{ g.mol}^{-1}.K^{-1} \quad \text{Équation 2-14}$$

$$M/T_g = 10 \times (M/T_g)_{CH_2} + (M/T_g)_{>O} + 2 \times (M/T_g)_{uréthane} \quad \text{Équation 2-15}$$

$$(M/T_g)_{uréthane} + 0,5 \times (0,9785 - 10 \times 0,06 - 0,06306) = 0,1577 \text{ g.mol}^{-1}.K^{-1} \quad \text{Équation 2-16}$$

On obtient alors :

$$\frac{M}{T_{gl}} = 10 \times 0.06 + 2 \times 0.122 + 2 \times 0.1577 + 0.07586 + 0.0938 = 1.37386$$

*Équation 2-17*

Donc :  $M/T_{gl} = 1.37386 \text{ g.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Et :  $T_{gl} = 416/1.3738 = 313 \text{ K}$

Le paramètre de flexibilité  $F$  est calculé de la manière suivante :

$$F = (F_1 + F_2 + F_3)/3 \quad \text{Équation 2-18}$$

$F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$  sont les paramètres de flexibilité de chaque segment lié à un nœud de réticulation, ici:

- 2 méthylène  $-\text{CH}_2-$  ( $M = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ ) avec une liaison flexible, donc :  $F_1 = F_2 = 14 \text{ g.mol}^{-1}$

- 1 long segment ( $M = 388 \text{ g.mol}^{-1}$ ) avec 15 liaisons flexibles, donc :  $F_3 = 25.9 \text{ g.mol}^{-1}$

Donc :  $F = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

Chaque UDMA donnant deux nœuds de réticulation, dans le cas d'une réticulation du réseau à 100 %, on obtient pour la densité de réticulation :

$$n_{100} = 2[\text{UDMA}] = 2/M_{\text{UDMA}} = 4.255 \text{ mol.kg}^{-1}$$

On obtient finalement pour l'UDMA :  $T_{g\infty} = 403 \text{ K}$ . Cette valeur théorique de  $T_g$  pour l'UDMA semble cohérente avec les valeurs expérimentales obtenues (moins de 5 % d'erreur).



Quelques valeurs sont présentées ci-dessous (Tableau 2-4) pour les principaux polymères utilisés pour les résines composites dentaires. Dans le cas de l'UDMA, la valeur de  $T_g$  obtenue semble également en adéquation avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs pour des réseaux d'UDMA quasiment totalement réticulés avoisinant et 137 °C [66].

| Polymère | $T_{g1}$ (K) | F (g.mol <sup>-1</sup> ) | n (mol.g <sup>-1</sup> ) | $T_{g\infty}$ (K) |
|----------|--------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|
| UDMA     | 313          | 18,0                     | 0,004255                 | 403               |
| BisGMA   | 327          | 18,3                     | 0,0039                   | 413               |
| BisEMA   | 321          | 17,2                     | 0,0037                   | 394               |
| TEGDMA   | 268          | 14,7                     | 0,00699                  | 383               |

**Tableau 2-4. Température de transition vitreuse maximale théorique pour des polymères à usage dentaire.**

Le lien entre la  $T_g$  et le degré de conversion a également pu être étudié sur le plan théorique et expérimentalement.

### 2.6.2 Discussion sur l'effet du degré de conversion sur la transition vitreuse

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est particulièrement intéressante pour l'étude du rôle de la pression de polymérisation de l'UDMA, notamment à travers le degré de conversion du polymère.

La température de transition vitreuse augmente avec la masse molaire, comme le montre pour les polymères linéaires l'équation de Fox-Flory [158], simplifiée pour les polymères dont la masse molaire  $M_n > 10^4$  g.mol<sup>-1</sup> [159]:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K_{FF}}{M_n} \quad \text{Équation 2-19}$$

$T_{g\infty}$  (K) est la température de transition vitreuse dans le cas d'un polymère complètement polymérisé,  $M_n$  (kg.mol<sup>-1</sup>) est la masse molaire du polymère et  $K_{FF}$  (K.kg.mol<sup>-1</sup>) le paramètre de Fox-Flory. Quelques valeurs du paramètre de Fox-Flory et de la  $T_g$  sont mentionnées (Tableau 2-5) :

|                            | $T_{g\infty}$ (K) | $K_{FF}$ (K.kg.mol <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|-------------------|------------------------------------|
| <b>PMMA atactique</b>      | 388               | 210                                |
| <b>PMMA syndiotactique</b> | 405               | 256                                |
| <b>PMMA isotactique</b>    | 318               | 110                                |

**Tableau 2-5. Exemples de valeurs de paramètres de Fox-Flory pour le PMMA [159].**

Dans un réseau, la température de transition vitreuse des réseaux thermodurcis augmente avec la densité de réticulation comme cela a été montré pour le poly-méthacrylate de méthyle réticulé avec de l'éthylène glycol diméthacrylate ou d'autres acrylates tétra-fonctionnels [160].

Il semble ici pertinent de confronter les estimations à partir de deux modèles visant à prédire la température de transition vitreuse d'un réseau et abordés précédemment :

- La loi de Pascault et Di Benedetto [65], qui ont proposé une équation reliant l'augmentation de la  $T_g$  avec le degré de conversion du monomère  $x$  (Equation 1-1)
- La loi de Di Marzio, pour laquelle le degré de réticulation est calculé à partir du degré de conversion. (Equation 2-6)

L'équation de Pascault et Di Benedetto permet de relier une augmentation de la  $T_g$  avec le degré de conversion du monomère ( $x$  est ici noté  $DC$ ) [65] :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g100} - T_{g0}} = \frac{\lambda \cdot DC}{1 - (1 - \lambda) \cdot DC} \quad \text{Équation 2-20}$$

Où :

- les indices « 0 » et « ∞ » correspondent respectivement au mélange réactif non polymérisé et totalement polymérisé.
- $\lambda = \Delta C_{p\infty} / \Delta C_{p0}$  est le ratio entre les changements isobares de capacité thermique du réseau totalement réagit ( $\Delta C_{p\infty}$ ) et du monomère ( $\Delta C_{p0}$ ) pendant la transition vitreuse.

Elle peut se dériver de la façon suivante :

$$\frac{dT_g}{dDC} = (T_{g100} - T_{g0}) \cdot \frac{\lambda}{[1 - (1 - \lambda)DC]^2} \quad \text{Équation 2-21}$$

Pour les degrés de conversion élevés, ( $DC \rightarrow 1$ ) et peut être noté  $DC = 1 - \varepsilon$  avec  $\varepsilon \ll 1$ .

On obtient :

$$\frac{dT_g}{dDC} \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{\approx} \frac{(T_{g100} - T_{g0})}{\lambda} \cdot \left(1 + 2 \cdot \frac{(1 - \lambda)}{\lambda} \cdot \varepsilon\right) \quad \text{Équation 2-22}$$

Que l'on peut donc simplifier par :

$$\frac{dT_g}{dDC} \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{\approx} \frac{(T_{g100} - T_{g0})}{\lambda} \quad \text{Équation 2-23}$$

En se basant sur les données du Tableau 2-1, on obtient une valeur théorique de dérivée d'environ 210 K. Ce résultat est en adéquation avec les valeurs obtenues expérimentalement (Figure 2-7) avec une pente à 210 K pour le composite et 230 K pour le réseau d'UDMA non chargé. Les

résultats pour des degrés de conversion élevés sont cohérents avec la loi de Pascault et Di Benedetto. Les précédentes équations soulignent le fait que la  $T_g$  chute si le réseau n'est pas totalement réticulé (au travers du paramètre  $x$  noté  $DC$ ), ce qui est couramment le cas pour les résines composites dentaires photopolymérisés à pression ambiante, comme le montre l'exemple d'un réseau de BisGMA-TEGDMA photopolymérisé [161] (Tableau 2-6).

|  |           |           |           |
|--|-----------|-----------|-----------|
| Temps de photopolymérisation (s)           | <b>25</b> | <b>45</b> | <b>60</b> |
| <b>Degré de conversion (%)</b>             | 36,3      | 47,5      | 55,1      |
| <b><math>T_g</math> approximative (°C)</b> | 15        | 25        | 50        |

**Tableau 2-6. Degré de conversion et  $T_g$  d'un polymère de BisGMA-TEGDMA en fonction du temps de photopolymérisation [151].**

Concernant la loi de Di Marzio (Equation 2-6), on peut écrire :

- Pour un réseau totalement polymérisé :

$$T_{g100} = \frac{T_{gl}}{1-(K_{DM} \cdot F \cdot n_{100})} \quad \text{Équation 2-24}$$

- Pour un réseau polymérisé de manière incomplète, dans lequel la densité de réticulation  $n$  est inférieure à la densité maximale théorique  $n_{100}$  :

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1-(K_{DM} \cdot F \cdot n)} \quad \text{Équation 2-25}$$

En combinant les deux équations précédentes on a :

$$T_{g100} - T_g = \frac{T_{gl}}{1-(K_{DM.F.n_{100}})} - \frac{T_{gl}}{1-(K_{DM.F.n})} \quad \text{Équation 2-26}$$

Et :

$$T_{g100} - T_g = \frac{KFT_{gl}(n_{100}-n)}{(1-K_{DM.F.n_{100}})(1-K_{DM.F.n})} \quad \text{Équation 2-27}$$

Pour les hauts degrés de *conversion*,  $n \sim n_{100}$ , donc :

$$T_{g100} - T_g = \frac{KFT_{gl}(n_{100}-n)}{(1-K_{DM.F.n_{100}})^2} \quad \text{Équation 2-28}$$

Dans le cas de réseaux trifonctionnels dégradés chimiquement [162], une coupure de chaîne entraîne la perte de 3 chaînes élastiquement actives (CEA). En supposant que les monomères non réticulés qui ont une double liaison non réagie sont équivalents à ces chaînes pendantes issues d'une scission, on a :

$$n_{100} - n = 3[> C = C <] \quad \text{Équation 2-29}$$

Avec :

$$[> C = C <] = (1 - DC) \cdot [> C = C <]_{100} = (1 - DC) \cdot 2 \cdot [UDMA] \quad \text{Équation 2-30}$$

Le nombre de chaînes élastiquement actives est ici :

$$n_{100} - n = 6. (1 - DC). [UDMA] \quad \text{Équation 2-31}$$

On écrit que :

$$n = \left(\frac{f}{2}\right). x \quad \text{Équation 2-32}$$

Où  $f$  est la fonctionnalité du réseau, est ici égale à 3. On a :

$$x_{100} - x = 4. (1 - DC). [UDMA] \quad \text{Équation 2-33}$$

On obtient :

$$T_g = T_{g100} - B + B. DC \quad \text{Équation 2-34}$$

Avec :

$$B = 4 \times [UDMA]. K_{DM}. FT_{g100} / (1 - K_{DM}. F. 2. [UDMA]) \quad \text{Équation 2-35}$$

On obtient par calcul  $B = 230$  K. La prédiction de la variation de la  $T_g$  avec le degré de conversion est en adéquation avec la valeur de 220 K observée expérimentalement.

On constate donc que les relations structure-propriétés proposées pour des réseaux dits « idéaux » se vérifient cependant ici malgré la relative complexité des réseaux d'UDMA (seuls ou sous forme de matrice du PICN) qui sont polymérisés par réactions radicalaires, sources d'« irrégularités » structurales.

## 2.6.3 Effet de la post-polymérisation sur l'UDMA polymérisé sous HT/HP

### 2.6.3.1 Intérêt de l'étude des effets de la post-polymérisation sur l'UDMA

Afin d'optimiser la polymérisation, d'améliorer les propriétés mécaniques, de limiter la libération de monomères non réagis dans la cavité orale et d'augmenter le degré de conversion, une nouvelle polymérisation à une température supérieure de la  $T_g$  du matériau peut être envisagée [85]. Néanmoins il reste difficile d'obtenir un réseau dont le degré de conversion atteint les 100 % [163]. Par ailleurs, les effets d'une hausse de la température peuvent, selon la situation, être favorables ou bien délétères pour le matériau. L'implication du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques est à prendre en compte. La réalisation d'une post-cuisson après la polymérisation a donc classiquement pour but de parfaire la polymérisation et d'optimiser les propriétés mécaniques du matériau. On peut également suspecter que le vieillissement thermique lié aux procédés de fabrication puisse induire une dégradation du réseau. Les effets de la post-cuisson sur les propriétés des résines composites dentaires photopolymérisables ont été étudiés et seraient liés à une augmentation du degré de conversion [32], [164] et une possible diminution des contraintes internes [32], [165]. Ces effets peuvent se traduire par :

- une amélioration *in vitro* de la résistance à l'usure (traitement 7 min à 125 °C) [165], mais qui ne semble pas confirmée cliniquement à 1 an (traitement 10 min à 120 °C) [166].
- une augmentation de la résistance à la traction, de la résistance à la flexion et de la ténacité (traitement 24 h à 100 °C) [164].
- une augmentation de la résistance à la traction et de la ténacité (traitement à environ 100 °C) [167].
- augmentation de la résistance à la traction, de la résistance à la flexion et du module d'élasticité (traitement 1 h à 37-100-125-150 °C) [168].
- une augmentation du module d'élasticité (traitement 150 secondes à 125 °C) [169].

- une augmentation module d'élasticité en flexion, de la dureté (Knoop), de la ténacité et du degré de conversion (traitement 3 ou 24 h à 120 °C) [32].

Certains auteurs notent que les résines composites hybrides à petites particules seraient les plus sensibles à ces traitements, vraisemblablement en lien avec une amélioration de la liaison entre les charges et la matrice [32].

Néanmoins une température trop forte ou répétée peut également endommager le polymère par un phénomène de thermolyse [170]. On observe que pour un vieillissement anaérobie à une température correspondant à l'état vitreux de la matrice, la vitesse d'amorçage est faible, et la plupart des radicaux tendent à se terminer. La situation est moins favorable à une température où la matrice est à l'état caoutchoutique, car la vitesse d'amorçage est plus élevée, et les radicaux ont une forte propension à diffuser et à conduire à des coupures de chaînes, expliquant une forte diminution de  $T_g$  [171].

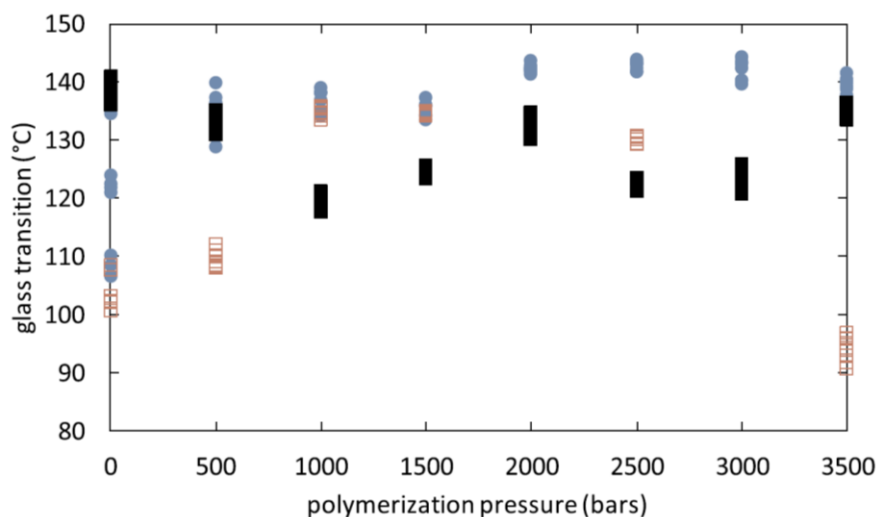
L'étude du vieillissement artificiel par cycles thermiques (5 °C/55 °C) à 180 jours sur des résines composites photopolymérisés a montré une diminution de la résistance à la rupture allant jusqu'à 50 % pour certains composites. Les résultats de la littérature sont plus ambigus concernant la dureté Martens de la résine composite ; ainsi, différents profils d'évolution ont été constatés : augmentation, diminution ou valeurs stables. Des différences dans les protocoles de photopolymérisation préconisés par les fabricants de chacun des résines composites testés ont été évoquées pour justifier ces différents profils de vieillissement [172].

La réalisation d'un vieillissement artificiel par cycles thermiques sur un PICN commercial ne semble pas affecter son module d'élasticité en flexion mais semble diminuer sa résistance à la flexion [173], [174], sa dureté [173], [175] et sa ténacité [173].

### ***2.6.3.2 Etude des effets de la post-polymérisation sur le réseau d'UDMA***

Les valeurs de température de transition vitreuse obtenues par DMA pour chaque pression de polymérisation sont présentées pour la matrice d'UDMA, le composite PICN non recuit et recuit (Figure 2-6).





**Figure 2-6. Valeurs de température de transition vitreuse obtenues par DMA pour chaque pression de polymérisation pour la matrice d'UDMA (●), le composite PICN non recuit (□) et recuit (■).**

Les réseaux d'UDMA non chargés et non recuits présentent systématiquement des valeurs de  $T_g$  supérieures ou égales à celle de la résine composite PICN non recuits. Ces différences sont plus marquées aux faibles pressions de polymérisation (< 100 MPa) et aux plus fortes pressions de polymérisation (> 200 MPa).

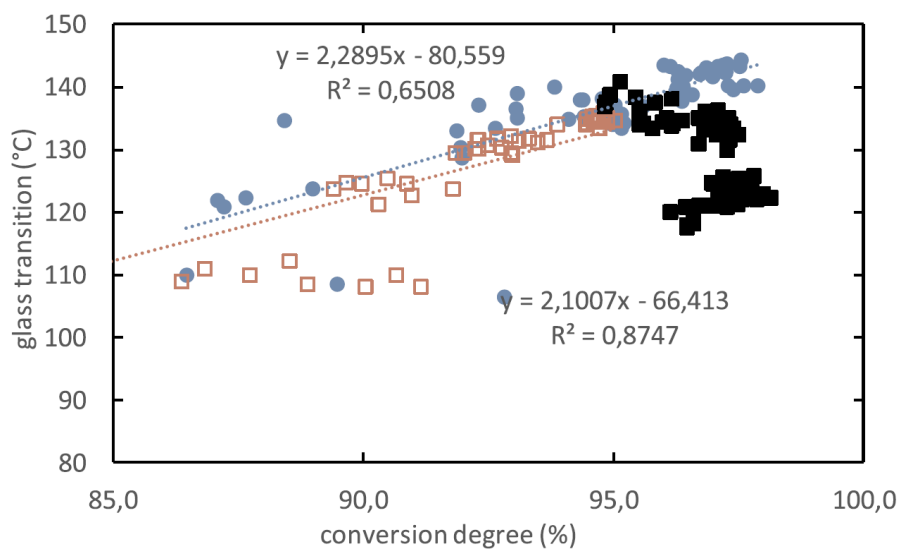
Les valeurs de  $T_g$  les plus élevées sont observées pour les réseaux d'UDMA non chargés, elles augmentent avec la pression de polymérisation et atteignent un plateau à une valeur d'environ 140 °C entre 200 MPa et 300 MPa avant de diminuer sensiblement [176]. Ces résultats illustrent le fait que l'augmentation de la pression de polymérisation tend, dans un premier temps, à rapprocher les monomères et faciliter la cinétique de polymérisation. Dans un second temps une pression trop élevée diminue la mobilité et affecte la cinétique de polymérisation.

Les tendances remarquées ici sont en adéquation avec nos précédentes observations.

Une post-polymérisation d'1 heure à 160 °C de la résine composite PICN d'UDMA a été étudiée ici. On constate que cette post-polymérisation n'a pas le même effet en fonction de la pression de polymérisation du réseau de la résine composite PICN [177] :

- Pour les résines composites qui sont les moins réticulés initialement (polymérisés à 0,1 MPa, 50 MPa et 350 MPa), une augmentation de la  $T_g$  est observée.
- Pour les résines composites dont le taux de réticulation initial est le plus élevé, généralement supérieur à 96 % (polymérisés de 100 MPa à 300 MPa) avec une  $T_g$  initiale élevée, à l'inverse, une baisse de la  $T_g$  est observée.

Pour mieux interpréter ces résultats, les valeurs de  $T_g$  sont présentées en fonction du degré de conversion de l'échantillon (Figure 2-7).

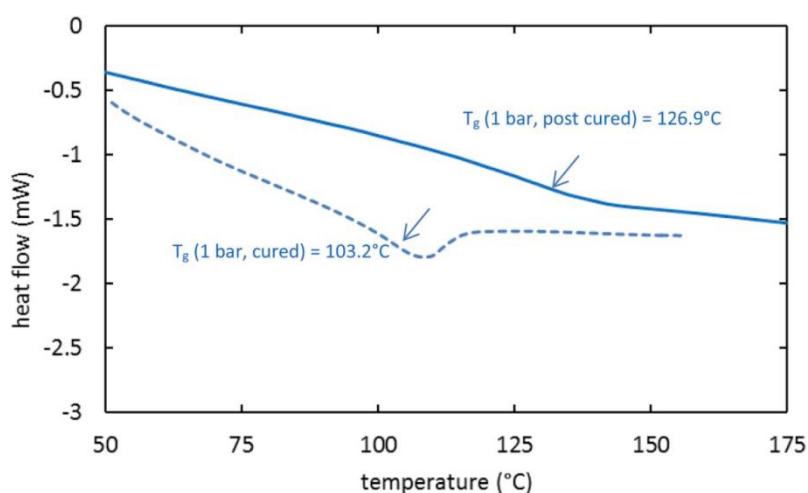


**Figure 2-7. Variation de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en fonction du degré de conversion pour des réseaux d'UDMA polymérisé à diverses pressions sans post-polymérisation (●), pour le composite PICN sans post-polymérisation (□) et avec post-polymérisation (■).**

On remarque qu'il existe une relation linéaire positive entre la  $T_g$  et le degré de conversion pour les réseaux sans post-polymérisation, avec ou sans charge. En revanche, sur l'aile droite de la figure, on note que les réseaux post-cuits présentent une diminution sensible de la  $T_g$ .

### 2.6.3.3 Discussion sur l'effet de la post-polymérisation

Les effets de la post-polymérisation (1 heure à 160 °C) sur le composite PICN nécessitent d'être commentés. Par exemple, dans le cas du PICN polymérisé à 100 MPa, il a été observé que la post-cuisson avait pour effet une diminution de la température de transition vitreuse d'environ 15 °C associée pourtant à une légère augmentation du degré de conversion de 95 % à 97 %. On pourrait supposer par exemple que le maintien à une température proche de la  $T_g$  induise une relaxation structurale, qui se traduise par un décalage apparent de la  $T_g$ . Cette variation de la température de transition vitreuse ne semble ici pas liée à une relaxation structurale pendant la post-polymérisation, comme cela pu être évoqué pour d'autres matériaux [178]. En effet, l'analyse par DSC n'a pas montré d'« overshoot » caractéristique d'une relaxation (Figure 2-8).

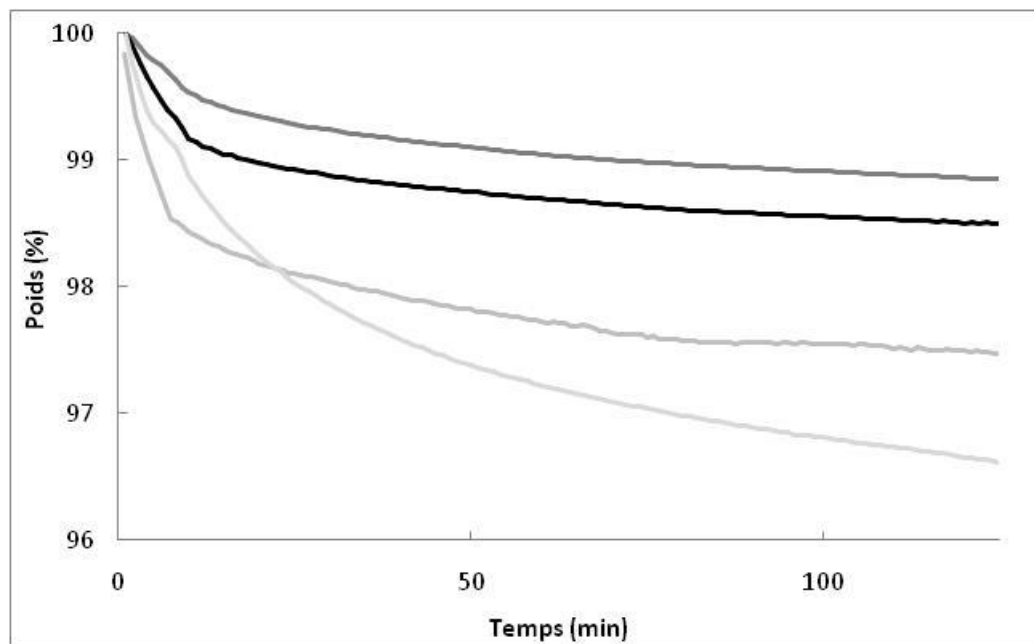


**Figure 2-8. Cycles de DSC pour de l'UDMA polymérisé à 0,1 MPa avant (ligne en tiretés) et après post-polymérisation (ligne pleine).**

La DSC présentée Figure 2-8 a été réalisée avec une montée en température à 40 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 160 °C, suivi d'un maintien à cette température pendant 1 heure (pour simuler la post-polymérisation), puis refroidissement à température ambiante et nouvelle montée en température à 40 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 200 °C. Les résultats les plus intéressants ont montré pour l'UDMA polymérisé à 0,1 MPa que :

- A la première montée en température, la  $T_g$  est relativement basse (environ 103 °C) en accord avec les résultats de la DMA. Une légère exothermie peut être observée juste après la  $T_g$ , éventuellement en lien avec un problème de dévitrification.
- A la seconde montée en température, la  $T_g$  est plus élevée (environ 127 °C) en accord avec les résultats de la DMA. Mais aucun « overshoot » n'est observé par ailleurs, ce qui conduit à écarter l'hypothèse d'une VRS lors d'un maintien isotherme à 160 °C.

L'étude par ATG des différents échantillons d'UDMA peut nous aider à mieux comprendre les effets de la post-polymérisation à chaque pression de polymérisation. Elle est représentée par le graphique suivant (Figure 2-9).



**Figure 2-9. Allure des courbes thermogravimétriques lors d'une exposition à 160 °C pour de l'UDMA polymérisé à 0.1 (-), 100 (-), 200 (-) et 300(-) MPa.**

On observe une perte de masse faible mais rapide que l'on peut attribuer par exemple à l'évaporation de molécules d'eau résiduelles au sein du réseau ou de résidus de catalyseurs. La

perte de masse ralentit ensuite progressivement et pourrait à ce stade refléter des coupures de chaînes induites par la température. La masse tend enfin quasiment à se stabiliser pour les polymères polymérisés sous haute pression, alors qu'une perte de masse se poursuit plus nettement pour l'UDMA polymérisé à pression ambiante. L'UDMA polymérisé à 200 MPa semble être le moins sujet aux phénomènes observés, le comportement de l'UDMA polymérisé à 300 MPa étant très proche. Cela est en adéquation avec les valeurs de masse volumique et de  $T_g$  obtenues précédemment pour ces matériaux.

Il est donc confirmé que la pression de polymérisation et la post-polymérisation tendent à améliorer la qualité de polymérisation et les propriétés initiales de l'UDMA, mais avec l'observation d'un optimum pour une pression de polymérisation avoisinant les 200-300 MPa.

Les effets de la post-polymérisation pourraient alors s'expliquer de manière plausible si on considère qu'elle induit des scissions de chaînes. La concentration de ces scissions ( $s$ ) peut se définir par rapport à la concentration en chaînes élastiquement actives ( $[EAC]$ ) de la manière suivante pour un réseau trifonctionnel (Figure 2-10) :

$$[EAC] = [EAC]_0 - 3s \quad \text{Équation 2-36}$$

Ce qui donne :

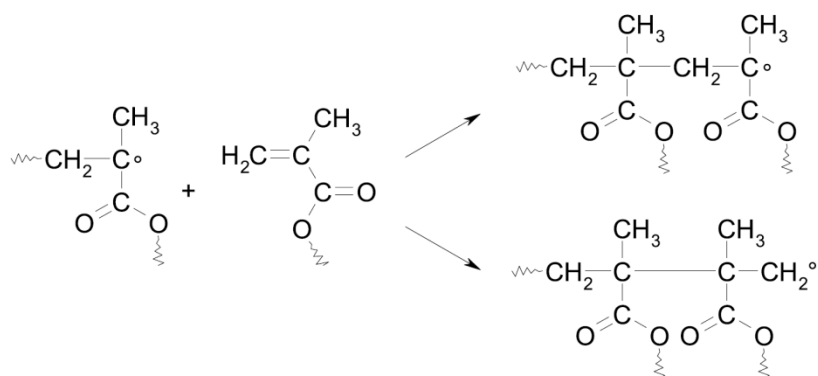
$$s = \frac{T_{gl}}{2K_{DM.F}} + \left( \frac{1}{T_{g \text{ post-cuit}}} - \frac{1}{T_g} \right) \quad \text{Équation 2-37}$$



**Figure 2-10. Schéma de la destruction d'une chaîne élastiquement active (CEA) dans le cas d'un réseau trifonctionnel.**

On obtient une valeur de  $s \sim 0,3 \text{ mol.kg}^{-1}$ , soit environ 5 % des chaînes élastiquement actives présentes initialement qui sont coupées. On remarque par ailleurs que les modules élastiques restent relativement constants, ce qui n'est pas surprenant pour des résines composites hautement chargés dont le module est très lié à la présence de la fraction volumique des charges. Les mesures de module d'élasticité ne semblent donc pas assez sensibles pour détecter les premières étapes de dégradation, contrairement à la température de transition vitreuse.

Il reste à préciser pourquoi cette post-polymérisation induit une dégradation sur les échantillons les plus polymérisés initialement, sous pression intermédiaire, tandis que ceux polymérisés à 0,1 MPa et 350 MPa ne semblent pas affectés. Comme cela a été abordé précédemment, la formation de ponts par réticulation peut s'effectuer lors de la phase de propagation (Figure 2-11) et lors de la phase de terminaison (Figure 2-12).

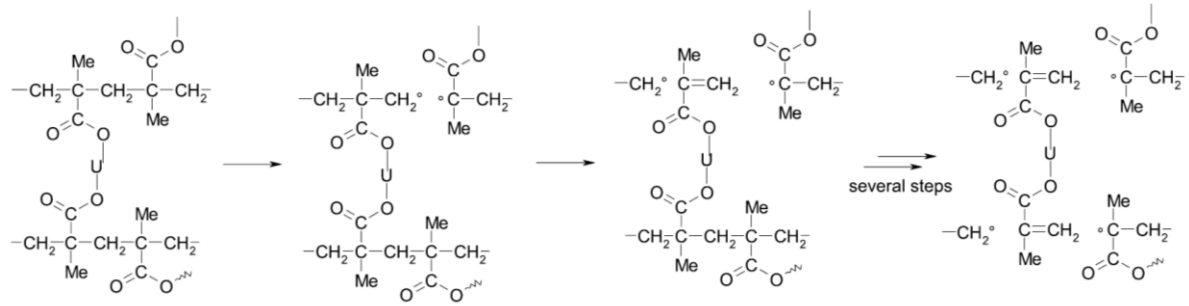


**Figure 2-11. Formation de ponts de réticulation par réaction de propagation « tête à queue » (au dessus) et « tête à tête » (en dessous).**



**Figure 2-12. Formation de ponts de réticulation par réaction de terminaison.**

Ces ponts peuvent être détruits par un processus de dépolymérisation. Des auteurs ont montré que compte tenu de l'encombrement stérique des chaînes latérales, l'enthalpie de polymérisation du méthacrylate de méthyle est plus basse que celle de beaucoup d'autres polymères [179], [180]. Il en résulte une enthalpie de liaison monomère-monomère plus faible, qui explique pourquoi la dégradation thermique du PMMA peut conduire au libération d'une grande quantité de monomères [181] associée à des scissions de chaînes [182]. Le mécanisme général est bien connu (Figure 2-13), bien que des particularités soient à prendre en compte dans le cas de réseaux d'UDMA, car deux scissions de chaînes sont nécessaires à chaque extrémité du monomère d'UDMA pour entraîner la formation d'un composé volatil.



**Figure 2-13. Mécanisme possible pour la dégradation du polymère avec libération d'un groupe UDMA.**

Il semble logique que ce phénomène soit favorisé pour des réseaux qui ne sont pas complètement polymérisés. Ce processus semble débuter à une température relativement basse allant de 125 °C [180] à 140 °C [183]. La post-polymérisation se produit donc dans la région « étroite » du diagramme de temps-température-transformation (TTT), comprise entre la dévitrification et la dégradation [184] (Figure 2-1).

La formation des ponts de réticulation peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \gamma \cdot k_t \cdot [P^\circ]^2 + k_p \cdot [P^\circ] \cdot [M] - k_i \cdot x \quad \text{Équation 2-38}$$

Où  $k_i$  est la vitesse constante de décomposition de la réaction, qui peut varier selon qu'il s'agisse d'isomère tête à tête ou tête à queue (Figure 2-11).

Cela peut expliquer la formation de ponts de réticulation pour les réseaux incomplètement réticulés (se traduisant par une augmentation de la température de transition vitreuse), tandis qu'une destruction se produit pour les réseaux quasi-totalement réticulés (conduisant alors à une baisse de la température de transition vitreuse. Cette explication semble cohérente avec les courbes gravimétriques obtenues par ATG sous azote pour des échantillons d'UDMA polymérisés à différentes pressions (Figure 2-9). La perte de masse a pour origine une scission des chaînes à proximité de chaînes pendantes (non réticulées). Comme exposé précédemment, le réseau



polymérisé à 200 MPa subit la plus faible perte de masse (le 300 MPa, bien réticulé, est très proche), alors que les réseaux polymérisés à 0,1 MPa et 1000 MPa dont le degré de réticulation est plus faible, voient leur masse diminuer d'avantage. Il serait intéressant de modéliser ultérieurement les phénomènes de polymérisation et dégradation de l'UDMA pour établir un diagramme TTT.

## 2.7 Conclusion

L'étude des échantillons d'UDMA et de composites polymérisés à différentes pressions a montré que la température de transition vitreuse augmentait de manière quasi-linéaire avec le degré de conversion en l'absence de post-polymérisation. Les valeurs obtenues lors de la caractérisation initiale de l'UDMA sont compatibles avec celles de la littérature. La  $T_g$  maximale est d'environ 140 °C pour un réseau dont la réticulation semble quasi-complète, et décroît d'environ 2,2 °C par pourcent de conversion. Cette valeur observée expérimentalement est en adéquation avec celle attendue par les approches théoriques de Di Marzio et de Pascault et Di Benedetto. La valeur de la température de transition vitreuse paraît être un descripteur fin du vieillissement de l'UDMA. L'augmentation de la pression de polymérisation est associée à une amélioration des propriétés du matériau. Cependant, il est intéressant de constater que cette relation n'est pas parfaitement linéaire et qu'un optimum est obtenu pour des pressions de polymérisation avoisinant les 200MPa. L'étude de la post-polymérisation montre l'intérêt de ce procédé pour des réseaux dont la polymérisation initiale est incomplète, néanmoins il peut s'avérer sans effet sur la  $T_g$  voire délétère pour les réseaux les mieux polymérisés initialement.

Dans l'optique de l'utilisation de l'UDMA à des fins de restaurations dentaires, la méthode de polymérisation HT/HP ainsi que la post-polymérisation s'avèrent être des procédés pertinents au niveau des propriétés initiales du matériau. Qu'en-est-il concernant les interactions du matériau avec l'eau ?

# 3 INTERACTION DE L'EAU AVEC L'UDMA

## POLYMERISE SOUS HT/HP

Les réseaux d'UDMA utilisés pour des restaurations dentaires sont destinés à être exposés dans la cavité buccale, à un milieu humide par l'intermédiaire de la salive, composée principalement d'eau. Les interactions entre l'eau et le polymère d'UDMA peuvent être caractérisées :

- en termes de quantité, à un état d'équilibre, par la solubilité
- en termes de cinétique, à un état transitoire, par la diffusion.

Ces deux paramètres peuvent principalement être obtenus à partir de courbes décrivant la prise de masse relative d'un échantillon de polymère sous forme de film ou de plaque mince exposé à différents taux d'humidité relative en fonction du temps. Ces essais gravimétriques ont pour objectif d'explorer les interactions eau – UDMA.

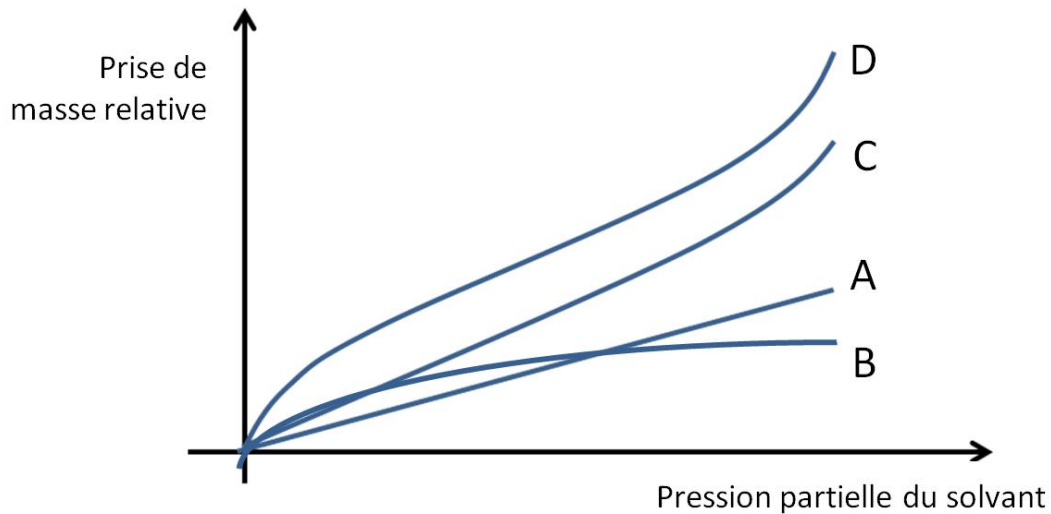
### 3.1 Rappels théoriques

#### 3.1.1 Solubilité

La solubilité de l'eau dans le polymère est un paramètre exprimant à l'équilibre la quantité d'eau pénétrant dans le polymère dans un milieu humide.

Les essais permettant d'obtenir des isothermes de sorption renseignent sur les mécanismes d'interaction entre l'eau et le polymère. Ils s'effectuent à une température donnée et mesurent la prise de masse relative de l'échantillon en fonction de l'activité de l'eau, c'est-à-dire du taux d'humidité relative RH (%), défini par le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau  $p$  (Pa) et la pression de vapeur saturante  $p_0$  (Pa) (Figure 3-1) :

$$RH[\%] = 100 \times \frac{p}{p_0} \qquad \text{Équation 3-1}$$



**Figure 3-1. Allures classiques d'isothermes de sorption selon quatre mécanismes différents A, B, C et D.**

Dans le cas d'un solvant pur comme l'eau, chaque molécule d'eau doit d'abord se séparer des autres molécules de solvant pour rentrer dans le polymère. Autrement dit, elle doit se vaporiser. A l'exception d'un matériau fissuré ou poreux, on peut donc considérer que c'est de la vapeur de solvant et non du liquide qui pénètre dans le polymère.

La concentration en eau dans le matériau  $c$  peut se définir comme le rapport entre la masse d'eau dans le matériau  $m_e$  par rapport à la masse du polymère sec  $m_0$ . Si on peut supposer qu'il n'y a pas de perte de masse du polymère par un mécanisme de vieillissement dans les conditions de l'essai, alors on peut considérer que  $m_e$  équivaut à  $\Delta m$ , la prise de masse observée. Au cours de l'essai,  $c$  tend vers  $c_\infty$ , concentration maximale atteinte lorsque  $p = p_0$ .

$$C = \frac{m_e}{m_0} = \frac{\Delta m}{m_0} \quad \text{Équation 3-2}$$

Différents modèles ont été proposés pour déterminer la concentration de solvant à l'équilibre :

### 3.1.1.1 Modèle selon la loi de Henry

Le modèle le plus simple, selon la loi de Henry (isotherme « A » sur la Figure 3-1), dans laquelle la concentration  $C$  est fonction linéaire du coefficient de solubilité  $S$  (constant à une température donnée).

$$C = S.p \quad \text{Équation 3-3}$$

$$C_{\infty} = S.p_0 = \frac{\rho.w_{\infty}}{M_S} \text{ et } w_{\infty} = \frac{m_{\infty}}{(1+m_{\infty})} \quad \text{Équation 3-4}$$

avec :

- $C$  (mol.l<sup>-1</sup>) la concentration à l'équilibre du solvant dans le matériau
- $S$  (mol.l<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>) le coefficient de solubilité
- $p$  (Pa) la pression en eau
- $\rho$  la masse volumique du matériau à l'équilibre
- $M_S$  la masse molaire du solvant
- $m_{\infty}$  le gain relatif de masse
- $w_{\infty}$  la fraction de masse à l'équilibre

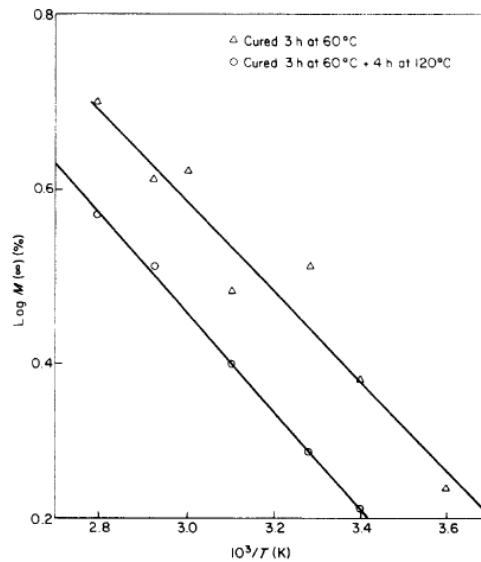
Cette loi s'applique généralement à l'équilibre pour les faibles concentrations. Les molécules d'eau dissoutes sont alors peu nombreuses et éloignées.

Dans le cas où la sorption est décrite par la loi de Henry, on peut déduire que  $S$ , le coefficient de solubilité (mol.l<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>) est décrit par la loi type d'Arrhenius décrite par VAN'T HOFF [105] (Figure 3-2) :

$$S(T) = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad \text{Équation 3-5}$$

$p$  est la pression partielle d'eau (Pa) est décrite par la relation de Clapeyron qui est formellement équivalente à la loi d'Arrhenius :

$$p(T) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{vap}}{RT}\right) \quad \text{Équation 3-6}$$



**Figure 3-2. Diagramme d'Arrhenius de la solubilité de l'eau pour le système DGEBA + TETA [185].**

L'énergie d'activation sur la solubilité  $E_S$  est, quant à elle, donnée par :

$$E_S = -\Delta H_S - \Delta H_{vap} \quad \text{Équation 3-7}$$

Avec :

- $H_S$  l'enthalpie de dissolution
- $H_{vap}$  l'enthalpie de vaporisation

Sachant que  $\Delta H_S < 0$  et  $\Delta H_{vap} > 0$ , et que souvent, les valeurs absolues des deux grandeurs sont assez proches,  $E_S$  est proche de 0. La solubilité maximale de l'eau varie donc faiblement avec la température.

D'où :

$$C(T) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_C}{RT}\right) \quad \text{Équation 3-8}$$

Avec :

- $H_C = \Delta H_S + \Delta H_{vap}$
- $C(T)$  la concentration à l'équilibre

$H_C$  peut être positive ou négative selon le fait que  $|H_S|$  est supérieure ou inférieure à  $|H_{vap}|$ . Plus l'interaction polymère-solvant est faible, plus la valeur absolue de  $|H_S|$  tend à être petite par rapport à  $|H_{vap}|$ . Ainsi la concentration à l'équilibre aura tendance à augmenter avec la température lorsque les interactions sont faibles, mais sera susceptible de diminuer avec  $T$  si les interactions polymère-solvant sont fortes avec  $|H_S| > |H_{vap}|$ .

### 3.1.1.2 *Modèle de Langmuir*

Le modèle de Langmuir (isotherme « B » sur la Figure 3-1), dans lequel on considère que les interactions entre le solvant et le polymère sont prépondérantes. Il y a un échange entre les molécules d'eau qui s'y fixent et qui en repartent. Les molécules d'eau se placent de manière privilégiée sur des sites hydrophiles de la matrice. L'affinité entre l'eau et le polymère est donc prépondérante dans ce modèle. Une fois ces sites occupés, peu de nouvelles molécules d'eau peuvent se solubiliser avec la matrice.

Ici :

$$c = \frac{A.p}{1+B.p} \quad \text{Équation 3-9}$$

avec :

- A une constante de saturation
- B une constante d'affinité avec des sites

Un mode de sorption duale a été décrit. Il combine le mode de Langmuir et la loi de Henry ; les deux mécanismes cohabitent et peuvent s'exprimer par la relation suivante :

$$c = s.p + \frac{A.p}{1+B.p} \quad \text{Équation 3-10}$$

### 3.1.1.3 Modèle de Flory-Huggins

Le modèle de Flory-Huggins (isotherme « C » sur la Figure 3-1), où l'on observe que la solubilité est linéaire aux faibles activités en eau, puis augmente avec la pression, est décrit par l'équation :

$$\ln \frac{p}{p_0} = \ln(\phi_s) + (1 - \phi_s) + \chi(1 - \phi_s)^2 \quad \text{ou} \quad \ln \frac{p}{p_0} = \ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi\phi_p^2$$

Équation 3-11

avec :

- $p/p_0$  est le pourcentage d'humidité relative, décrivant l'activité de l'eau dans le milieu extérieur autour du polymère.
- $\phi_p$  et  $\phi_s$  sont respectivement la fraction volumique de polymère dans le mélange polymère + eau et fraction volumique d'eau dans le mélange polymère + eau.
- $\chi$  est le paramètre d'interaction décrivant l'affinité entre l'eau et le polymère considéré.

On peut supposer que le polymère est plastifié par l'eau, et que l'espacement des chaînes qui s'ensuit crée alors de nouvelles possibilités pour le solvant de se solubiliser. Une autre explication peut être la formation d'agrégats ou clusters de solvant au sein de la matrice.

Aux faibles activités de l'eau, une augmentation pseudo-linéaire de la masse avec la pression partielle obéissant à la loi de Henry permet généralement de simplifier l'équation de la manière suivante :

$$\ln\left(\frac{1-\phi p}{p_0}\right) = \ln \alpha = -(1 + \chi) \quad \text{Équation 3-12}$$

La valeur du paramètre de Flory, ou coefficient d'interaction polymère-solvant  $\chi$  (sans dimension), peut être déterminé par la relation suivante, ce dernier étant contrôlé par les paramètres de solubilité du polymère et de l'eau.

$$\chi = \frac{V_{m\text{ eau}}}{RT} \cdot (\delta_{\text{polymère}} - \delta_{\text{eau}})^2 \quad \text{Équation 3-13}$$

avec :

- $V_{m\text{ eau}}$  est le volume molaire du solvant ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $R$  la constante des gaz parfaits ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
- $T$  la température (K)
- $\delta$  le paramètre de solubilité ( $(\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}$ ), avec  $\delta_{\text{eau}} = 47,9 \cdot 10^6 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2} = 47,9 \text{ MPa}^{1/2}$

Le paramètre de solubilité se définit comme la racine carrée de la densité d'énergie cohésive ( $\text{Pa}^{1/2}$ ) :

$$\delta = CED^{1/2} = (E_{\text{coh}}/V_m)^{1/2} \quad \text{Équation 3-14}$$



On observe que la miscibilité du solvant avec le polymère sera d'autant plus grande que l'écart entre  $\delta_{eau}$  et  $\delta_{polymère}$  est faible ou que  $\chi$  tend vers 0.

Certains auteurs ont observé pour du PMMA que les valeurs obtenues par cette dernière équation pouvaient paraître surestimées par rapport aux valeurs expérimentales issues d'isothermes de sorption. Cela pourrait s'expliquer par la formation de ou clusters d'eau, phénomène observé pour des fortes prises de mass en eau dans des époxy [186]. La présence de ces clusters peut être déterminée par la fonction de Zimm-Lundberg [187] :

$$f_{ZL} = \frac{G_{11}}{v_1} = -(1 - \phi_1) \cdot \left[ \frac{\partial^{a_1}/\phi_1}{\partial a_1} \right]_{T,P} - 1 \quad \text{Équation 3-15}$$

avec :

- $\Phi_1$  la fraction volumique d'eau dans l'échantillon
- $a_1 = P/P_0$  est l'activité de eau
- $G_{11}/v_1$  est la fonction d' « agglomération »

Lorsque  $f_{ZL} < -1$ , on considère qu'il n'y a pas de formation de cluster.

La taille moyenne des agglomérats *MCS* (Mean Cluster Size) est donnée par l'équation suivante :

$$MCS = 1 + \phi_1 \cdot f_{ZL} \quad \text{Équation 3-16}$$

Pour des valeurs de  $MCS = 1$  signifie la présence d'une molécule d'eau isolée,  $MCS = 2$  pour un dimère, et  $MCS = 3$  pour une trimère.

Des auteurs ont observé pour des échantillons de PMMA immergés dans l'eau qu'une agglomération (cluster) de molécules d'eau se pouvait se produire à partir d'une pression partielle supérieure à 0,2 [188].

Enfin le mode BET (Brunauer Emmet Teller) (isotherme proche du « D » sur la Figure 3-1), quant à lui, associe le mode de Flory-Huggins à celui de Langmuir. Il intègre ainsi la possibilité de formation de clusters de solvant au sein de la matrice.

### 3.1.1.4 Absorption d'eau par les polymères utilisés en odontologie

L'absorption hydrique a été observée et décrite pour de nombreux polymères y compris pour les ceux utilisés en odontologie [122]. Quelques valeurs de prise de masse en eau à l'équilibre pour des réseaux photopolymérisés de méthacrylates utilisés en dentisterie sont présentés et comparés au PMMA (Tableau 3-1) [189]–[191].

| Réseau        | Température<br>(°C) | Prise de masse en eau (%) |
|---------------|---------------------|---------------------------|
| <b>3DMA</b>   | 37                  | 0,65 – 0,66               |
| <b>PMMA</b>   | 23                  | 1,90                      |
| <b>BisEMA</b> | 37                  | 1,92 – 2,11               |
| <b>UDMA</b>   | 37                  | 2,39 – 3,10               |
| <b>BisGMA</b> | 37                  | 3,57 – 3,86               |
| <b>TEGDMA</b> | 37                  | 5,74 – 6,25               |

**Tableau 3-1. Valeurs de prise de masse en eau à l'équilibre pour des réseaux de méthacrylates [189]–[191].**

Ces résultats sont cohérents avec ceux d'autres auteurs ayant relevé pour de l'UDMA photopolymérisé et immergé dans de l'eau 6 mois à 37 °C une prise de masse est de 2,67 % avec 0,697 mol<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/mol<sub>monomère</sub> [192]. Aucune information n'est disponible pour les mêmes polymères thermo-polymérisés à haute pression et haute température.

On peut néanmoins supposer pour des polymères utilisés en odontologie que la quantité d'eau absorbée et le profil d'absorption seront susceptibles d'être guidées par la densité du réseau et les

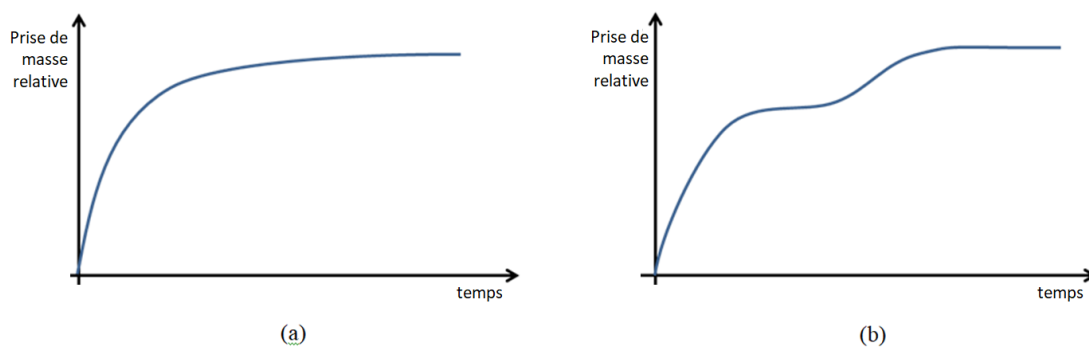
possibilités d'interaction avec des groupements polaires du polymère [122]. Concernant le composite, le type, la forme et le volume des charges ainsi que l'interface avec la matrice seraient également susceptibles d'influencer les capacités d'absorption du matériau.

### 3.1.2 Diffusion de l'eau dans les polymères

La courbe gravimétrique d'absorption donnant la variation de la masse absorbée en fonction du temps est généralement composée :

- d'un régime transitoire (plus ou moins complexe) qui dépend du mécanisme et de la cinétique de diffusion.
- puis d'un plateau aux temps longs, qui renseigne sur l'absorption de solvant maximale et qui exprime l'affinité du polymère avec l'eau.

Plusieurs modèles de prédiction de la cinétique de la diffusion de l'eau dans un polymère peuvent être évoqués. Dans le cadre d'une analyse gravimétrique d'absorption d'eau par immersion, différents profils de courbes de masse en fonction du temps peuvent être attendus, correspondant à des modèles de diffusion distincts, parmi lesquels le modèle de type Fick et le modèle de type Langmuir (Figure 3-3).



**Figure 3-3. Allure générale d'une courbe gravimétrique d'absorption selon le modèle de diffusion de type Fick (a) et celui de type Langmuir (b).**

### 3.1.2.1 La diffusion Fickienne

Le modèle de diffusion le plus fréquemment évoqué pour les polymères entrant dans la composition des résines composites dentaires est le modèle Fickien [122].

Il suppose que :

- la diffusion dans le milieu est unidirectionnelle (impliquant l'utilisation d'échantillons présentant une épaisseur négligeable devant les deux autres dimensions)
- la vitesse de transfert de l'eau est proportionnelle à son gradient de concentration
- le milieu est homogène
- la diffusion du solvant au cœur du l'échantillon est plus lente que sa dissolution en surface
- la concentration du diffusant dans le polymère n'est pas assez élevée pour affecter sa diffusivité
- le temps caractéristique de la diffusion est bien plus grand que le temps caractéristique de relaxation du réseau et que le solvant n'entraîne pas de changement d'état du matériau

La loi de Fick peut être donnée par l'équation :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 m}{\partial x^2} \quad \text{Équation 3-17}$$

avec :

- $m$  la prise de masse
- $x$  l'abscisse dans l'épaisseur ( $x \in [0, L]$ )
- $D$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) le coefficient de diffusion caractéristique du couple polymère/solvant à une température  $T$  donnée
- $t$  (s) le temps

dont Crank [193] propose la solution suivante pour une plaque d'épaisseur  $2e$  et dont les autres dimensions sont infinies :

$$\frac{m_t - m_0}{m_\infty - m_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{4e^2}\right) \quad \text{Équation 3-18}$$

Avec :

- $m_{(t)}$  la masse à un instant  $t$
- $m_0$  la masse initiale du polymère sec
- $m_\infty$  la masse maximale du polymère imprégné par son solvant
- $e$  (m) l'épaisseur de l'échantillon
- $n$  un nombre entier

et qui peut être simplifiée pour de faibles niveaux d'absorption d'eau avec des valeurs de  $(m_t - m_0)/(m_\infty - m_0) < 0,6$  :

$$\frac{\Delta m_t}{\Delta m_\infty} = \frac{4}{2e} \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad \text{Équation 3-19}$$

Ou de la manière suivante aux forts niveaux d'absorption d'eau :

$$\frac{\Delta m_t}{\Delta m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{D\pi^2}{(2e)^2} t\right) \quad \text{Équation 3-20}$$

Donc pour les faibles niveaux d'absorption d'eau, si le tracé de la prise de masse relative en fonction de la racine carrée du temps est linéaire, alors on peut en conclure que la cinétique de prise d'eau est Fickienne. Ainsi la diffusivité peut être obtenue à partir de la valeur de la pente.

Cependant, pour les échantillons « réels », l'épaisseur ( $e$ ) n'est pas toujours négligeable par rapport à la largeur ( $l$ ) et la longueur ( $L$ ) et on tend alors à s'éloigner du cas idéal adopté par Crank. Dans cette situation on peut supposer que la diffusion par les bords n'est plus négligeable et conduit à une surestimation du coefficient de diffusion. Une correction géométrique peut alors

être envisagée pour déterminer le coefficient de diffusion réel ( $D_{réel}$ ) à partir du coefficient de diffusion apparent ( $D_{app}$ ) [194] :

$$D_{réel} = \frac{D_{app}}{\left(1 + \frac{2e}{L} + \frac{2e}{l}\right)^2} \quad \text{Équation 3-21}$$

Voici quelques valeurs de coefficient de diffusion pour des réseaux PMMA [195] et époxy [185] en fonction de la température (Tableau 3-2) :

| Réseau | T (C°) | D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) | Δ m <sub>∞</sub> (%) |
|--------|--------|---------------------------------------|----------------------|
| PMMA   | 7      | 1,92.10 <sup>-09</sup>                | -                    |
|        | 37     | 1,33.10 <sup>-08</sup>                | -                    |
|        | 60     | 4,54.10 <sup>-08</sup>                | -                    |
| DGEBA- | 23     | 4,00.10 <sup>-11</sup>                | 3,80                 |
| TETA   | 45     | 2,00.10 <sup>-10</sup>                | 3,80                 |
|        | 75     | 1,25.10 <sup>-09</sup>                | 4,10                 |

**Tableau 3-2. Exemples de diffusion de l'eau en fonction de la température dans un réseau de PMMA et dans un système époxy DGEBA-TETA [185], [195].**

On note une augmentation du coefficient de diffusion D avec la température.

Pour le réseau époxy, les auteurs constatent également qu'une post-polymérisation du réseau entraîne également une augmentation du coefficient de diffusion D (à 50 °C, D = 4.10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour un échantillon non post cuit et D = 6.10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour un échantillon post cuit), et une diminution de la solubilité.

Comme illustré ci-dessous (Figure3-4) pour ce réseau, la diffusion semble obéir en principe à la loi d'Arrhenius, comme supposé pour d'autres réseaux :

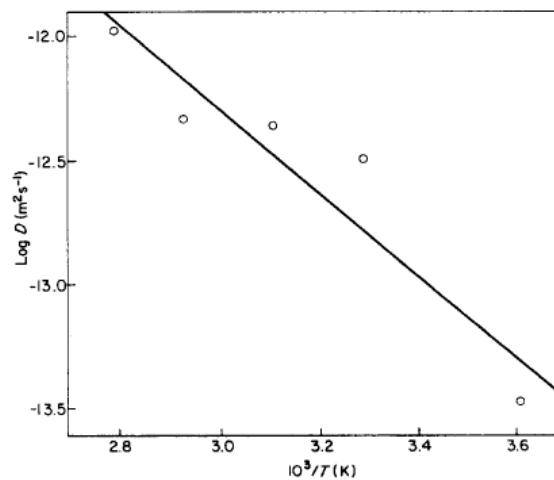
$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

Équation 3-22

avec :

- $E_D$  l'énergie d'activation de la diffusion

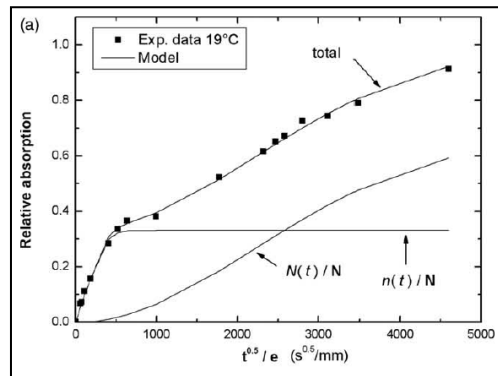
Pour les polymères utilisés dans les résines composites dentaires  $E_D$  semble compris entre 30 et 35 kJ.mol<sup>-1</sup> [196].



**Figure3-4. Diagramme d'Arrhenius de la diffusivité de l'eau pour le système DGEBA + TETA [185].**

### 3.1.2.2 Le modèle de type Langmuir

Il a été observé pour certains polymères que le modèle pouvait dévier du modèle Fickien avec la présence de deux plateaux successifs sur la courbe de prise de masse en fonction du temps. Cela a été observé dans le cas de l'eau pour certains réseaux époxy (Figure 3-5) [197].



**Figure 3-5. Cinétique d'absorption d'un échantillon d'un réseau de DGEBA + polyamidoamine immergé au cours du temps et suivant un modèle de type Langmuir [198].**

L'étude de ces courbes ont conduit certains auteurs [199] à supposer que les molécules d'eau pouvaient coexister sous deux formes dans le réseau et en échange constant :

- l'eau « libre » qui occupe des « clusters »
- l'eau « liée », qui interagit fortement avec les groupements polaires

Le modèle de Langmuir décrit l'adsorption de particules à la surface de substrat. Il fait l'hypothèse que des échanges constants se produisent entre deux groupes de molécules liées ou libres. Carter et Kibler [200] ont ainsi baptisé de « type Langmuir » le modèle décrivant les diffusions non Fickiennes dans lesquelles l'eau existe sous forme libre (en concentration  $n(t)$ ) et liée (en concentration  $N(t)$ ).

Ainsi, à l'équilibre on a :

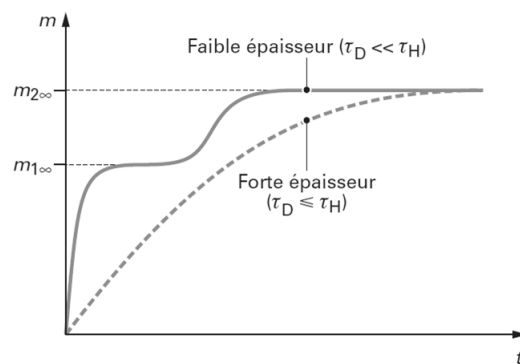
$$\gamma.n_{\infty} = \beta.N_{\infty} \quad \text{Équation 3-23}$$

avec :

- $\gamma$  la probabilité que l'eau libre devienne liée
- $\beta$  la probabilité que l'eau liée devienne libre



Le modèle de diffusion de Langmuir permet donc de supposer que toutes les molécules d'eau ne diffusent pas de manière similaire au sein du polymère, certaines pouvant se lier avec des interactions fortes à certains sites hydrophiles du réseau de polymère. Ce phénomène est notamment observé sur les échantillons de faible épaisseur [121]. Par exemple, le cas des matrices époxydes réticulées par des amines, la vitesse de diffusion de l'eau dans le matériau de faible épaisseur est nettement supérieure à la réaction époxyde-eau qui permet de fixer l'eau de manière réversible ; la diffusion de l'eau permet d'atteindre un premier plateau, suivi plus tardivement d'une prise de masse liée à l'affinité de l'eau avec le réseau, aboutissant à un deuxième plateau (Figure 3-6).



**Figure 3-6. Courbes types illustrant l'impact de l'épaisseur de l'échantillon d'époxy immergé permettant de mettre en valeur un modèle de type Langmuir avec deux plateau [121].**

Le système est ici régi par un système d'équations couplées :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad \text{Équation 3-24}$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \quad \text{Équation 3-25}$$

La fraction  $w(\%)$  massique absorbée à un instant  $t$  est donnée par la formule :

$$w(\%) = \frac{18}{\rho_{\text{polymère}} \cdot N_A} |n + N| \times 100 \quad \text{Équation 3-26}$$

avec :

- $N_A$  la constante d'Avogadro ( $= 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
- $\rho_{\text{polymère}}$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) est la masse volumique du polymère
- 18 est la valeur approximative de la masse molaire de l'eau ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Si l'on considère une plaque infinie d'épaisseur  $2e$ , en notant :

$$\kappa = \frac{\pi^2 D}{(2e)^2} \quad \text{Équation 3-27}$$

Pour les temps d'exposition courts, c'est la composante « fickienne » qui prédomine :

$$\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_\infty} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \cdot \left( \frac{\beta}{\beta + \gamma} \right) \cdot \sqrt{\kappa t} \quad \text{Équation 3-28}$$

Pour les temps d'exposition longs, la prise de masse est essentiellement due aux molécules d'eau qui se lient avec la matrice par des interactions fortes :

$$\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_\infty} = 1 - \frac{\gamma}{\beta + \gamma} \cdot \exp(-\beta t) \quad \text{Équation 3-29}$$

La valeur du « pseudo-plateau » à l'équilibre est :

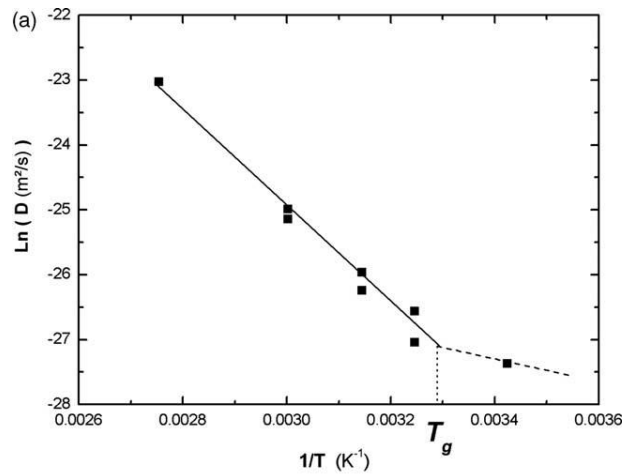
$$\frac{\Delta m_{pseudo\ equilibrium}}{\Delta m_{\infty}} = \frac{\beta}{\beta + \gamma}$$

Équation 3-30

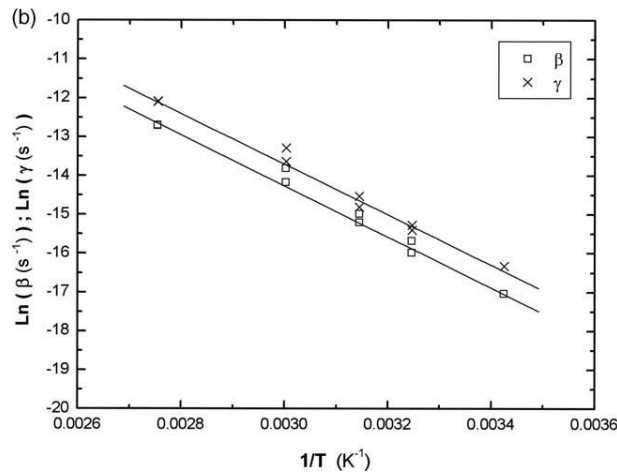
On peut également proposer une stratégie pour identifier les paramètres de la loi de Carter et Kibler :

- à partir de la valeur du plateau correspondant au pseudo-équilibre, on identifie  $\beta/(\beta+\gamma)$
- à partir de la valeur de la pente initiale, on identifie ensuite  $D$
- enfin, à partir de l'allure de la courbe aux temps longs, le tracé de  $\ln(1 - \Delta m/\Delta m_{\infty})$  en fonction du temps est censé être une droite de pente  $-b$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(\gamma/(\beta+\gamma))$

Il semble également que les paramètres du modèle de Carter et Kibler obéissent à la loi d'Arrhenius [198] comme le montrent les figures suivantes (Figure 3-7 et Figure 3-8) :



**Figure 3-7. Diagramme d'Arrhenius de la diffusion D de l'eau pour le système DGEBA + polyamidoamine selon le modèle de Carter et Kibler [198].**



**Figure 3-8. Diagramme d'Arrhenius des constantes décrivant les transferts entre eau libre et eau liée  $\beta$  et  $\gamma$ . de l'eau pour le système DGEBA + polyamidoamine selon le modèle de Carter et Kibler [198].**

Sachant qu'aux temps courts, on a :

- pour une sorption fickienne:

$$\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_{\infty}} = \frac{4}{e} \cdot \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Équation 3-31}$$

- pour une sorption type Langmuir:

$$\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_{\infty}} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \cdot \left( \frac{\beta}{\beta + \gamma} \right) \cdot \sqrt{kt} = \frac{4}{e} \cdot \left( \frac{\beta}{\beta + \gamma} \right) \cdot \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Équation 3-32}$$

Si on assimile une sorption obéissant à un mécanisme de Langmuir (à laquelle on associe le coefficient de diffusion  $D_{\text{réel}}$ ) à une sorption obéissant à la loi de Fick (à laquelle on associe le coefficient de diffusion  $D_{\text{app}}$ ), on obtient :

$$D_{app} = \left( \frac{\beta}{\beta + \gamma} \right)^2 \cdot D_{réel} \quad \text{Équation 3-33}$$

Le modèle de diffusion de type Langmuir semble donc en accord avec le fait que l'absorption d'eau dans un polymère est influencée par l'hydrophile de ce dernier et pas seulement par le volume libre du réseau [201].

Néanmoins d'autres mécanismes de diffusion ont été décrit [121].

### 3.1.2.3 Autres mécanismes de diffusion

#### 3.1.2.3.1 Diffusion avec changement d'état

Lorsque des concentrations de solvant importantes sont observées dans un réseau, l'effet plastifiant de l'eau doit être pris en compte. La diffusion tend alors à dépendre de la concentration et à augmenter avec cette dernière. A partir d'un certain seuil entraînant un abaissement de la  $T_g$  du matériau à la température étudiée, le matériau vitreux est susceptible de passer à un état caoutchoutique dans lequel la diffusion du solvant au sein du matériau est plus rapide et dépendra alors du temps et de la relaxation du matériau.

#### 3.1.2.3.2 Diffusion avec endommagement

L'endommagement du matériau, comme par exemple la décohésion matrice-charge, est susceptible d'influencer la diffusion du solvant.

#### 3.1.2.3.3 Diffusion dans les matériaux hétérogènes

Dans le cas des résines composites dentaires, on peut considérer la charge minérale comme imperméable. Etant supposés isotropes, on pourra décrire le coefficient de diffusion  $D$  :

$$D = p \cdot D_p \quad \text{Équation 3-34}$$

avec dans cette équation :

- $D_p$  le coefficient de diffusion dans la phase perméable
- $p$  le facteur lié à la fraction en volume de la phase perméable ( $\phi_p$ ) et à la tortuosité des trajets diffusionnels (dépendant par exemple de la géométrie de la charge ou des cristaux).  
Si  $p > \phi_p$ , on admet alors qu'une diffusion interfaciale entre en compte dans la pénétration du solvant. Elle est généralement associée à une décohésion matrice-charge facilitant la diffusion de l'eau.

#### 3.1.2.3.4 Diffusion dans les matériaux anisotropes

Ce mécanisme est mentionné classiquement pour les résines composites à fibres longues pour lesquels il convient de distinguer trois coefficients de diffusion selon les dimensions de l'espace.

#### 3.1.2.3.5 Diffusion dans des matériaux poreux

La présence de porosités dans le réseau est susceptible d'influencer l'absorption d'eau. Des auteurs ont observé pour des époxyes que la présence de 1 % de porosité pouvait doubler la quantité d'eau absorbée [202]. Ces porosités constitueraient des lieux de stockage de l'eau. On peut décrire le pourcentage en poids d'eau  $W_{cm}$  absorbée par la matrice de la résine composite par la formule :

$$W_{cm} = \frac{\Delta_m + Vol_v \cdot \rho_w \cdot K}{M_m} \quad \text{Équation 3-35}$$

avec :

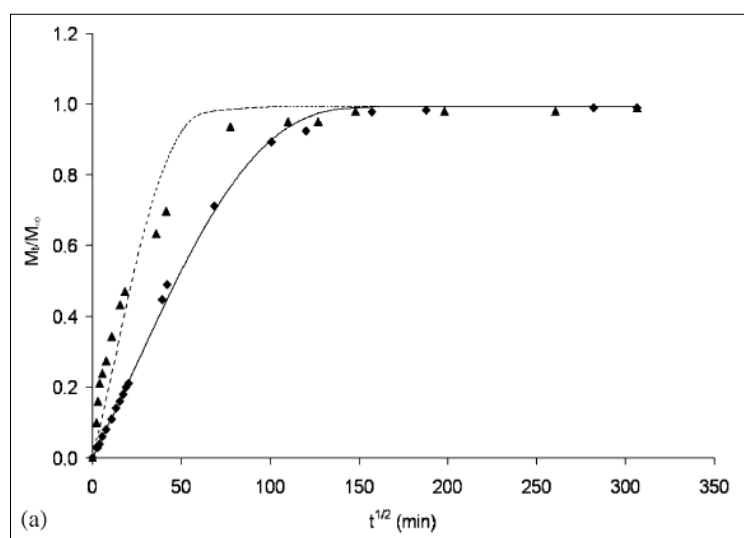
- $M_m$  la masse de la matrice
- $\Delta_m$  la masse d'eau absorbée par la matrice
- $Vol_v$  le volume total de porosités dans l'échantillon
- $\rho_w$  la masse volumique de l'eau
- $K$  la fraction d'eau stockée dans les vides, pouvant être assimilée à un facteur de sensibilité de l'absorption d'eau par les vides

Aux fortes activités en eau, la présence de clusters d'eau peut se manifester par une concavité sur la courbe de prise de masse par rapport à l'humidité relative.

### 3.1.2.4 Modèles de diffusion pour des polymères utilisés en odontologie

#### 3.1.2.4.1 Exemples de modèles « Fickiens »

Différents auteurs ont observé que l'absorption de l'eau dans les résines et les résines composites dentaires pouvait suivre une cinétique de diffusion Fickienne : composite de PMMA [203], [204], BisGMA-TEGDMA [205], composite de BisGMA-PCDMA, BisEMA, TEGDMA [149], [191]. Cela a également été observé pour des résines composites à base d'UDMA [191], [206]. On en observe l'exemple pour un composite à base de BisGMA (Figure 3-9). Le plateau est souvent atteint avant 60 jours d'immersion. Notons que la majorité des études porte sur des matériaux composites photopolymérisés à pression ambiante : leur mode de polymérisation est donc différent, leur composition également (présence de camphorquinone).



**Figure 3-9. Variation de masse d'un échantillon de BisGMA / TEGDM thermopolymérisé dans une solution aqueuse à 37 °C au cours du temps et pouvant être décrite par un modèle Fickien [205].**

Quelques valeurs sont présentées pour les principaux polymères utilisés dans les résines composites dentaires (Tableau 3-3). Les auteurs rapportent parfois des différences de valeurs entre la sorption et la désorption.

| Polymère      | T (K) | D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|---------------|-------|---------------------------------------|
| <b>PMMA</b>   | 314   | 0,52x10 <sup>-7</sup>                 |
|               | 323   | 0,89x10 <sup>-7</sup>                 |
|               | 333   | 1,5x10 <sup>-7</sup>                  |
|               | 343   | 2,4x10 <sup>-7</sup>                  |
| <b>TEGDMA</b> | 310   | 0,15x10 <sup>-7</sup>                 |
| <b>D3MA</b>   | 310   | 0,62x10 <sup>-7</sup>                 |
| <b>UDMA</b>   | 310   | 0,69x10 <sup>-7</sup>                 |
| <b>BisEMA</b> | 310   | 0,74x10 <sup>-7</sup>                 |
| <b>BisGMA</b> | 310   | 1,1x10 <sup>-7</sup>                  |

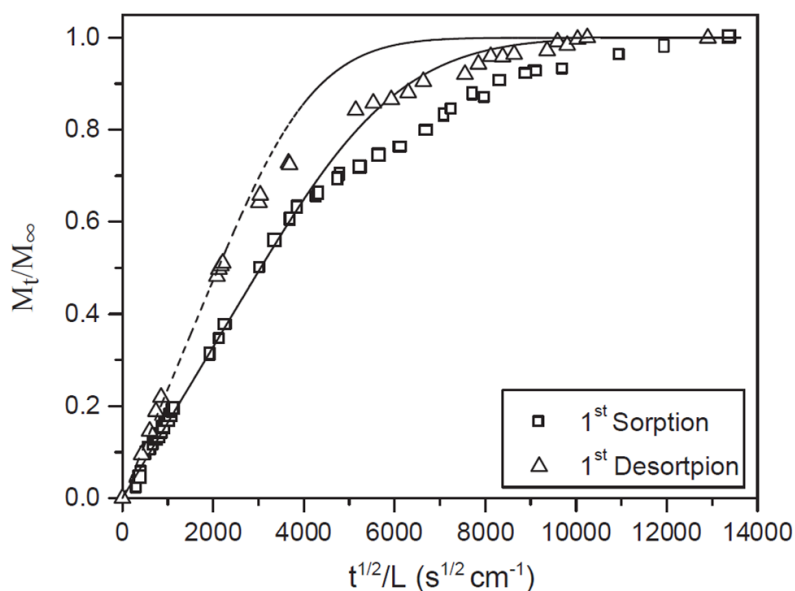
**Tableau 3-3. Valeurs de coefficient de diffusion pour des polymères photopolymérisés utilisés en dentisterie [191].**

Les valeurs sont relativement proches et l'on constate à nouveau l'effet de la température sur la diffusivité.

#### 3.1.2.4.2 Exemples de modèles « non Fickiens »

Certains composites dentaires semblent dévier légèrement du modèle Fickien décrit précédemment (Figure 3-10) : des auteurs ont observé la superposition d'absorption d'eau supplémentaire par rapport à une diffusion Fickienne, mais l'ont attribué à un gonflement retardé du réseau [205].





**Figure 3-10. Variation de masse au cours du temps d'un échantillon de composite de BisEMA / PCDMA photopolymérisé immergé dans une solution aqueuse à 37 °C et déviant ici du modèle Fickien [149].**

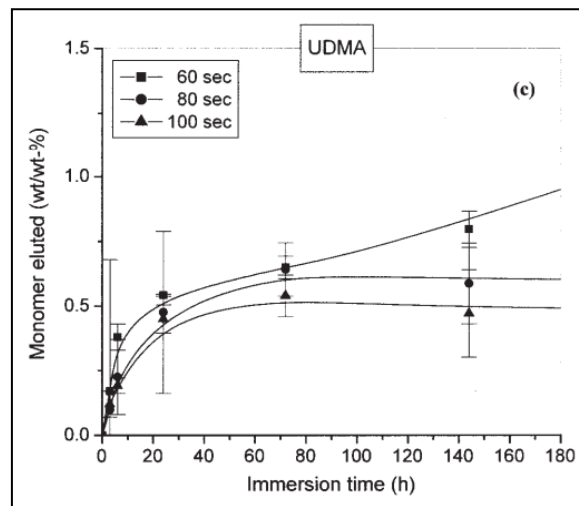
En effet, il a été montré pour des résines composites photopolymérisés immergés dans l'eau sur une durée de 6 mois, que les variations volumiques suivaient de manière quasi-linéaire les variations de masse des échantillons. Des exceptions avaient toutefois été observées [207], [208]. Par ailleurs, il a également été formulé que les propriétés de diffusion d'un couple polymère-solvant pouvaient varier dans le temps au cours de la diffusion du solvant par le biais de deux phénomènes théorisés dans le cas d'une feuille : des changements structuraux du polymère induits par la diffusion, ainsi que des contraintes internes générées par une partie du polymère sur l'autre à mesure que la feuille gonfle [193].

Pour l'UDMA, l'hydrophilie relative de certains groupements comme l'uréthane ne permet pas d'exclure un mode d'absorption d'eau proche de celui de Langmuir comme le montrent les courbes précédentes.

#### 3.1.2.4.3 Le cas de l'extraction d'espèces solubles.

Après polymérisation du réseau, plusieurs espèces solubles peuvent persister en son sein [209]. Ces espèces plus ou moins solubles ne sont pas en état d'équilibre puisque la pression de vapeur de ces espèces dans l'environnement est nulle. Elles auront donc tendance à migrer vers l'environnement et donc au sein du matériau [121]. Le solvant sera donc un vecteur de dissolution et de diffusion du cœur vers l'interface du réseau, favorisant également la mobilité des chaînes par plastification. La courbe serait donc susceptible de traduire une première phase d'augmentation de masse par absorption de solvant, éventuellement modifiée par l'extraction d'espèces solubles, puis éventuellement une perte de masse dans un second temps si l'absorption de solvant est maximale et que l'extraction d'espèces solubles se poursuit ou si le réseau se dégrade. Ces espèces solubles peuvent être des monomères, dimères, oligomères, initiateurs, inhibiteurs, photo-activateurs, charges, produits de dégradation (formaldéhyde) [209].

Sideridou et al. [210] ont observé pour des polymères photopolymérisés une extraction d'espèces solubles, par élution de monomères, dimères ou oligomères. Cette première courbe (Figure 3-11) montre que pour un même polymère photopolymérisé, la libération de monomère est moins importante lorsque la durée de photopolymérisation est plus longue. La libération des monomères est plus importante les vingt premières heures puis tend à se stabiliser, à l'exception de l'UDMA le moins polymérisé (60 secondes). Cette étude renforce le fait que les conditions de polymérisation sont susceptibles de modifier l'ampleur de ce libération. Pour certains auteurs, 75 % des espèces solubles seraient relarguées les durant les premières heures et la quasi-totalité en plusieurs jours [209].



**Figure 3-11. Libération de monomère d'UDMA immergé en solution aqueuse au cours du temps [210].**

Seuls 5 à 10 % des monomères non réagis d'un composite photopolymérisé (soit 2 % de la masse globale de résine) seraient relargués. La provenance des monomères peut s'expliquer lors de la phase de propagation, par la formation de microgels conduisant à l'emprisonnement de monomères non réagis en leur sein, entre les chaînes de polymère et dans les micropores formés entre les microgels. Pour certains auteurs, les monomères présents dans les micropores seraient plus susceptibles de s'extraire du réseau que ceux présents dans les microgels [191]. Cette caractéristique dépendrait directement du degré de conversion du polymère [62]. Pour de nombreux composites, le degré de conversion est corrélé de manière inversée à la proportion d'espèces relarguées [209].

Des auteurs ont étudié par HPLC (chromatographie en phase liquide à haute performance) l'impact de la méthode de polymérisation de l'UDMA sur la libération de monomères en immersion dans une solution 75 % éthanol/25 % eau (Tableau 3-4) :

| Méthode de polymérisation de l'UDMA              | Libération de monomères à 28 jours ( $M/g/cm^2 \cdot 10^{-6}$ ) |
|--|---|
| Photopolymérisation à température ambiante / 1 B | 323,48 +/- 39,71  |
| Thermopolymérisation à 90 °C / 1 B               | 57,39 +/- 1,77  |
| Thermopolymérisation à 90 °C / 3000 B            | 0,12 +/- 0,02   |

**Tableau 3-4. Libération de monomère d'UDMA immergé en solution 75 % éthanol/25 % eau à 28 jours selon le mode de polymérisation [40].**

Ces résultats montrent que le procédé de polymérisation HT/HP réduit significativement la libération de monomères par rapport à une photopolymérisation ou une thermo-polymérisation à pression ambiante, la libération observée en moyenne étant sous les seuils de détection et de quantification de l'HPLC.

L'extraction d'espèces solubles semble donc intervenir principalement les premières heures et semble peu concerner l'UDMA polymérisé sous HT/HP dont la libération de monomères est infime et qui ne comporte quasiment aucun adjuvant à l'exception du BPO.

Sur le long terme on peut supposer que les éventuelles extractions d'espèces solubles seraient initiées par des phénomènes d'hydrolyse, décrits précédemment.

#### 3.1.2.4.4 Le rôle du solvant

L'étude de la diffusion avec de la salive artificielle a permis d'observer de effets proches de ceux de l'eau seule [147].

L'éthanol quant à lui est plus soluble que l'eau dans les polymères. La prise de masse maximale de solvant s'en trouve augmentée tandis que le coefficient de diffusion diminue par rapport à l'eau [191].

### 3.1.3 Paramètres physico-chimiques contrôlant la perméation de l'eau

La pénétration de solvant dans un polymère est influencée par le réseau du polymère en présence. Ainsi, les paramètres liés à la structure et à la nature du réseau sont souvent évoqués pour décrire cette influence dans l'absorption d'un solvant au sein d'un polymère :

#### 3.1.3.1 Paramètres liés à l'architecture du réseau et au volume libre

Le solvant diffuse en fonction de la structure du polymère [211], de la mobilité des molécules [212] et enfin du volume libre [213], où l'on suppose que la pénétration de solvant et sa concentration maximale dépendra de l'espace disponible dans le polymère (espace entre les chaînes, nœuds de réticulation). Ainsi, certains auteurs ont observé pour des époxydes une corrélation entre la taille des cavités constituant le volume libre et le volume de Van der Waals du diffusant (Figure 3-12), laissant apparaître que la cinétique de diffusion pouvait dépendre du volume libre et de la taille des molécules de solvant [214]. D'autres auteurs ont observé pour un réseau à base de DGEBA ou de TGDDM que la diffusion pouvait augmenter avec le volume libre du réseau [215] (Figure 3-13). Toujours pour les époxydes, il a été suggéré qu'une réticulation importante du réseau pouvait être associée à une diffusivité plus faible [216]. Cependant d'autres auteurs observent, toujours pour des réseaux époxyde, que la vitesse de diffusion de l'eau est liée à l'aire sous le pic de la transition  $\beta$ , permettant de supposer que la vitesse de diffusion de l'eau est contrôlée par la mobilité de certains groupements du polymère. De ce fait, les réseaux peu réticulés seraient susceptibles d'absorber l'eau moins vite que les réseaux fortement réticulés [217].

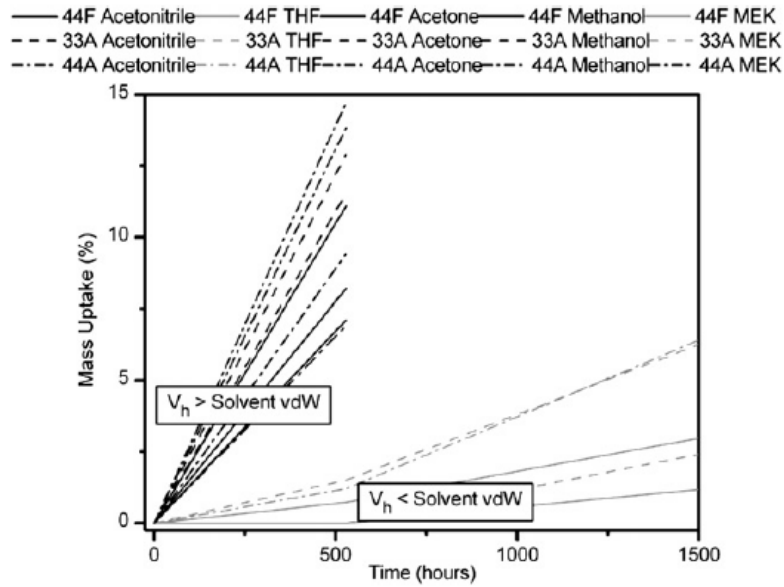


Figure 3-12. Corrélation entre la taille des cavités constituant le volume libre et le volume de Van des Waals du diffusant [217].

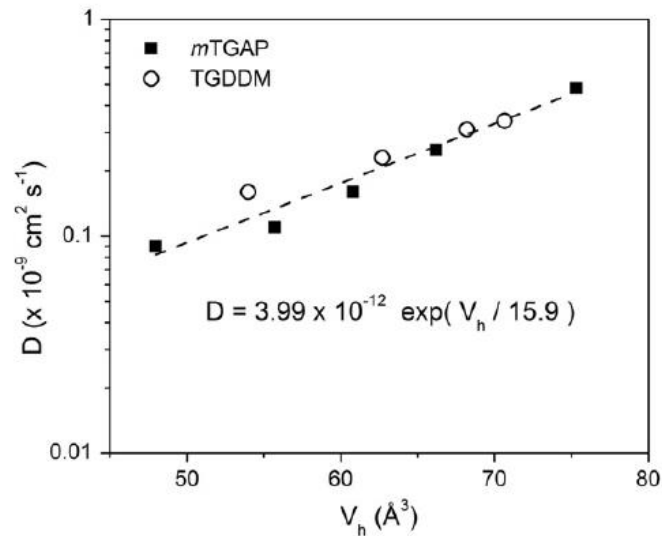
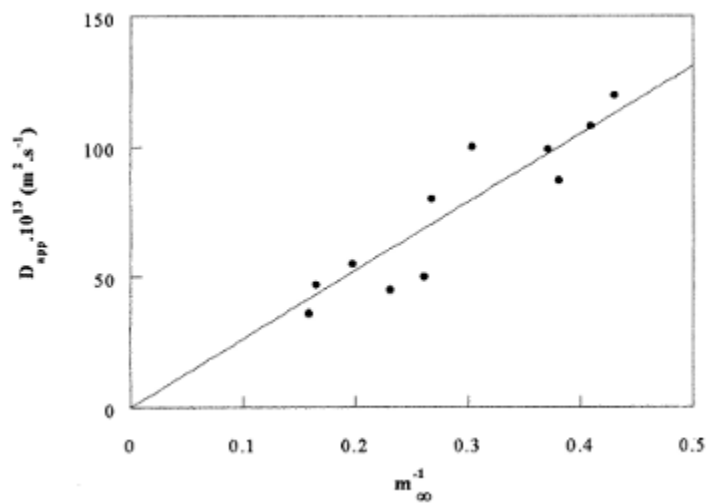


Figure 3-13. Variations de la diffusivité à 25 °C de l'eau avec le volume libre de mélanges DGEBA + mTGAP ou TGDDM cuits avec de la 3,3'-DDS [215].

### 3.1.3.2 Paramètres liés à la polarité

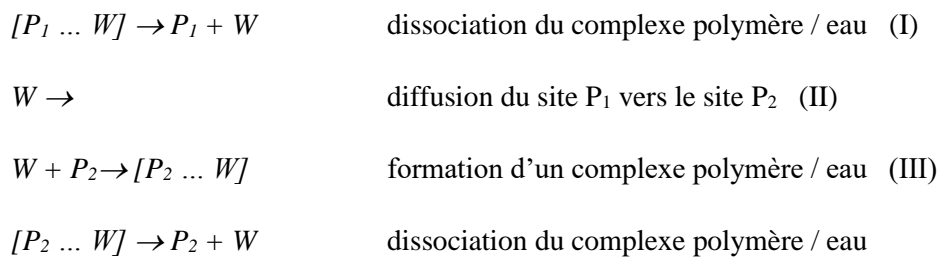
Dans cette approche fondée sur la chimie du polymère, on suppose que c'est l'affinité de l'eau avec le polymère, et donc la présence de sites hydrophiles, qui conditionne la pénétration du

solvant dans le polymère [218]. En effet, les molécules d'eau, fortement polaires, sont capables d'établir des liaisons hydrogène avec les groupements polaires du polymère. Il a été observé que la diffusivité apparente est fonction décroissante de l'hydrophilie [201]. Par ailleurs, il a été observé pour les polymères dont les dipôles sont susceptibles d'avoir de fortes interactions avec l'eau, que le coefficient de diffusion apparent  $D_{app}$  était fonction inverse de la solubilité de l'eau [201] (Figure 3-14).



**Figure 3-14. Coefficient de diffusion  $D_{app}$  en fonction de l'inverse de la solubilité de l'eau  $1/m_{\infty}$ . [201]**

On suppose alors que les molécules d'eau  $W$  s'associent puis se dissocient d'un site du polymère  $P_1$  pour sauter au suivant  $P_2$ , come suit :



On peut ainsi supposer que la diffusion est peu influencée par la mobilité du polymère dans le cas où la dissociation du complexe polymère/eau est plus lente que la diffusion [219].

Ces deux approches du réseau sont particulièrement intéressantes dans la mesure où le réseau d'UDMA a été polymérisé par un procédé permettant d'optimiser la structure du réseau, ce qui pourrait avoir une influence sur l'absorption d'eau.

## **3.2 Méthodes expérimentales pour l'étude des interactions eau - UDMA**

### **3.2.1 Analyse gravimétrique d'absorption d'eau par immersion**

La méthode de suivi gravimétrique d'absorption d'eau par des échantillons immergés est classique, mais néanmoins intéressante. Dix-huit échantillons d'UDMA polymérisés à différentes pressions (0,1, 100, 200 et 300 MPa) ont été préparés avec une tronçonneuse de précision IsoMet (Buehler, Esslingen, Germany) et polis avec du papier de grain P1200 (Struers) pour chaque groupe de pression de polymérisation, sous forme de plaques carrées de 10 mm (+/- 0,1) de côté pour 1 mm (+/- 0,1) d'épaisseur. Les échantillons ont été séchés sous vide à 50 °C jusqu'à stabilisation de la masse de l'échantillon (+/- 0,1 mg) (XS105 DualRange, Mettler Toledo, Suisse) (précision +/- 0,01 mg). Une période d'environ 4 semaines est nécessaire pour un échantillon d'1 mm d'épaisseur. Ces données sont utilisées ultérieurement ensuite afin de déterminer la prise d'eau maximale et le coefficient de diffusion.

Six échantillons sont utilisés pour répéter l'expérience pour une même pression de polymérisation du polymère et une même température d'immersion. Les échantillons ont été immergés individuellement pour chaque pression dans de l'eau distillée à 37 °C, 50 °C et 70 °C (+/- 1°C) dans des étuves ventilées à température stabilisée (AP60, SCS, Saint-Ouen-l'Aumône, France). La température de 37 °C représente celle du corps humain, et les deux autres servent à accélérer tout en conservant des conditions simples sans évaporation d'eau et suffisamment éloignées de la  $T_g$  de l'UDMA.



Des pesées périodiques des échantillons ont été effectuées selon un protocole reproductible avec une balance (XS105 DualRange, Mettler Toledo, Suisse) (précision +/- 0,01 mg) après séchage de la surface par tamponnement d'un papier absorbant (identique à chaque fois) afin d'éliminer l'excès d'eau sur les surfaces et les bords de l'échantillon. La pesée est effectuée dans un délai inférieur à 45 secondes après la sortie de l'échantillon de son bain afin que l'évaporation d'eau de l'échantillon puisse être considérée comme négligeable, et le temps global de sortie du bain n'excède pas 60 secondes afin d'interférer le moins possible avec la cinétique d'absorption d'eau aux temps courts. Les pesées ont été réalisées toutes les heures les 7 premières heures puis à 24 heures, 1 semaine, 2 semaines, puis tous les mois pendant 6 mois.

### **3.2.2 Dynamic Vapor Sorption (DVS)**

La DVS (DVS 1000, Surface Measurement Systems, UK) permet l'analyse gravimétrique d'échantillons de faible masse dans un environnement à la température et l'humidité contrôlées, permettant alors d'étudier l'affinité entre l'eau et le polymère.

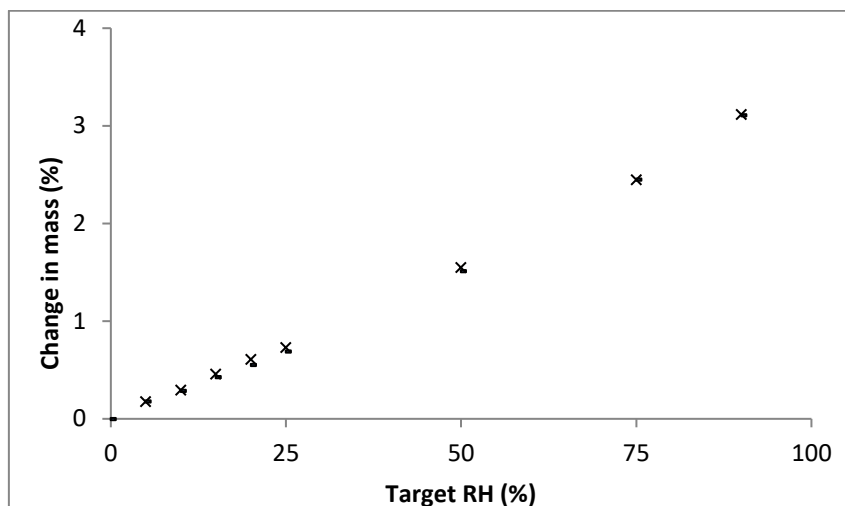
Des échantillons d'environ 20 mg ont d'abord été séchés dans l'appareil jusqu'à stabilisation de la masse de l'échantillon. Ils ont ensuite été exposés à une pression de 1 bar à 70 °C à des humidités relatives de 0,5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 et 90 % pendant 240 minutes pour chaque pression partielle. Deux isothermes de sorption/désorption ont été effectuées pour chaque échantillon. Les mesures ont été répétées une seconde fois pour chaque pression de polymérisation (0,1, 100, 200 et 300 MPa).

## **3.3 Résultats**

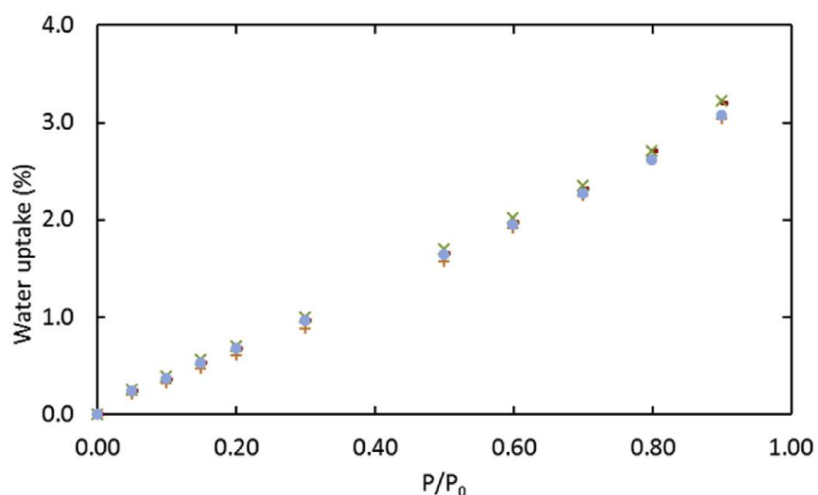
### **3.3.1 Solubilité de l'eau dans l'UDMA**

#### **3.3.1.1 Isothermes de sorption mesurés par DVS**

Les isothermes de sorption enregistrés à 70 °C pour les différents échantillons d'UDMA présentent un aspect linéaire proche de celui observé pour le PMMA [189] (Figure 3-15 et Figure 3-16).



**Figure 3-15. Isothermes de sorption par DVS (-) et de désorption (x) à 70 °C pour de l'UDMA polymérisé 200 MPa.**



**Figure 3-16. Isothermes de sorption par DVS à 70 °C pour de l'UDMA polymérisé à 0.1(●), 100(-), 200 (+) et 300(x) MPa.**

Les isothermes de sorption et désorption se suivent et semblent superposables. Cela indique que l'hydrolyse est négligeable dans les conditions expérimentales retenues. Les isothermes obtenus sont très proches quelle que soit la pression de polymérisation. Le modèle de Langmuir, pouvant refléter l'existence de plusieurs niveaux d'interaction avec l'eau, n'est pas observé ici. Parmi les

modèles évoqués, la sorption de l'eau dans l'UDMA semble plutôt se rapprocher du modèle de Henry ou de Flory-Huggins [203] dont on observe ici la somme de deux contributions se traduisant par :

- une courbe d'absorption linéaire pour les faibles activités en eau suivant la loi de Henry, qui exprime un remplissage aléatoire du polymère par de l'eau.
- une déviation positive pour les fortes activités en eau, qui peut traduire soit la formation d'agglomérats de molécules d'eau (clusters), soit un éventuel phénomène de plastification qui espace les chaînes, augmentant ainsi les possibilités pour le solvant de se solubiliser.

En appliquant les équations décrivant le modèle de Flory-Huggins (Equations 3-11 à 3-13), on obtient des valeurs de  $\chi$  comprises entre 2,5 et 2,65 indépendamment de la pression de polymérisation (Tableau 3-5). Ces valeurs situent l'UDMA entre des polymères modérément hydrophiles comme le PLA (4,5) [220] et des polymères très hydrophiles comme le PA6 (0,9) [221].

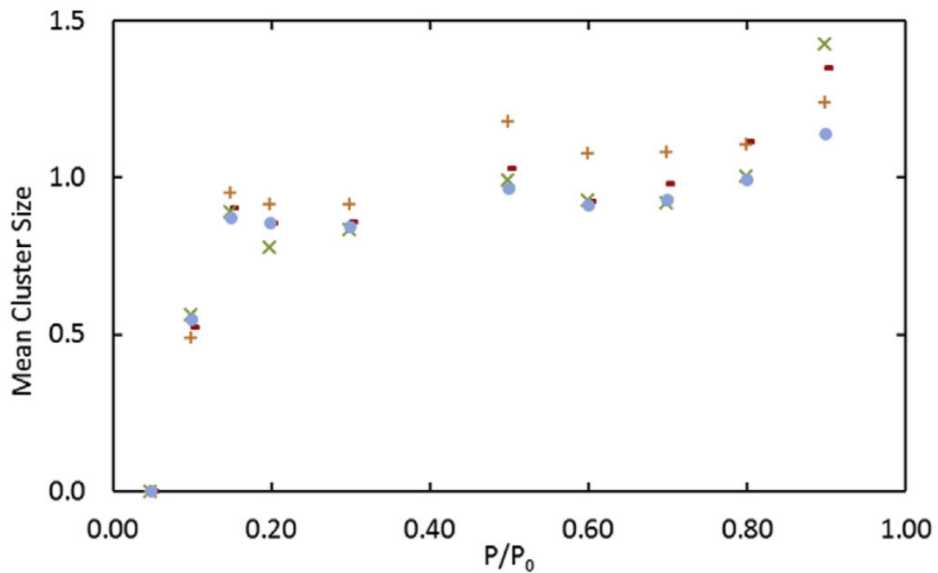
| Pression de polymérisation (MPa) | 0,1             | 100            | 200             | 300             |
|----------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| A                                | 0,0265 ± 0,0072 | 0,0320 ± 0,004 | 0,0303 ± 0,0011 | 0,0274 ± 0,0039 |
| $\chi$                           | 2,65 ± 0,28     | 2,45 ± 0,01    | 2,50 ± 0,04     | 2,60 ± 0,15     |
| Prise d'eau maximale à 70 °C (%) | 3,5 ± 0,0       | 3,4 ± 0,0      | 3,4 ± 0,1       | 3,4 ± 0,5       |
| Prise d'eau maximale à 50 °C (%) | 3,6 ± 0,2       | 3,4 ± 0,1      | 3,4 ± 0,0       | 3,4 ± 0,1       |
| Prise d'eau maximale à 37 °C (%) | 3,5 ± 0,1       | 3,4 ± 0,0      | 3,4 ± 0,0       | 3,4 ± 0,1       |

**Tableau 3-5. Prise d'eau maximale et paramètres d'interaction de Flory des échantillons d'UDMA déterminés à partir des isothermes de sorption de DVS en fonction de la pression de polymérisation (n=2 pour  $\alpha$  et  $\chi$ , n=6 pour les prises d'eau).**

Dans cette approche, la pression de polymérisation ne semble pas affecter l'affinité de l'eau avec le polymère. Cela tend à suggérer que ces interactions seraient essentiellement guidées par la nature des groupements chimiques en présence (ester et uréthanes).

### 3.3.1.2 Discussion sur la présence de clusters d'eau

La déviation positive observée précédemment sur les isothermes de sorption effectués par DVS (Figure 3-15 et Figure 3-16) peut notamment s'expliquer par la présence, au sein de l'UDMA, d'agglomérats d'eau ou clusters, qui sont des molécules d'eau associées entre elles. Cela signifie alors que les interactions eau-eau sont plus fortes que les interactions eau-polymère. Dans leur approche pour explorer cette possibilité, Zimm et Lundberg proposent de déterminer numériquement la taille moyenne d'un cluster (Equation 3-16) ou MCS (Mean Cluster Size). Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau suivant (Figure 3-17) et varient de 1,2 à 1,4 à 90 % d'humidité relative.

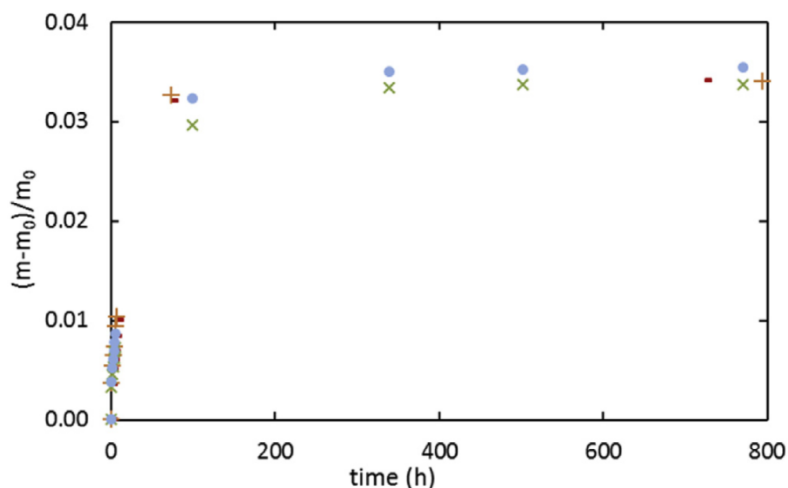


**Figure 3-17. Courbe des MCS en fonction de l'humidité obtenues par DVS à 70 °C pour des polymères d'UDMA polymérisé à 0.1 (●), 100 (○), 200 (+) et 300 (x) MPa et immergé dans de l'eau à 70 °C (n=6).**

La MCS tendrait à très légèrement augmenter avec la pression de polymérisation. Au-delà de 80 % de pression partielle en eau, la valeur de MCS est supérieure à 1, ce qui signifie que des molécules d'eau peuvent s'associer pour former des « dimères », mais pas réellement de clusters.

### 3.3.1.3 Courbes gravimétriques par immersion

Les courbes gravimétriques réalisées par immersion dans l'eau semblent confirmer que les échantillons d'UDMA polymérisés à différentes pressions possèdent une affinité comparable avec ce solvant (Figure 3-18).



**Figure 3-18. Courbes gravimétriques à 70 °C pour de l'UDMA polymérisé à 0.1(●), 100(-), 200 (+) et 300(x) MPa et immergé dans de l'eau à 70 °C.**

On observe que les courbes présentent un auto-ralentissement classique [201] qui semble confirmer qu'il n'y a pas ici d'hydrolyse. En adéquation avec les résultats obtenus par DVS, l'allure de la courbe n'évoque pas de diffusion de type Langmuir, qui aurait pu suggérer la présence de sites établissant des liaisons fortes avec l'eau. Compte tenu du degré de réticulation qui varie avec la pression de polymérisation, on peut également supposer que les monomères d'UDMA polymérisés (b) possèdent une affinité avec l'eau comparable à celle des monomères d'UDMA non polymérisés (a), et cela malgré la présence sur ces derniers de double-liaisons  $>C=C<$  au niveau des groupements esters susceptibles d'augmenter l'affinité avec l'eau. Bien que cela soit envisageable [222], [223], aucune hydrolyse des groupements esters et uréthanes, ni aucune lixiviation n'ont été observées à l'échelle de temps étudiée. Cela suggère que le vieillissement de l'UDMA dans l'eau est essentiellement de nature physique à l'échelle de temps et dans les conditions expérimentales étudiées.

Les échantillons de 1 mm d'épaisseur utilisés atteignent une prise d'eau maximale à environ 3 semaines à 70 °C, à 5 semaines à 50°C et à 8 semaines à 37 °C. Les valeurs moyennes varient de 3,4 % à 3,6 % (Tableau 3-5). La pression de polymérisation ne semble pas affecter significativement la quantité d'eau maximale absorbée par l'UDMA. Ces données sont en

adéquation avec les observations issues de la DVS, confirmant qu'il ne semble pas exister de différences majeures d'affinité entre l'eau et l'UDMA entre les différentes pressions de polymérisation testées.

D'un point de vue pratique, les valeurs obtenues indiquent que l'UDMA présente une affinité avec l'eau qui est nettement inférieure à celle du TEGDMA (environ 6 %) et sensiblement inférieure à celle du BisGMA (environ 3,6 % à 3,9 %) [224], [225], indiquant ainsi que l'utilisation de l'UDMA dans les résines composites dentaires est aujourd'hui particulièrement pertinente.

Enfin, les courbes obtenues par vieillissement en immersion ne semblent pas indiquer de vieillissement par perte de composés solubles (monomères non réagis, initiateurs, molécules hydrolysées). Cela est en accord avec les faibles libérations quantifiées par HPLC pour l'UDMA thermopolymérisé et à plus forte raison pour les polymérisations sous haute pression où le libération est parfois sous les seuils de détection. La fraction soluble de l'UDMA polymérisé sous HT/HP semble négligeable dans les phénomènes de vieillissement hydrique.

#### **3.3.1.4 Discussion sur le rôle de la pression de polymérisation de l'UDMA**

Il a été montré par DVS que le paramètre d'interaction  $\chi$  entre l'eau et l'UDMA demeure quasiment constant quelle que soit la pression de polymérisation. En effet, l'affinité de l'eau pour l'UDMA peut se décrire le nombre de molécules d'eau absorbées par unité monomérique d'UDMA, noté  $H$ .

Il est intéressant d'évaluer la participation des groupements uréthanes et esters de l'UDMA dans ses relations avec l'eau.

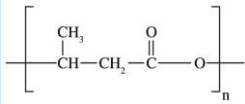

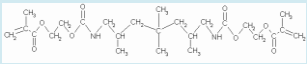
Il est possible de déterminer le nombre de molécules d'eau liées par unité de monomère (ou unité répétitive) ( $H$ ) par la formule suivante [218] :

$$H = \frac{Wm.M}{1800} = \sum niHi \quad \text{Équation 3-36}$$

avec :

- $W_m$  est le pourcentage en masse d'eau absorbée à l'équilibre
- $M$  est la masse moléculaire du monomère
- $N_i$  est le nombre de groupes (ou dipôles)  $i$  susceptibles de se lier à l'eau par unité de monomère
- $H_i$  leur contribution à l'absorption d'eau (pouvant varier de 0 à 2 moles d'eau par mole de groupe). Les valeurs de ces contributions ont été déterminées à partir de plusieurs polymères. Les groupements sont considérés comme modérément polaires pour des valeurs de  $H_i$  comprises entre 0,1 et 0,3.

Dans une première approche rapide, on peut tenter de déterminer la valeur approximative de  $H_{\text{ester}}$  à partir d'autres monomères contenant pour seuls groupes potentiellement hydrophiles des groupements esters (Tableau 3-6).

| Polymère  | Monomère  | Masse molaire (g/mol) | Absorption hydrique (% masse) | Température (°C) | H     |
|---|---|-----------------------|-------------------------------|------------------|-------|
| <b>PHB</b><br>(poly-3-hydroxybutyrate)                                  |  | 86                    | 1,2                           | 40               | 0,048 |
| <b>PLA</b><br>(acide polylactique)                                      |  | 72                    | 0,7                           | 30               | 0,028 |
| <b>UDMA photopolymérisé</b><br>(DC = 69 %)<br>(uréthane diméthacrylate) |  | 470                   | 3,7                           | 37               | 0,966 |

**Tableau 3-6. Valeurs d'absorption hydrique et de H de plusieurs monomères contenant des groupements esters [146], [226], [227].**



On observe que  $H_{ester} < 0,05$ . Sachant que  $H_{UDMA} = H_{ester} + H_{urethane}$ , on peut en déduire que  $H_{urethane}$  est 20 fois plus grand que  $H_{ester}$ . Dans le cas de l'eau et de l'UDMA, l'hydrophilie des groupements esters et surtout uréthanes du polymère pourrait donc avoir un impact sur la quantité d'eau absorbée.

Cette hydrophilie des groupements uréthanes est d'ailleurs retrouvée par plusieurs auteurs [222], [223], [228]. Cependant, on peut questionner ces observations compte tenu du fait qu'il a été montré que la pression de polymérisation influence le degré de conversion et donc la structure moléculaire et macromoléculaire du réseau [66].

Van Krevelen (en se basant sur l'approche de Hildebrand) propose que la solubilité d'un polymère dans un solvant soit déterminée par sa structure chimique [105]. Le paramètre de solubilité pour un couple solvant-polymère donné est lié au volume molaire  $V_m$  et à l'énergie cohésive  $E_{coh}$  (Equation 1-10). Ces derniers sont considérés comme des propriétés additives [229]–[231] pour les polymères de faibles poids moléculaires. Cette méthode de calcul permet d'obtenir une prédiction satisfaisante de l'énergie cohésive à température ambiante. A partir des différentes valeurs de contributions données pour chaque groupe par Van Krevelen, il est possible de déterminer les valeurs de  $V_m$  et  $E_{coh}$  (Tableau 3-7).

| Groupement         | Quantité         | $E_{coh}(J/mol)$ | $V_m(cm^3/mol)$ |
|--------------------|------------------|------------------|-----------------|
| >CH-               | 1                | 3430             | -1              |
| CH <sub>3</sub> -  | 5                | 4710             | 33,5            |
| CH <sub>2</sub> =  | 2 x (100-DC)/100 | 4310             | 28,5            |
| >C=                | 2 x (100-DC)/100 | 4310             | -5,5            |
| >C<                | 1 + 2 x DC/100   | 1470             | -19,2           |
| -COO-              | 2                | 18000            | 18              |
| -CH <sub>2</sub> - | 8 + 2 x DC/100   | 4940             | 16,1            |
| COONH              | 2                | 26370            | 18,5            |
|                    |                  | <b>169530</b>    | <b>342,9</b>    |

**Tableau 3-7. Estimation de l'énergie cohésive de l'UDMA dans le cas d'un degré de conversion (DC) de 100 %.**

Les paramètres de solubilité peuvent ainsi être déterminés pour chaque degré de conversion en fonction de la pression de polymérisation (Tableau 3-8).

| Pression de<br>Polymérisation<br>(MPa) | Degré de<br>conversion (%)<br>[66] | Paramètre de<br>solubilité $\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> ) |
|--|------------------------------------|---|
| <b>0,1</b>                             | 89                                 | 24,97   |
| <b>100</b>                             | 94                                 | 24,99   |
| <b>200</b>                             | 96                                 | 25,00   |
| <b>300</b>                             | 97                                 | 25,01   |

**Tableau 3-8. Valeurs du paramètre de solubilité de l'UDMA en fonction de la pression de polymérisation.**

Les valeurs calculées à partir de la méthode de Van Krevelen sont très proches et l'influence de la pression de polymérisation semble minimale. Ces résultats semblent en accord avec les valeurs de module élastique obtenues par mesures ultrasoniques qui sont très proches entre elles pour chacune des pressions de polymérisation (Tableau 2-2). Cette adéquation est attendue dans la mesure où les deux valeurs sont corrélées [104]. A ce stade, nos résultats semblent signifier que la pression de polymérisation ne change pas significativement l'énergie cohésive, ni la polarité du polymère, ni son affinité avec l'eau, comme le confirment les prises d'eau maximales par DVS. Des différences d'absorption d'eau peuvent exister entre des échantillons dont les degrés de conversion sont éloignés, mais pas dans le cas des échantillons d'UDMA purs testés ici, dont les degrés de conversion excèdent les 90 %.

Concernant la température, celle-ci ne semble pas avoir d'impact sur la quantité d'eau maximale absorbée par l'UDMA (Tableau 3-9).

| <b>Pression de<br/>Polymérisation<br/>(MPa)</b> | <b>Prise d'eau<br/>maximale à 37 °C<br/>(%)</b> | <b>Prise d'eau<br/>maximale à 50 °C<br/>(%)</b> | <b>Prise d'eau<br/>maximale à 70 °C<br/>(%)</b> |
|---|---|---|---|
| <b>0,1</b>                                      | 3,5   | 3,6   | 3,5   |
| <b>100</b>                                      | 3,4   | 3,4   | 3,4   |
| <b>200</b>                                      | 3,4   | 3,4   | 3,4   |
| <b>300</b>                                      | 3,5   | 3,4   | 3,4   |

**Tableau 3-9. Valeurs de prise d'eau maximale à 75 jours de chaque réseau d'UDMA en fonction de la température.**

Notons que les valeurs obtenues par immersion et suivi gravimétrique sont très proches des valeurs obtenues par DVS. Comme vu précédemment, si la température n'influence pas la concentration d'eau maximale absorbée, l'énergie d'activation de la solubilité  $E_S$  est proche de 0. Sachant que [201] :

$$E_S = -\Delta H_S - \Delta H_{\text{vap}} \quad \text{Équation 3-37}$$

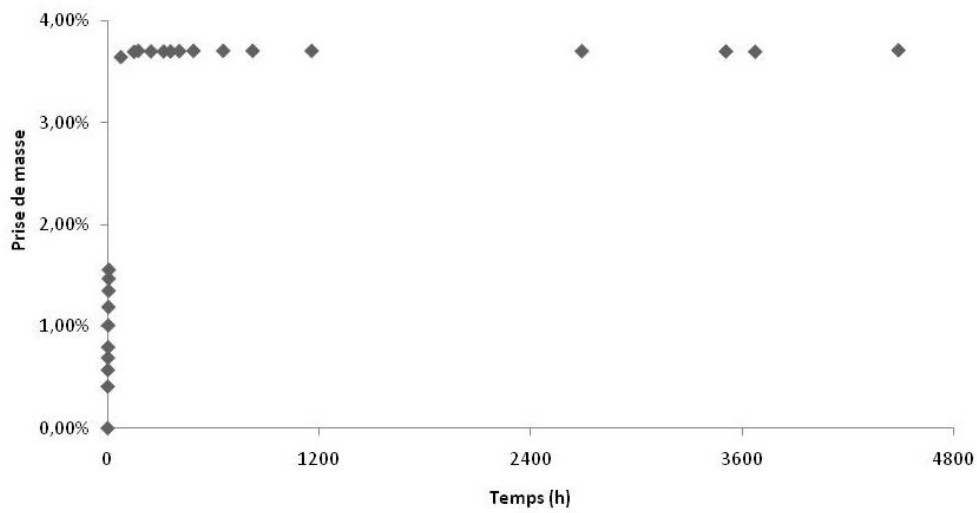
$$\Delta H_{\text{vap}} \sim -43 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{Équation 3-38}$$

On en déduit que l'enthalpie de dissolution  $H_S \sim 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour l'UDMA, ce qui est cohérent avec l'exemple de PMMA [203].

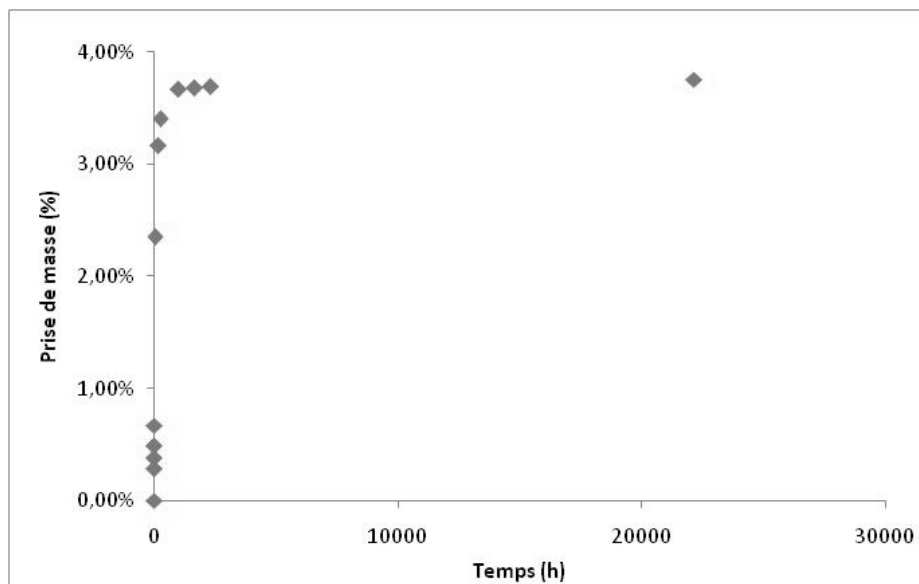
En conséquence, l'augmentation de la température jusqu'à 70 °C pour l'immersion d'échantillons d'UDMA constitue un moyen simple et efficace de diminuer les temps d'expérimentation dans l'étude de l'affinité polymère-solvant. On peut donc ainsi espérer pouvoir accélérer le vieillissement l'UDMA par rapport à sa température d'utilisation.

Certains auteurs suggèrent que l'étude de la sorption hydrique par technique gravimétrique sous-estime l'absorption hydrique réelle [192], [232]. La prise de masse observée étant dans ce cas assimilée uniquement à la pénétration d'eau dans le réseau, elle ne tient pas compte d'une éventuelle perte de masse plus faible associée à la dissolution et l'élution de monomères ou autres molécules issues de la matrice. Cette possibilité ne peut pas être totalement écartée pour l'UDMA polymérisé sous HT/HP, bien qu'il ait été montré par HPLC que la libération de monomères était infime dans ce cas et qu'aucune variation de masse à long terme n'ait été observée dans nos essais [40].

Ainsi pour certains échantillons, le vieillissement à long terme de l'UDMA immergé dans l'eau à 70 °C a été observé à des temps plus longs (Figure 3-19 et Figure 3-20).



**Figure 3-19. Courbe gravimétrique d'absorption de l'eau à 70 °C par de l'UDMA polymérisé à une pression de 0,1 MPa sur une durée de 6 mois.**



**Figure 3-20. Courbe gravimétrique d'absorption de l'eau à 70 °C par de l'UDMA polymérisé à une pression de 300 MPa sur une durée de 2 ans.**

Dans des conditions de vieillissement accéléré à 70 °C, une stabilité du plateau est observée indépendamment de la pression de polymérisation, même aux temps longs. Une très légère augmentation de la prise de masse est toutefois décelable. Cela peut s'expliquer car il est possible

que dans les zones où l'eau a déjà diffusé, l'extraction de molécules solubles induit une baisse du potentiel chimique de l'eau. Afin d'augmenter le potentiel chimique de l'eau, la diffusion d'eau venant de l'extérieur est alors réamorçée. Par ailleurs, les nouvelles molécules d'eau ne sont pas nécessairement « dissoutes » au sein du réseau mais peuvent également être présentes sous forme de clusters. Cela peut laisser supposer qu'à ce stade la dégradation du matériau par l'hydrolyse est négligeable et que le vieillissement du matériau s'opère principalement par des mécanismes physiques induisant un espacement des chaînes.

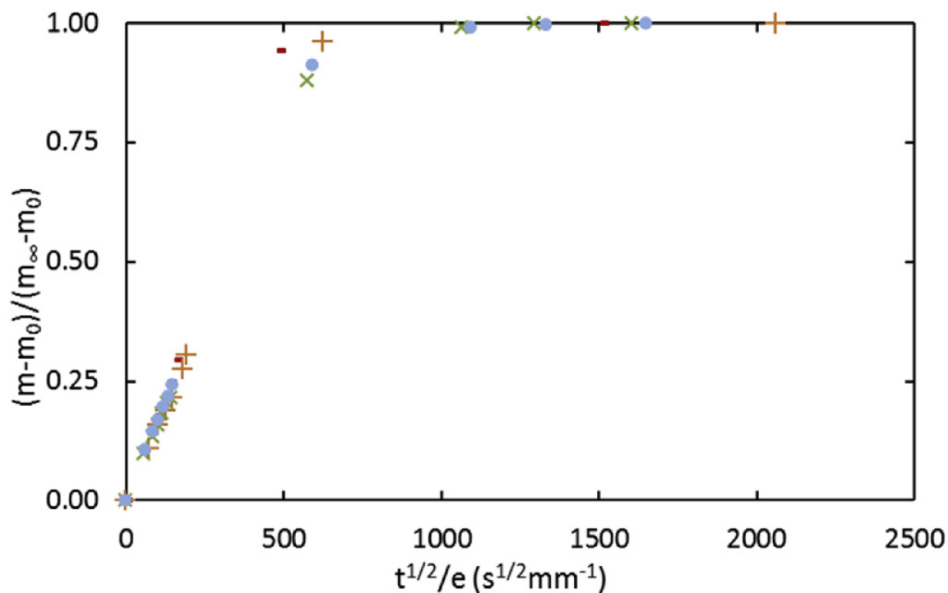
### ***3.3.1.5 Vers le réseau de céramique infiltré par un polymère (PICN)***

Notons que les valeurs d'absorption d'eau par le PICN commercial (VITA<sup>®</sup>) sont données comme étant inférieures ou égales à 40  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les échantillons non chargés testés ici ont des valeurs similaires, environ 41,5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Si l'on suppose que la phase minérale du matériau commercial absorbe des quantités négligeables d'eau, alors on aurait pu attendre des valeurs d'absorption plus faibles compte tenu de la fraction volumique importante de cette phase. On peut donc suspecter que le surplus d'eau absorbé est peut-être causé par l'interface matrice-charge.

## **3.3.2 Diffusion de l'eau dans le polymère d'UDMA**

### ***3.3.2.1 Courbes gravimétriques immersion***

Les courbes cinétiques gravimétriques de sorptions peuvent être présentées en fonction de la racine carrée du temps, ce qui est plus pratique lorsque l'on cherche à savoir si la diffusion obéit à la loi de Fick [233], [234] (Figure 3-21).



**Figure 3-21. Courbe gravimétrique d'absorption de l'eau à 50 °C par de l'UDMA polymérisé à 0.1 (●), 100 (-), 200 (+) et 300 (x) MPa et immergé dans de l'eau à 70 °C (n=6).**

On observe que la courbe est linéaire aux temps courts, montrant que la diffusion obéit à la loi de Fick. Cela signifie que le temps de la diffusion est plus lent que le temps de la relaxation du polymère (les mouvements des segments de polymères sont donc plus rapides que les sauts des molécules d'eau pour passer d'un site au suivant) et que la pénétration d'eau ne modifie pas l'état de l'UDMA [235]. Ces résultats sont cohérents avec les observations d'autres auteurs montrant que les mécanismes de diffusion de l'eau dans les résines composites photopolymérisés suivaient la loi de Fick [224], [236]. Concernant le solvant, notons que des auteurs ont étudié la diffusion de solvants plus agressifs que l'eau (cola, jus d'orange), afin de se rapprocher des conditions réelles [237]. Ils observent que le mécanisme reste également Fickien, avec un coefficient de diffusion constant, mais que la prise de masse en solvant est plus importante qu'avec l'eau.

D'après la solution proposée par Crank pour la loi de Fick (Equation 3-18) pour des échantillons plans de grande surface et fins, la prise de masse est proportionnelle à la racine carrée du temps et le coefficient de diffusion  $D$  peut être déterminé à partir de la pente. En appliquant l'équation

on obtient les valeurs suivantes après correction géométrique à partir de 6 échantillons par pression de polymérisation [194] (Tableau 3-10) :

| Pression de polymérisation (MPa) | D (m <sup>2</sup> .s-1) à 37° C | D (m <sup>2</sup> .s-1) à 50 °C | D (m <sup>2</sup> .s-1) à 70 °C | E <sub>D</sub> (kJ.mol-1) | MCS à 90 % RH |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------|
| 0,1                              | (1,7±0,9) x 10 <sup>-13</sup>   | (2,9±0,1) x 10 <sup>-13</sup>   | (1,3±0,5) x 10 <sup>-12</sup>   | 56 (48-62)                | ~ 1,2         |
| 100                              | (1,6±0,7) x 10 <sup>-13</sup>   | (3,3±0,4) x 10 <sup>-13</sup>   | (9,8±0,7) x 10 <sup>-13</sup>   | 49 (41-54)                | ~ 1,2         |
| 200                              | (1,3±0,7) x 10 <sup>-13</sup>   | (2,4±0,1) x 10 <sup>-13</sup>   | (8,2±1,1) x 10 <sup>-13</sup>   | 50 (39-61)                | ~ 1,2         |
| 300                              | (1,2±2,2) x 10 <sup>-13</sup>   | (3,0±0,4) x 10 <sup>-13</sup>   | (9,0±0,9) x 10 <sup>-13</sup>   | 53 (33-64)                | ~ 1,4         |

**Tableau 3-10. Valeurs de coefficient de diffusion  $D$ , d'énergie d'activation  $E_D$  et de volume moyen de cluster d'eau (MCS) obtenues à partir de la DVS (n=6).**

Ces valeurs sont très cohérentes avec celles données par d'autres auteurs pour des matrices de bisGMA/TEGDMA non chargées thermo-polymérisées à pression ambiante ( $D_{37^\circ\text{C}} \sim 5 \times 10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $D_{60^\circ\text{C}} \sim 1,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ) [208].

Des auteurs ont observé une augmentation du coefficient de diffusion  $D$  avec l'augmentation de la température d'immersion de composites photopolymérisés, cette dernière étant pourtant associée à une diminution du pourcentage d'eau absorbée dans le composite [224], [236]. Les coefficients  $D$  obtenus ici à 3 températures différentes suggèrent ici aussi que les matériaux testés suivent la loi d'Arrhenius [224], [236].

Néanmoins, les mêmes auteurs constatent dans le cas des résines composites acryliques photopolymérisés étudiés, que l'absorption d'eau sur le long terme peut être plus importante à faible température (37 °C) qu'à haute température (60 °C). Ils attribuent ce phénomène au rôle de la température de l'eau qui favoriserait une post-réticulation plus rapide des monomères non réagis piégés dans le réseau, ce qui limite leur extraction du réseau par l'eau et réduirait le volume libre disponible pour la pénétration de l'eau dans le réseau. Cette tendance n'a pas été observée ici,



certainement compte tenu du fait que les réseaux d'UDMA polymérisés sous HT/HP présentent un degré de réticulation élevé limitant les possibilités de post-réticulation aux températures étudiées.

### ***3.3.2.2 Discussion sur le rôle de la pression de polymérisation de l'UDMA***

D'après les résultats obtenus ici, le coefficient  $D$  ne semble pas dépendre de la pression de polymérisation avec cette première approche. Cela suggère que le degré de conversion et probablement l'architecture du réseau d'UDMA polymérisé ont une influence mineure sur la diffusion d'eau. Cela n'était pas nécessairement attendu dans la mesure où les propriétés thermomécaniques semblent dépendre de la pression de polymérisation [40] ; à titre d'exemple, l'augmentation de la pression de polymérisation de 0,1 MPa à 100 MPa conduit à une augmentation de la  $T_g$  de plus de 20 °C (Tableau 2-2). De plus, certains auteurs ont observé pour des réseaux d'époxy avec différents degrés de réticulation, que la diffusivité diminuait avec le taux de réticulation ; ceci se justifiant par des considérations structurales selon lesquelles plus le réseau est réticulé, plus le volume libre diminue et plus la diffusivité de l'eau diminue [216]. Néanmoins cette théorie n'a pas été confirmée par les travaux d'autres auteurs, observant au contraire que la diffusion est plus rapide dans des résines plus réticulées, tout au moins à basse température [197].

Deux théories principales ont été rappelées précédemment pour décrire les mécanismes potentiellement en présence et décrivant la diffusion, en simplifiant : la théorie du volume libre, la théorie de l'affinité chimique entre les molécules d'eau et les groupements polaires du polymère. Dans le cas des échantillons d'UDMA étudiés ici, les échantillons possèdent des  $T_g$  différentes en fonction de leur pression de polymérisation, avec potentiellement des mobilités de chaînes différentes. Dans la mesure où les coefficients de diffusion semblent comparables malgré les différences de  $T_g$ , on peut écarter la théorie du volume libre qui ne semble pas à elle seule suffisante pour décrire le mécanisme de diffusion de l'eau dans les réseaux d'UDMA à l'état vitreux. En revanche, on constate que l'eau diffuse dans des réseaux qui ont la même concentration en sites polaires quelque soit la pression de polymérisation étudiée ici, et qui peut

justifier que la diffusion soit préférentiellement régie par l'affinité de l'eau avec les groupements polaires du polymère. Comme pour des époxy [238], c'est ici la polarité qui semble préférentiellement gouverner la diffusion de l'eau dans l'UDMA. D'un point de vue pratique, cela semble signifier que malgré l'amélioration des propriétés mécaniques procurée par la polymérisation sous haute température et haute pression [28], les mécanismes de vieillissement hydrique sont quasiment identiques.

Les propriétés chimiques du polymère seraient donc ici le facteur prépondérant influençant la diffusion. Il a été observé d'après les valeurs de coefficients de diffusion déterminées ici, que  $D$  obéissant à la loi d'Arrhenius (Equation 3-22). Les valeurs d'énergie d'activation  $E_D$  obtenues avoisinent les  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour les matériaux étudiés, en adéquation avec les valeurs observées pour d'autres thermodurcissables [239].

### 3.4 Conclusion

L'étude des mécanismes d'interactions entre l'eau et de polymères d'UDMA obtenus par polymérisation radicalaire à haute température et différentes pressions a montré avec l'aide de suivi gravimétrique et de DVS que :

- Les interactions eau-UDMA semblent préférentiellement régies par la nature chimique de l'UDMA.
- La quantité maximale d'eau absorbée par l'UDMA est d'environ 3,45 % (quelle que soit la température de 37 °C à 70 °C).
- La sorption semble plutôt se rapprocher du modèle de Henry ou de Flory-Huggins compte tenu de la sensible déviation positive observée pour les fortes activités en eau.
- Cette dernière pourrait être due à un phénomène de plastification car la présence significative de clusters d'eau n'a pas été mise en évidence.
- La diffusion obéit à la loi de Fick.
- La formation de clusters d'eau est probable aux fortes activités en eau.

- La pression de polymérisation de l'UDMA ne semble pas influencer la solubilité ni la diffusion de l'eau en son sein.

Si la pression de polymérisation semble avoir un effet minime sur les interactions eau-UDMA, qu'en est-il alors sur les propriétés mécaniques du matériau vieilli ?

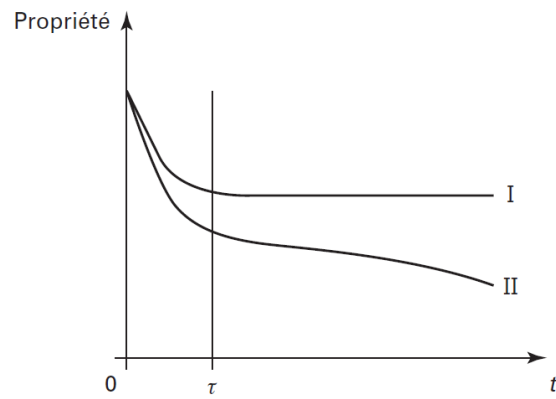
La pression de polymérisation a un effet significatif sur l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau à température d'utilisation. On peut néanmoins supposer, au vu des considérations précédentes, qu'elles seront affectées de la même manière par le vieillissement hydrique.

## **4 INFLUENCE DE L'EAU SUR LES PROPRIETES DE L'UDMA POLYMERISE SOUS HT/HP**

### **4.1 Conséquences du vieillissement par immersion dans l'eau et effets sur les propriétés mécaniques**

#### **4.1.1 Principaux effets**

Les effets de l'eau sur le réseau de polymère peuvent être à la fois de nature physique (ex : plastification, gonflement) et de nature chimique (ex : hydrolyse). Les effets physiques de l'eau sur le réseau sont classiquement considérés comme réversibles (en l'absence d'endommagement lié au gonflement ou de réarrangements structuraux du réseau liés à la plastification) et se stabilisent lorsque la saturation du matériau est à l'équilibre. Le phénomène d'hydrolyse se produit à une vitesse très lente à température ambiante et est activé par une élévation de la température. Ses effets s'observent préférentiellement à des temps longs (mois, années), sont considérés comme irréversibles et ne tendent pas à se stabiliser dans le temps (Figure 4-1).



pour  $t < \tau$  (période initiale) : prédominance des effets physiques (plastification)

pour  $t > \tau$  (long terme) : stabilité ou prédominance des effets chimiques

courbe I : interactions physiques polymère-eau seulement

courbe II : interactions physiques + hydrolyse

**Figure 4-1. Évolution d'une propriété (par exemple mécanique) d'un polymère hydrophile en fonction du temps d'exposition au milieu humide [240].**

#### 4.1.1.1 Diminution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ )

Pour certains polymères et composites, une diminution de la  $T_g$  peut être observée avec l'augmentation de l'absorption d'eau comme c'est le cas des résines époxy [241]. La diminution de la température de transition vitreuse  $T_g$  provient du fait que la  $T_{gs}$  du solvant, l'eau ( $\sim 136$  K) est généralement beaucoup plus faible que celle du polymère thermodurcissable  $T_{gp}$ . La température de transition vitreuse du mélange polymère-solvant (humide) est donc intermédiaire et caractérisée comme suit :

$$T_{gs} \leq T_g \leq T_{gp} \quad \text{Équation 4-1}$$

Une des approches physiques les plus simples utilisée pour caractériser le phénomène considère que les volumes libres s'additionnent, se rapportant à la loi dite de Gibbs-Di Marzio [219], [242]–[245] qui peut se simplifier par l'équation suivante :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_p}{T_{gp}} + \frac{w_s}{T_{gs}} = \frac{1}{T_{gp}} + w_s \left( \frac{1}{T_{gs}} - \frac{1}{T_{gp}} \right) \quad \text{Équation 4-2}$$

où  $w_p$  et  $w_s$  sont les fractions massiques respectives de polymère et de solvant dans le mélange polymère/solvant.

On obtient alors :

$$\frac{dT_g}{dw} = \frac{\frac{1}{T_{gp}} - \frac{1}{T_{gs}}}{\frac{1}{T_{gp}} + w_s \left( \frac{1}{T_{gp}} - \frac{1}{T_{gs}} \right)} \approx T_{gp}^2 \cdot \left( \frac{1}{T_{gp}} - \frac{1}{T_{gs}} \right) \quad \text{Équation 4-3}$$

Cela permet de dégager des tendances de relations structure-propriétés. Ainsi, l'effet plastifiant (diminution de  $T_g$ ) du solvant est d'autant plus important que :

- la  $T_g$  du solvant ( $T_{gs}$ ) est basse, c'est-à-dire que la molécule de solvant sera petite et peu cohésive
- la  $T_g$  du polymère non vieilli ( $T_{gp}$ ) est élevée
- le solvant est concentré dans le polymère

Notons que cette relation est généralement en accord avec les données expérimentales tant que la fraction volumique de solvant dans le polymère n'est pas trop élevée [121].

Néanmoins, pour des résines composites photopolymérisés dont la polymérisation n'est pas optimale, le vieillissement en immersion aqueuse peut se traduire à plus long terme par une augmentation de la  $T_g$ , attribuée au fait que la diminution de la  $T_g$  communément associée à un phénomène de plastification par absorption d'eau est compensée par une réticulation par les monomères résiduels piégés dans le réseau qui a pour effet d'augmenter la  $T_g$  [224], [246]. Cette réticulation serait permise par la plastification du réseau et par la diminution de l'oxygène présent dans le réseau qui peut inhiber la réaction de polymérisation, comme c'est le cas pour des

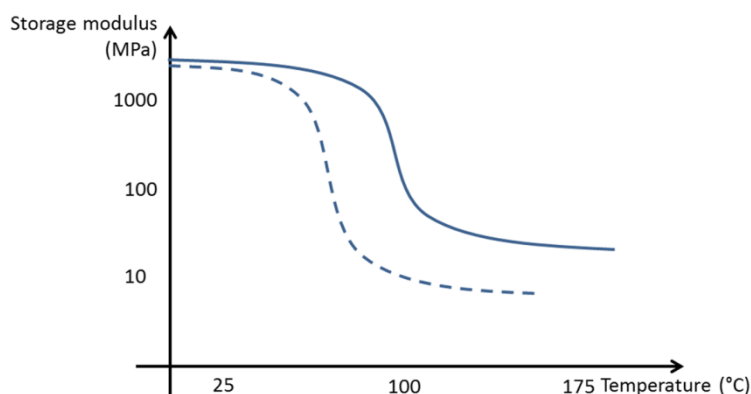
polyesters insaturés [246], [247]. D'autres auteurs ont également observé une augmentation de la  $T_g$  pour des réseaux DGEBA + anhydride non totalement réticulés après plusieurs cycles de sorption désorption et l'attribue à l'augmentation de la mobilité locale ayant permis une prolongation de la polymérisation [197]. Une autre explication de l'augmentation de la  $T_g$  serait la création de ponts entre les chaînes macromoléculaires par les molécules d'eau [248], [249].

#### 4.1.1.2 Plastification du réseau

Une plastification a été observée sur plusieurs composites dentaires photopolymérisés. Ce phénomène est lié à la pénétration des molécules d'eau venant dilater le réseau et diminuer les forces de friction entre les chaînes de polymère [90].

La plastification dans les résines composites dentaires peut s'expliquer par la présence de molécules d'eau qui favorisent la mobilité des chaînes et dilatent le réseau de la matrice, mais également par l'extraction d'éléments non réagis piégés dans la matrice [250]. Ce phénomène est accentué par l'augmentation de la température [251].

Cette perte des propriétés mécaniques tend à abaisser le module d'élasticité  $E$  (Figure 4-2) de ces composites à un niveau inférieur à celui de la dentine et risque ainsi de compromettre la pérennité du matériau à long terme dans les conditions d'utilisation clinique.



**Figure 4-2. Allure du comportement thermomécanique d'un réseau de bisGMA-HEMA non vieilli (ligne pleine) et vieilli physiquement par l'eau (tirets) [115].**

Une baisse de la résistance à la compression, de la microdureté et du seuil d'élasticité peut être observée [252]–[254].

Concernant la résistance à la flexion ( $\sigma_f$ ), une diminution des valeurs allant jusqu'à 50 % à 6 mois a été observée [172]. La résistance à la flexion biaxiale est également significativement diminuée sur une période d'immersion de 1 an [255], mais ne semble pas directement liée à la quantité d'eau absorbée. Une diminution de la ténacité est également observée à 2 mois d'immersion, qui augmente ensuite très légèrement à 14 mois, que le polymère ait subi une post-polymérisation (24 h à 90 °C) ou non [145]. Par ailleurs une augmentation du coefficient de poisson a été observée après immersion pour les résines composites [251].

Néanmoins, d'autres auteurs n'observent aucun effet sur le module d'élasticité [256], [257], ou observent une légère augmentation du module à 1 mois, puis une légère diminution [258] ou une relative stabilité [259]. Le faible effet de l'absorption d'eau sur un composite pourrait s'expliquer également par la présence d'une forte proportion de la phase minérale qui conditionne fortement la valeur du module d'élasticité pour des résines composites photopolymérisés [90]. Des auteurs suggèrent que l'absorption de solvant et la plastification pourrait contribuer à une relaxation des contraintes internes du matériau et ainsi augmenter sa résistance à la fracture dans une première approche [145].

Pour Ferracane, la plastification du polymère s'effectuerait d'abord en surface par une diminution rapide des propriétés mécaniques de surface (dureté, résistance à l'usure), puis en profondeur avec une diminution des propriétés dans la masse du matériau (module d'élasticité) [122]. Cette théorie ne semble cependant pas en accord avec les résultats observés par l'équipe de Stawarczyk. Ils constatent en effet, après l'immersion dans l'eau pendant 6 mois de composites photopolymérisés, une diminution de la résistance à la flexion parallèlement à une augmentation de la dureté Martens [172]. Cette augmentation est attribuée selon eux à une polymérisation complémentaire du réseau pendant le vieillissement avec une augmentation théorique du degré de conversion. Cela est cohérent avec le fait que les résines composites photopolymérisés sont polymérisés de manière



relativement partielle et incomplète et qu'ils auraient probablement un potentiel de polymérisation complémentaire.

#### *4.1.1.3 Gonflement du réseau*

Outre la plastification, un gonflement du réseau est également observé pour les résines composites dentaires. Après 30 jours d'immersion dans de l'eau à 37 °C, une augmentation de 0,67 à 0,88 % a été observée pour des matrices photopolymérisées seules. La matrice d'UDMA a présenté un gonflement de 0,75 %, intermédiaire entre les valeurs plus faibles du BisEMA et du D<sub>3</sub>MA et celles plus élevée du BisGMA et du TEGDMA [191].

Pour les résines composites dentaires, des auteurs ont observé après immersion dans l'eau pendant 2 mois à 37 °C une augmentation volumique variant, entre 0,86 et 9,42 % selon la composition du matériau. La présence de polymères dit « hydrophiles » tels que l'HEMA semble favoriser la dilatation du matériau, confirmant le rôle déterminant de la matrice. Pour un composite avec une matrice de BisGMA-UDMA-HDDMA de fraction volumique inconnue, le gonflement se limite à 1 % sur la même période. Ces résultats sont en adéquation avec les 0,15 à 2,39 % observés par d'autres auteurs pour des résines composites chargés entre 80 % et 90 % [260]. L'immersion des mêmes composites dans de la saline n'affecte que très peu le gonflement observé. En revanche, l'utilisation d'un mélange de 75 % d'éthanol / 25 % d'eau accentue nettement les variations dimensionnelles (environ 3 % à 7 %, contre 1 % à 2 % dans de l'eau), vraisemblablement associées à une dégradation du réseau [207].

Il est intéressant de remarquer que des résines composites contenant pourtant une importante fraction volumique de charges (80 à 90 %) présentent des valeurs de gonflement comparables aux matrices seules. On peut supposer que l'interface matrice-charge joue un rôle important dans les interactions entre l'eau et le composite.

#### *4.1.1.4 Pour l'UDMA*

L'impact du vieillissement est-il comparable pour l'UDMA ?

L'absorption hydrique peut induire une modification de la structure du réseau, avec des conséquences physiques sur le matériau. Cela a été observé pour les résines composites dentaires dont le volume peut varier par dilatation [122], [146] et dont les propriétés mécaniques sont altérées [90]. Le mécanisme de plastification [122] a été décrit pour les polymères dentaires ; il s'explique par la séparation des chaînes de polymère par le solvant, pouvant affecter sa dureté. Fayolle et Verdu décrivent de manière générale que la pénétration du solvant implique classiquement une diminution de la  $T_g$  du matériau (celle du solvant étant plus basse que celle du polymère), pouvant ainsi affecter les propriétés mécaniques selon la température d'utilisation du matériau [121].

Sideridou et al. [191] ont montré que l'UDMA photopolymérisé montrait une absorption de solvant « 75 % Ethanol / 25 % eau » plus importante qu'avec de l'eau pure (10,60 % contre 3,39 % pour de l'eau seule), augmentant ainsi la dilatation du matériau (environ 17,39 %, contre 3,06 % avec de l'eau seule). D'après certains auteurs, cette solution ne semble pas entraîner une plus grande augmentation de la rugosité du matériau qu'avec de l'eau seule sur un composite photopolymérisé à base de BisGMA et d'UDMA [261].

#### ***4.1.1.5 Pour les résines composites photopolymérisés***

Quel est l'impact de la présence de charges dans le vieillissement hydrique des résines composites thermo-polymérisés ?

Ferracane a étudié le vieillissement dans l'eau à 37 °C de composites de BisGMA/TEGDMA à moyen terme (6 mois, 1 an et 2 ans), dont il fait varier le temps de photopolymérisation, la quantité de charges et leur pourcentage de silanisation [90]. Pour toutes les résines composites testées, il observe une diminution des valeurs du module d'élasticité (E), de résistance à la flexion ( $\sigma_f$ ), de dureté (Hv) et de ténacité ( $K_{IC}$ ).

Pour le composite de référence avec le temps de polymérisation le plus long, la plus grande proportion de charges et de silanisation, il observe pour la ténacité ( $K_{IC}$ ) une diminution de J1 à 6 mois, puis une relative stabilité jusqu'à 2 ans.

Pour le module d'élasticité ( $E$ ), la résistance à la flexion ( $\sigma_f$ ) et la dureté ( $Hv$ ), il observe une diminution de  $J1$  à 6 mois, puis une relative stabilité jusqu'à 1 an, puis une augmentation à 2 ans, à une valeur comparable à celle de  $J1$ .

Lorsqu'une thermo-polymérisation est associée pour le même composite, la même tendance est observée pour la ténacité et la dureté, avec des valeurs proches, mais légèrement supérieures. Pour  $\sigma_f$ , une diminution à 6 mois, puis une remontée à 1 an et enfin une diminution à 2 ans sont observées, pour atteindre une valeur nettement inférieure à celle de  $J+1$ . On peut supposer qu'il y a superposition de deux phénomènes liés à l'absorption hydrique : la plastification du polymère qui peut entraîner une diminution de la résistance à la flexion [262], mais qui peut favoriser une post-polymérisation en favorisant la mobilité des chaînes. Ce dernier phénomène pourrait avoir une cinétique plus lente que le premier, expliquant alors que l'on observe dans un premier temps une diminution de  $\sigma_f$ , puis une remontée avec l'effet de l'augmentation du DC avec la post-polymérisation qui se fait sentir mais qui arrive à sa limite avant 2 ans, d'où une diminution à ce moment.

En revanche, le module d'élasticité, après la diminution observée de  $J1$  à 6 mois, ne remonte pas et se stabilise, mais reste supérieur à celui de la résine composite de référence.

Lorsque le temps de photopolymérisation diminue, la valeur de  $E$  à  $J+1$  diminue par rapport au composite de référence. L'immersion a ensuite pour effet d'augmenter la valeur de  $E$  à 6 mois et 1 an puis d'entraîner sa diminution à 2 ans. On peut penser qu'un composite photopolymérisé dont la polymérisation serait encore plus incomplète aura d'autant plus de potentiel de post-polymérisation et d'augmentation possible du DC, avec un effet plus facilement objectivable sur les valeurs de  $E$  dans la mesure où les DC sont relativement faibles.

Lorsque le volume de charge dans le composite est diminué ou que la proportion de silane est diminuée, les valeurs de  $K_{IC}$  et  $\sigma_f$  sont diminuées, mais les tendances observées à 2 ans sont comparables. En revanche, les valeurs de  $E$  semblent comparables.

On peut retenir que la quantité de charge dans le composite modifie les propriétés initiales du matériau mais ne semble pas affecter l'évolution des effets de l'absorption d'eau sur les propriétés

mécaniques étudiées. Après 2 ans d'immersion dans l'eau, le module d'élasticité ( $E$ ), la résistance à la flexion ( $\sigma_f$ ) et la dureté ( $H_v$ ) retrouvent des valeurs comparables à celles de J+1. On peut supposer ici que les effets de la plastification et de l'augmentation probable du DC sur les propriétés mécaniques se sont compensés dans ce cas.

D'autres auteurs ont également observé une diminution de la résistance à la flexion 4 points et de la résistance à la fatigue à 6 mois et un an pour des composite photopolymérisés et un composite thermopolymérisé de compositions proches. Bien que le composite thermopolymérisé possède de meilleures propriétés initiales, ses propriétés mécaniques évoluent de la même manière que celles des résines composites photopolymérisés lors du vieillissement, mais il conserve de meilleures propriétés que ces derniers après vieillissement [263]. Le procédé de thermo-polymérisation du polymère choisi dans l'étude pour l'UDMA n'a pas semblé influencer la tendance de son vieillissement en immersion. Cela peut s'expliquer par le rôle prépondérant de la chimie du polymère, par rapport l'organisation du réseau dans ce type de conditions, mais également par le fait que la liaison charge/matrice représente un point de fragilité commun à tous ces composites face à l'humidité.

Après immersion pendant 2 ans de composites BisGMA-TEGDMA, une diminution significative des valeurs de module d'élasticité, de dureté et de la résistance à la flexion a été observée. Pour ce composite, différents DC initiaux ont été étudiés, et il a été observé que plus le DC initial est faible et plus les propriétés initiales du matériau sont faibles, mais cela ne modifie pas le profil de vieillissement de ces différents échantillons [90]. Pour des résines composites BisGMA-TEGDMA, une baisse de la ténacité a été observée après 2 mois d'immersion, puis quasiment compensée par une augmentation à 14 mois [145].

Comment expliquer que certaines propriétés mécaniques voient leur valeur augmenter consécutivement à l'immersion dans l'eau ?

Des auteurs ont réalisé des DSC sur des résines composites de bisGMA photopolymérisés immergés plus ou moins longtemps dans l'eau [224], [236]. Pour les résines composites immergés

10 minutes, un fort pic d'exothermie permet de supposer qu'il s'agit d'une post-polymérisation avec les monomères non réagis présents dans le composite. Ce pic s'estompe lorsque le temps d'immersion est prolongé à 60 jours. Les auteurs suggèrent que ce phénomène peut être imputé à l'extraction des monomères non réagis et à une polymérisation résiduelle durant l'immersion prolongée. Ils remarquent en outre, pour 3 des 4 composites immergés, qu'après une rapide et importante diminution du module de Young (E) attribuée à la plastification du réseau, ce module augmente au cours du temps d'immersion de 3 à 60 jours. Cette rigidification pourrait être imputée à une réticulation complémentaire, favorisée par la plastification de la résine composite par l'eau. Pour le 4<sup>ème</sup> composite testé, présentant un module de Young initialement plus élevé, ce dernier subit une légère diminution, ce qui laisse supposer une meilleure réticulation initiale du réseau [224].

#### ***4.1.1.6 Pour des résines composites photopolymérisés à base d'UDMA***

L'immersion prolongée de composites photopolymérisés à base d'UDMA/EDMA a permis d'observer une augmentation du module d'élasticité en flexion ( $E_f$ ) à 24h puis une diminution progressive jusqu'à 180 jours, tout en conservant une valeur supérieure au module initial avant immersion [172]. Par ailleurs, la dureté Martens augmente régulièrement de 1 à 180 jours après une forte augmentation les 24 premières heures.

#### ***4.1.1.7 Pour des résines composites photopolymérisés et post-cuits***

L'effet de la post-polymérisation sur la ténacité d'un polymère BisGMA-TEGDMA non chargé immergé dans l'eau 14 mois ne semble pas significatif. Cependant pour le composite, les auteurs ont noté une augmentation de la ténacité à 14 mois par rapport au composite non post-cuit [145]. L'immersion de composites post-cuits a montré une diminution significative de la ténacité ( $K_{IC}$ ) à partir de 30 jours [33]. Cette diminution est légèrement plus marquée (22 %) comparativement aux composites photopolymérisés testés conjointement (18 %). Néanmoins la ténacité reste légèrement supérieure à 180 jours d'immersion pour les résines composites photopolymérisés. Le

module d'élasticité en flexion ainsi que la résistance à la flexion se retrouvent également diminués à 30 jours. Globalement, les différences de propriétés mécaniques entre les 2 procédés de polymérisation semblent s'atténuer à 30 jours. Le degré de conversion des résines composites thermo-polymérisés semble stable après 30 jours d'immersion, tandis que celui des résines composites photopolymérisés, plus faible initialement, semble augmenter de manière non significative.

Ces observations semblent cohérentes avec celles d'une autre étude montrant une usure plus marquée au cours d'un temps prolongé d'immersion pour des résines composites post-cuits après photopolymérisation (traitement 7 min à 125 °C) que photopolymérisés. A 70 jours, les niveaux d'usure sont comparables pour les deux procédés de polymérisation pour la quasi-totalité des 11 marques de composites testés [165].

#### 4.1.1.8 Pour le PICN commercial

Les conséquences à court terme du vieillissement par immersion dans l'eau sur les propriétés mécaniques du PICN commercial se traduisent par une baisse de la résistance à la flexion ( $\sigma_f$ ), du module d'élasticité en flexion ( $E_f$ ) et une augmentation de la ténacité ( $K_{IC}$ ) [262], [264] (Tableau 4-1).

|                        | $E_f$ (GPa) | $\sigma_f$ (MPa) | $K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> ) |
|------------------------|-------------|------------------|----------------------------------|
| <b>Enamic®</b>         | 29,0        | 140              | 0,88                             |
| <b>Enamic® vieilli</b> | 27,1        | 123              | 0,96                             |

**Tableau 4-1. Propriétés mécaniques de l'Enamic® non vieilli et vieilli 30 jours [264].**

Plus tard, cette même équipe a observé des résultats sensiblement différents avec une stabilité du module d'élasticité en flexion ( $E_f$ ) dans les mêmes conditions (Tableau 4-2).

|                        | $E_f$ (GPa) | $\sigma_f$ (MPa) | $K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> ) |
|------------------------|-------------|------------------|----------------------------------|
| <b>Enamic®</b>         | 33,0        | 148              | 0,83                             |
| <b>Enamic® vieilli</b> | 33,1        | 136              | 1,00                             |

**Tableau 4-2. Propriétés mécaniques de l'Enamic® non vieilli et vieilli 30 jours [262].**

Une baisse de la résistance à la flexion ( $\sigma_f$ ) est couramment observée pour les résines composites immergés.

Concernant la ténacité ( $K_{IC}$ ), des résultats contradictoires ont été observés dans une récente étude, avec une diminution de la ténacité, mais moindre que pour les autres blocs de résine composite testés [265]. Néanmoins, la variabilité des méthodes utilisées pour déterminer la ténacité et des valeurs obtenues rend difficile la comparaison entre certaines études [167].

L'étude en relaxation-fluage de différents blocs de composite a permis d'observer des déformations de manière plutôt élastique pour les PICN commerciaux, et plutôt viscoélastique pour les autres blocs de résine composite [27]. Cette différence de comportement viscoélastique s'accroît pour ces derniers après une période d'immersion de 3 mois d'immersion dans l'eau à 37 °C. Dans ces conditions, les auteurs constatent une meilleure stabilité dimensionnelle des PICN commerciaux par rapport aux blocs de résine composite à charges dispersées. Compte tenu de la présence parmi les résines composites testés d'un bloc ayant la même proportion de matrice que le PICN commercial (14 % en masse d'UDMA + copolymère), on peut émettre l'hypothèse que la nature de la charge organisée en réseau mais également les conditions de polymérisations sous pression de l'UDMA dans le PICN jouent un rôle dans la stabilité observée.

#### 4.1.2 Techniques expérimentales pour l'étude de l'effet de l'eau sur propriétés viscoélastiques de l'UDMA polymérisé sous HT/HP

Les propriétés viscoélastiques de l'UDMA ont tout d'abord été étudiées par DMA (DMA Q800, TA Instruments) dans une enceinte thermorégulée sous azote. Les échantillons parallélépipédiques d'une section 3 mm x 5 mm ( $\pm 0,5$ ) ont été préparés avec une tronçonneuse de précision IsoMet (Buehler, Esslingen, Germany) et polis avec du papier de grain P1200 (Struers). Les échantillons ont été séchés sous vide à 50 °C jusqu'à stabilisation de la masse de l'échantillon ( $\pm 0,1$  mg). Pour ces essais, des échantillons d'UDMA polymérisés à 0,1 MPa ( $n=4$ ) et à 3000 MPa ( $n=4$ ) (pression dans la plage supposée optimale) et ayant subi une post-polymérisation 1 heure à 160 °C ont été testés. Un groupe pour chaque pression de polymérisation des échantillons a été vieilli en immersion dans l'eau à 70 °C jusqu'à obtention du plateau d'absorption (environ 1 mois). Dans l'essai réalisé, ils sont soumis à une déformation oscillatoire avec le mode « multifrequency-strain » de l'appareil. La réponse de l'échantillon en fonction de la déformation imposée à 0,1 % est mesurée à une iso-fréquence de 1 Hz. Une force initiale de 0,01 N est imposée. Un balayage en température est effectué de -130 °C à 180 °C avec une montée en température de 2 °C par minute. Le module de conservation ( $E'$ ) et le pic de  $\tan \delta$  ont également été étudiés ici en fonction de la température.

#### 4.1.3 Etude par analyse mécanique dynamique

Les valeurs moyennes de module de conservation  $E'$  et de  $\tan \delta$  obtenues par DMA pour l'UDMA polymérisé à pression ambiante et à 300 MPa sont présentées ci-après (Tableau 4-3). On observe un phénomène de plastification de l'UDMA :



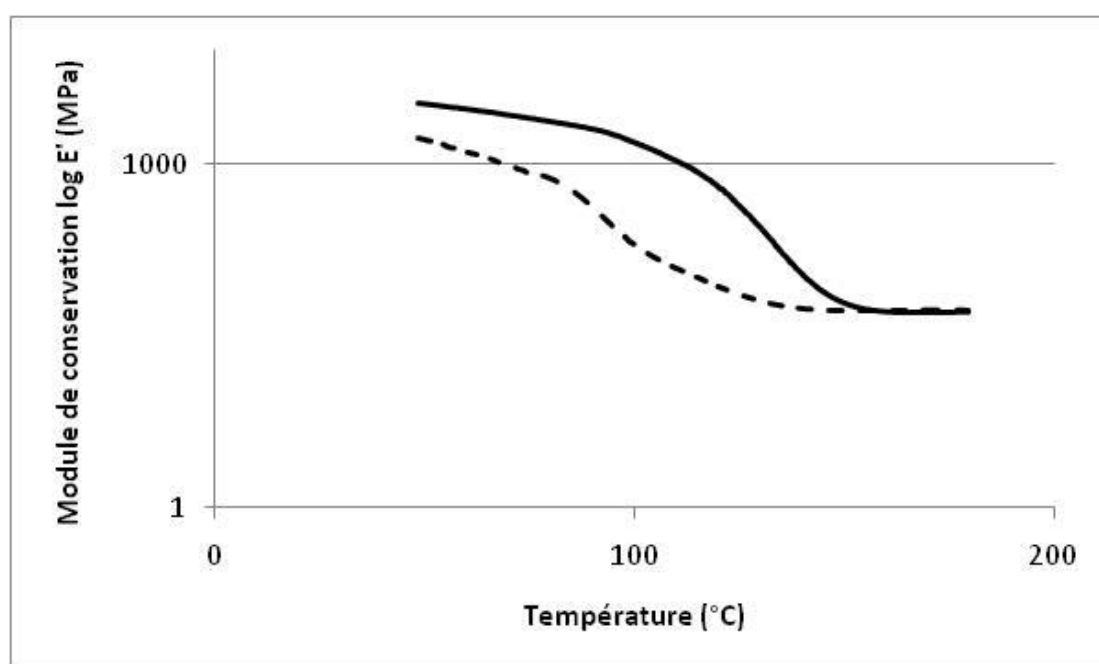
| Pression de polymérisation (MPa) | 0,1                |                 |  | 300                |                 |  |
|----------------------------------|--------------------|-----------------|--|--------------------|-----------------|--|
|                                  | <i>Non vieilli</i> | <i>Vieilli</i>  | <i>T<sub>g</sub> vieilli théorique</i> | <i>Non vieilli</i> | <i>Vieilli</i>  | <i>T<sub>g</sub> vieilli théorique</i> |
| <i>E' (MPa)</i>                  | 3422               | 2655<br>(-22 %) | -                                      | 2435               | 2160<br>(-11 %) | -                                      |
| <i>T<sub>g</sub> (°C)</i>        | 135                | 100<br>(-23 %)  | 109<br>(-19 %)                         | 158                | 133<br>(-15 %)  | 129<br>(-18 %)                         |

**Tableau 4-3. Valeurs du module de conservation  $E'$  et de  $Tan \delta$  obtenues par DMA pour de l'UDMA polymérisé à 0,1 MPa et 300 MPa vieilli et non vieilli.**

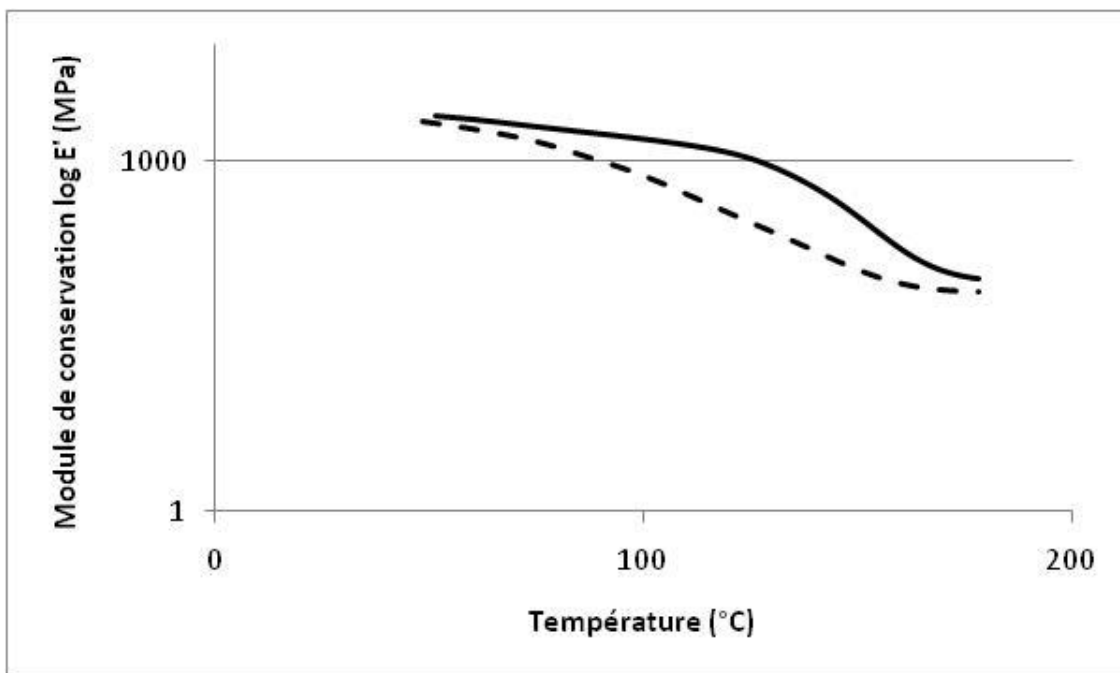
Les valeurs de  $T_g$  sont cohérentes avec les valeurs retrouvées par d'autres auteurs [64], [177]. En adéquation avec les résultats précédents, l'augmentation de la pression de polymérisation a pour effet d'augmenter la  $T_g$ .

Concernant le vieillissement, les diminutions de valeurs observées pour la  $T_g$  du réseau vieilli sont proches de celles attendues théoriquement par méthode de calcul avec l'approche simplifiée selon la loi dite de Gibbs-Di Marzio [219], [242]–[245] (Equation 4-3). On observe néanmoins que la baisse de  $T_g$  semble plus marquée pour l'UDMA polymérisé à température ambiante que pour celui polymérisé sous HT/HP.

Concernant le module de conservation  $E'$ , il semble sensiblement plus faible à température d'utilisation pour l'UDMA vieilli et amorce sa chute plus tôt que l'UDMA non vieilli (Figure 4-3 et Figure 4-4) comme cela pouvait être supposé à partir des constatations faites pour les réseaux de BisGMA-HEMA (Figure 4-2) [115], à la différence près que l'on retrouve un module au plateau caoutchoutique de valeur similaire avoisinant le 55 MPa pour l'UDMA polymérisé à 0,1 MPa, et 80 MPa pour l'UDMA polymérisé à 300 MPa. Ce module caoutchoutique augmente de manière linéaire avec le degré de conversion [114].



**Figure 4-3. Courbes de DMA présentant le module de conservation  $E'$  en fonction de la température pour un échantillon d'UDMA polymérisé à 0,1 MPa non vieilli (trait continu noir) et vieilli en immersion (tirets noirs).**



**Figure 4-4. Courbes de DMA présentant le module de conservation  $E'$  en fonction de la température pour un échantillon d'UDMA polymérisé à 300 MPa non vieilli (trait continu noir) et vieilli en immersion (tirets noirs).**

#### **4.1.4 Discussion du rôle de la pression de polymérisation de l'UDMA dans le vieillissement hydrique du polymère**

Certains auteurs ont constaté que la polymérisation sous haute pression permettait une augmentation de la vitesse de propagation et une diminution du taux de terminaison, conduisant à des polymères de poids moléculaire plus élevés [266]. Ce procédé de polymérisation favoriserait la réactivité des monomères en réduisant le volume libre et la distance intermoléculaire dans le mélange [176]. Néanmoins, les monomères seraient moins mobiles dans ces conditions, limitant ainsi la cinétique de polymérisation [176], [267] et le taux de réticulation, comme cela a été observé pour le TEGDMA polymérisé à une pression de 1 GPa [94].

La polymérisation sous haute pression permettrait une polymérisation plus homogène que la photopolymérisation [28], avec une diminution potentielle des stress internes liés aux réactions de polymérisation [268].

Bien que le procédé de polymérisation sous HT/HP n'empêche pas la diffusion de l'eau au sein de la matrice d'UDMA et donc l'altération de ses propriétés mécaniques, il permet toutefois d'améliorer significativement les propriétés initiales du polymère. En accroissant l'écart entre les propriétés initiales du matériau et les propriétés limites d'utilisation du biomatériau, ce mode de polymérisation est susceptible d'éloigner dans le temps le franchissement du seuil critique de vieillissement de la restauration dentaire.

## **4.2 Vers les conditions réelles d'utilisation**

### **4.2.1 Techniques expérimentales pour l'étude de l'effet d'un solvant simulant le milieu buccal.**

Après avoir approfondi les mécanismes d'interaction entre l'eau et l'UDMA polymérisé sous HT/HP, il convient de se rapprocher des conditions cliniques d'utilisation de la matrice d'UDMA. A cette fin, des essais mécaniques en flexion ont été réalisés sur des échantillons secs, immergés dans de l'eau ou immergés dans un solvant eau – éthanol plus agressif, et que certains auteurs estiment se rapprocher des conditions d'utilisation intra-buccales. On suppose que le solvant eau – éthanol risque de pénétrer de manière plus importante dans le réseau du polymère avec potentiellement un phénomène de plastification plus marqué et une altération des propriétés mécaniques plus importante.

Les blocs de polymère d'UDMA polymérisés à 200 MPa et 90 °C ont été découpés avec une scie Isomet (Buehler) sous irrigation à l'eau, en 30 barres rectangulaires (1 × 4 × 20 mm) par groupe (non vieilli, vieilli par immersion dans de l'eau déminéralisée à 37 °C pendant 2 mois, vieilli par immersion dans une solution de 25 % eau 75 % éthanol à 37 °C pendant 2 mois). Chaque échantillon a été poli sous irrigation d'eau au papier de carbure de silicium (SiC) jusqu'au grain de 4000 et ses dimensions ont été mesurées avec un pied à coulisse numérique (Mitutoyo Co., Kawasaki, Japon) avant d'être testées. Les échantillons ont ensuite été déshydratés pendant 1 mois

et des pesées ont permis d'observer une stabilisation de leur masse (+/- 0,1 mg) (XS105 DualRange, Mettler Toledo, Suisse) (précision +/- 0,01 mg). La résistance à la flexion ( $E_f$ ) a été déterminée avec un dispositif de flexion à trois points (écartement de 15 mm), à une vitesse de traverse de 1 mm/min, en utilisant une machine d'essai universelle contrôlé par ordinateur (Instron 5943, Etats-Unis). La résistance à la flexion (en MPa) a été calculée à l'aide de la formule :

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2hc^2} \quad \text{Équation 4-4}$$

F étant la charge (en N) à la rupture, L la portée de l'éprouvette (en mm), h la largeur de l'éprouvette (en mm) et c la hauteur de l'éprouvette (en mm).

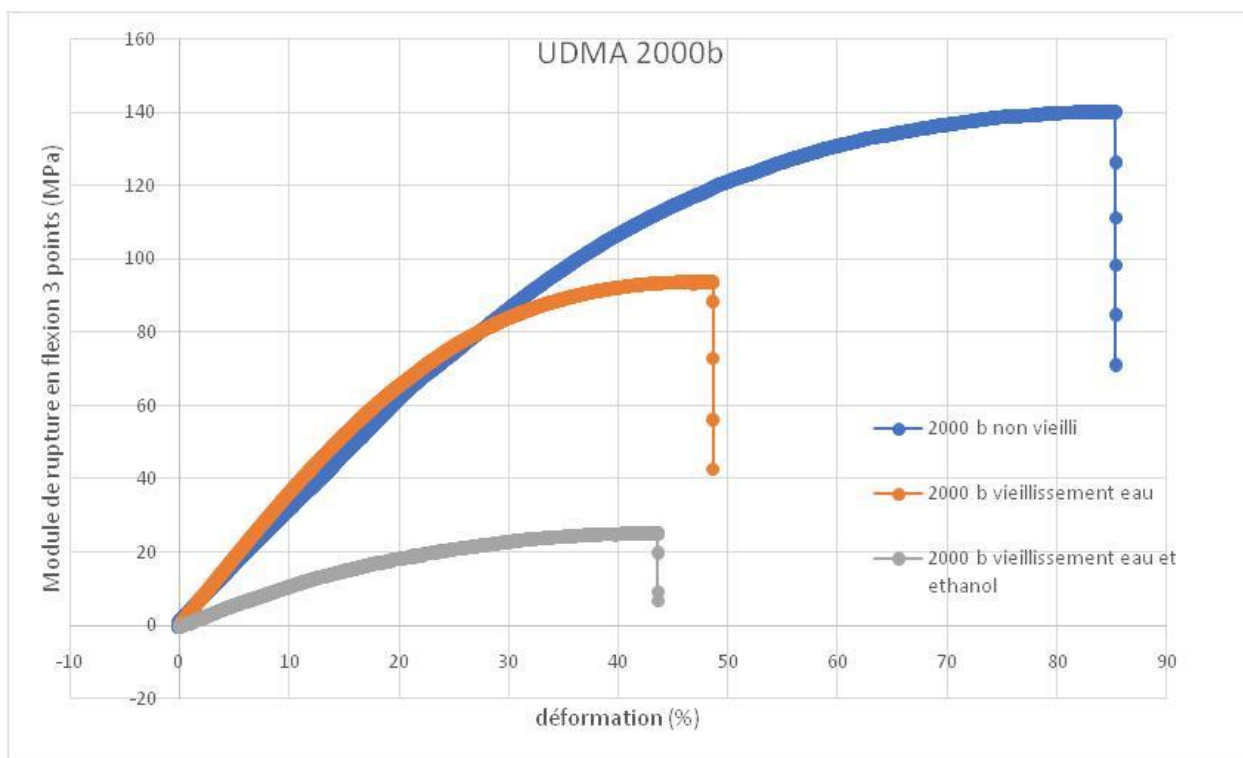
#### **4.2.2 Effet d'un solvant simulant le milieu buccal sur les propriétés mécaniques du polymère d'UDMA après vieillissement**

Les résultats des essais de résistance à la flexion obtenus pour des échantillons sec, vieillis dans l'eau et dans mélange eau – éthanol sont présentés ci-après (Tableau 4-4) (Figure 4-5) :

(MPa)

| <b>Vieillessement</b>   | <i>Non vieilli</i> | <i>Vieilli dans l'eau</i> | <i>Vieilli dans un mélange eau/éthanol</i> |
|---|--------------------|---------------------------|--|
| <b><math>\sigma_f</math> (MPa) (n=30)</b>                                   | 161,2 ± 16,5       | 121,6 ± 16,3              | 50,8 ± 8,3                                 |
| <b><math>E_r</math> (GPa) (n=30)</b>  | 2,7 ± 0,5          | 2,26 ± 0,5                | 0,8 ± 0,3                                  |
| <b>Module de Weibull</b>  | 10,6               | 9,0                       | 7,5  |
| <b>Variation de masse (%) (n=5)</b>   | -                  | 3,66                      | 13,79                                      |
| <b>Coefficient de diffusion réel D (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) (n=5)</b> | -                  | 1,78x10 <sup>-13</sup>    | 5,32x10 <sup>-14</sup>                     |

**Tableau 4-4.** Valeurs de la résistance en flexion  $\sigma_f$ , du module d'élasticité  $E_r$  obtenus par essais de flexion 3 points, du module de Weibull, pour de l'UDMA polymérisé à 200 MPa non vieilli, vieilli dans de l'eau et un mélange d'eau éthanol, à 37 °C pendant 2 mois.



**Figure 4-5. Courbes de contrainte-déformation à la flexion pour de l'UDMA polymérisé à 200 MPa non vieilli (bleu), vieilli dans de l'eau à 37 °C (rouge) et vieilli dans un mélange eau/éthanol à 37 °C (gris).**

Comme attendu, on constate tout d'abord une augmentation de masse nettement supérieure dans le cas du solvant eau – éthanol, ainsi qu'une diminution du coefficient de diffusion. Ces données sont cohérentes avec celles observées par d'autres auteurs pour de l'UDMA photopolymérisé [191] :

- Prise de masse de 3,4 % dans de l'eau seule et de 10,6 % dans un solvant 75 % d'éthanol / 25 % d'eau.
- Coefficient de diffusion de  $6,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour de l'eau seule et de  $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour un solvant 75 % d'éthanol / 25 % d'eau.

Quelque soit le solvant, on observe que le vieillissement du matériau se traduit par une diminution du module d'élasticité, une diminution de la résistance à la flexion. La diminution du module de

Weibull peut signifier que le matériau devient moins homogène avec le vieillissement hydrique.

Les effets observés sont majorés en présence d'un solvant plus agressif eau/éthanol.

### 4.3 Vers le matériau réel : le PICN

#### 4.3.1 Propriétés mécaniques de l'ENAMIC®

La composition exacte de ce PICN commercial n'est pas connue. Il contient environ 14 % en masse de matrice composée d'UDMA et de TEGDMA, et 86 % en masse de phase minérale (Tableau 4-5).

| Oxydes                         | Teneur en poids (%) |
|--------------------------------|---------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 58-63               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20-23               |
| Na <sub>2</sub> O              | 6-11                |
| K <sub>2</sub> O               | 4-6                 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,5-2               |
| CaO                            | <1                  |
| TiO <sub>2</sub>               | <1                  |

**Tableau 4-5. Composition de la phase minérale d'un bloc d'Enamic® d'après VITA® [269].**

Ses propriétés telles que le module d'élasticité [21], [125], [270], la résistance à la flexion 3 points ISO EN 4049 [270]–[272], la charge de rupture statique [273], la dureté Vickers [271], [274], la ténacité [21], [274], le module de Weibull [275] ou la masse volumique [21] ont été étudiées par de nombreux auteurs et semblent proches de celles annoncées par le fabricant VITA® (Tableau 4-6).



| PROPRIETES                              | SOURCE AUTEURS                                  | SOURCE VITA®[269]                    |
|---|---|--------------------------------------|
| <b>Module d'élasticité</b>              | 23,54 – 37,95 GPa                               | 30 GPa                               |
| <b>Resistance à la flexion 3 points</b> | 124 MPa (ISO 6872) - 213,1 MPa (ISO EN 4049)    | 150 – 160 MPa (ISO 6872)             |
| <b>Charge de rupture statique</b>       | 2386 N (échantillon usiné en forme de couronne) | 2766 N                               |
| <b>Dureté Vickers</b>                   | 1,7 GPa / 261 Hv                                | 2,5 GPa (type de dureté non précisé) |
| <b>Ténacité</b>                         | 1,09 – 1,4 MPa.m <sup>1/2</sup>                 | 1,5 MPa.m <sup>1/2</sup>             |
| <b>Module de Weibull</b>                | 19,7  | 20                                   |
| <b>Masse volumique</b>                  | 2,09 g.cm <sup>-3</sup>                         | 2,1 g.cm <sup>-3</sup>               |

**Tableau 4-6. Propriétés mécaniques de l'ENAMIC® selon le fabricant et différents auteurs[21], [125], [269]–[275].**

Selon les auteurs, sa résistance à la flexion est d'environ 124 à 160 MPa (norme ISO 6872), avec une dureté Vickers de 3,35 (comparable à celle de l'émail 3,70) à 5,83 GPa. Sa résistance à la fracture ( $K_{Ic}$ ) est de 0.88-1,24 MPa.m<sup>1/2</sup> (entre les blocs vitrocéramiques et les blocs de résine composite), sa masse volumique ( $\rho$ ) est de 2.09 g.cm<sup>-3</sup>, son module de poisson ( $\nu$ ) est de 0.23 et son module de Young (E) est de 37.95 GPa [21], [125], [264], [265], [271], [276].

La résistance à la fracture de l'Enamic® est inférieure aux disilicates de lithium (IPS e.max CAD®: 300-350 MPa) et aux silicates de lithium renforcé au dioxyde de zirconium (VITA SUPRINITY®). En revanche les résines composites nano-chargés (LAVA™ ULTIMATE) sont significativement moins résistantes. En comparaison des blocs vitrocéramiques, les blocs de composites Enamic® et LAVA Ultimate ont montrés une usure majorée [277].

### 4.3.2 Techniques expérimentales pour l'étude de l'effet d'un solvant simulant le milieu buccal.

Des plaques de polymère d'UDMA polymérisés à 200 MPa à 90 °C (n = 10) et de PICN d'UDMA (à  $V_f$  73 %) (n = 10) ont été découpées avec une scie Isomet (Buehler) sous irrigation à l'eau, en plaques carrées (10 × 10 × 1 mm). Chaque échantillon a été poli sous irrigation d'eau au papier de carbure de silicium (SiC) jusqu'au grain de 4000 et ses dimensions ont été mesurées avec un pied à coulisse numérique (Mitutoyo Co., Kawasaki, Japon). Les échantillons ont ensuite été séchés pendant 1 mois et des pesées ont permis d'observer une stabilisation de leur masse (+/- 0,1 mg) (XS105 DualRange, Mettler Toledo, Suisse) (précision +/- 0,01 mg). Pour chaque matériau, 5 plaques seront vieilles par immersion dans de l'eau déminéralisée à 37°C pendant 2 mois et 5 plaques seront vieilles par immersion dans une solution de 25 % eau 75 % éthanol à 37 °C pendant la même durée. Un suivi gravimétrique régulier a été effectué pendant la période d'immersion afin d'étudier la diffusion du solvant (XS105 DualRange, Mettler Toledo, Suisse) (précision +/- 0,01 mg).

### 4.3.3 Diffusion de l'eau dans le PICN

Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 4-7:

| <b>matériau</b>   | <b>solvant</b>       | <b>Prise de masse maximale (%)</b> | <b>Coefficient de diffusion réel D (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b> |
|-------------------|----------------------|------------------------------------|---|
| <b>UDMA HT/HP</b> | <i>Eau</i>           | 3,7                                | 1,78.10 <sup>-13</sup>  |
|                   | <i>Eau / Ethanol</i> | 13,8                               | 5,32.10 <sup>-14</sup>  |
| <b>PICN</b>       | <i>Eau</i>           | 1,8                                | 3,61.10 <sup>-14</sup>  |
|                   | <i>Eau / Ethanol</i> | 2,7                                | 7,42.10 <sup>-15</sup>  |

**Tableau 4-7. Prise de masse maximale en solvant et coefficient de diffusion D pour de l'UDMA HT/HP et du PICN immergé à 37 °C dans de l'eau ou dans un mélange eau/éthanol (25 %/75 %) pendant 2 mois.**

Concernant la diffusion du solvant dans le PICN, on observe des valeurs de  $D$  plus faibles que pour l'UDMA HT/HP quelque soit le solvant, et le coefficient de diffusion reste plus élevé avec l'eau qu'avec le mélange eau/éthanol.

Comparativement au polymère seul, le PICN présente logiquement une prise de masse maximale plus faible dans les deux solvants étudiés. Ceci s'explique principalement par la prépondérance du réseau vitrocéramique dans le PICN, de dernier étant moins sensible à l'eau.

Néanmoins dans le cas du solvant eau seule, la prise de masse expérimentalement observée semble élevée compte tenu de la proportion réduite d'UDMA présente dans le PICN. Dans le cas du PICN dans le solvant eau/éthanol, un plateau parfait de prise de masse n'a pu être observé à l'issue des 2 mois et il est probable que la prise de masse maximale soit en réalité plus élevée à des temps plus longs. La différence entre la prise de masse maximale attendue et celle observée pourrait s'expliquer par un troisième élément du PICN : l'interface.

#### **4.3.4 Discussion sur l'interaction du PICN avec l'eau : le rôle de l'interface**

A l'échelle de la résine composite, l'absorption d'eau semble dépendante de la nature des polymères constituant la matrice, de la forme et de la dispersion des charges, et enfin des propriétés de l'interface matrice/charge [224], [278], [279]. La présence de charges dans la résine diminue la solubilité du matériau obtenu. Le fait que la surface de ces charges de silice soit traitée par un silane rend le matériau moins sensible aux effets de l'eau [9]. Cela souligne l'importance de l'interface charge/matrice dans le vieillissement des résines composites en milieu humide.

L'absorption de solvant aurait tendance à être plus rapide à proximité de l'interface charge/matrice compte tenu des contraintes qui favoriseraient la diffusion des molécules [193]. L'interface charge/matrice pourrait être le site d'une dégradation par hydrolyse, favorisant une séparation des deux composants [140] et la propagation de fissures [145].

Concernant le vieillissement hydrique des résines composites à charges dispersées, certains auteurs suggèrent que la miniaturisation des charges, conduisant à une augmentation de la surface des charges dans le composite, entraînerait une plus grande absorption d'eau par la dégradation de l'interface entre les charges et la matrice [69]. Pour les PICN, dont la surface développée du

réseau vitrocéramique semble importante, l'interface « réseau vitrocéramique - réseau polymère » pourrait également constituer un point de faiblesse dans les conditions d'utilisation de ces matériaux.

Dans le cas de réseaux de composite dentaire d'UDMA, l'interface entre les charges et la matrice possède vraisemblablement un rôle important dans la diffusion de l'eau [233], [234].

Au niveau du matériau composite, l'interface charge-matrice peut jouer un rôle dans le vieillissement en milieu humide, en affectant particulièrement la solubilité et la diffusion de l'eau.

Des auteurs ont montré que cette interface présentait des propriétés plus faibles que celles de la matrice de polymère seule, comme par exemple la  $T_g$  [233], [280].

Des auteurs ont observé une prise d'eau (ramenée à la quantité de matrice) plus importante pour une matrice époxy renforcée avec de la fibre de verre que pour la même matrice non renforcée [234]. Cet effet n'est observé qu'à des températures élevées (70 et 90 °C). L'explication est, selon ces auteurs, que l'eau dégrade l'interface fibre matrice, et crée des zones de décohésion qui modifient l'absorption d'eau. Ils observent d'ailleurs que la courbe d'absorption d'eau présente une déviation positive à la loi de Fick marqué aux temps les plus longs.

Cette faiblesse de l'interface peut être néanmoins limitée par l'utilisation d'agents de couplage adaptés, comme cela a été montré pour des composite de PMMA renforcés au sulfate de baryum [281] (Tableau 4-8).

| Matériau   | % de polymère | Coefficient de diffusion<br>( $\times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) | Prise d'eau (%) |               |
|--|---------------|---|-----------------|---------------|
|  |               |   | calculée        | Expérimentale |
| <b>PMMA</b>  | 100           | 2,26  |                 | 2,28          |
| <b>PMMA + Sulfate de baryum</b>                            | 31            | 33,18   | 0,71            | 1,23          |
| <b>PMMA + Sulfate de baryum + agent de couplage</b>        | 30            | 10,08   | 0,68            | 1,27          |
| <b>PMMA + Sulfate de baryum silané</b>                     | 25            | 10,55   | 0,57            | 1,23          |
| <b>PMMA + Sulfate de baryum silané + agent de couplage</b> | 23            | 9,42  | 0,52            | 1,04          |

**Tableau 4-8. Solubilité et diffusion de l'eau à 37 °C en fonction de l'interface entre le PMMA et le sulfate de baryum [281].**

D'autres auteurs ont également observé pour des polymères de méthacrylate utilisés en dentisterie que la solubilité de l'eau dans le composite (1,2 à 1,7 % pour des résines composites chargés jusqu'à 75 %) était plus élevée que celle attendue à partir des valeurs de la matrice seule [282]. Des exemples ont été rapportés où la diffusion était plus élevée pour le composite que pour la matrice seule [196]. D'ailleurs, l'étude des propriétés mécaniques de composites dentaires a montré que les plus chargés étaient plus sensibles à la pénétration d'eau [283].

## 4.4 Conclusions

L'étude de l'effet de l'eau sur les propriétés viscoélastiques de l'UDMA polymérisé sous HT/HP nous a permis d'observer une baisse des valeurs du module de conservation et de la température de transition vitreuse. Néanmoins, l'altération de ses propriétés mécaniques semble moins importante comparativement à de l'UDMA polymérisé à pression ambiante. L'immersion de l'UDMA polymérisé sous HT/HP dans un solvant eau – éthanol, plus agressif que l'eau, a montré une altération des propriétés mécaniques plus importante, comme pour de l'UDMA photopolymérisé. L'étude du PICN d'UDMA dans les mêmes conditions montre une prise de masse plus modérée et un effet plus réduit du mélange solvant eau/éthanol.



## 5 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les blocs de composite usinables permettent de restaurer ou remplacer des couronnes dentaires par le biais de procédés de CFAO. La pérennité de ces matériaux est une problématique centrale pour les praticiens et leurs patients. La mise au point de blocs de composites polymérisés sous HT/HP a essentiellement pour but d'améliorer les propriétés mécaniques des restaurations. La question du rôle de ce procédé dans le vieillissement du polymère en milieu humide a été étudiée. Ce travail a permis de mieux comprendre le rôle du procédé de polymérisation HT/HP de l'UDMA ainsi que les interactions de ce polymère avec l'eau.

Des échantillons d'UDMA ont été obtenus par polymérisation à 90 °C à des pressions de 0,1 à 350 MPa à l'aide d'un autoclave artisanal spécifique.

Tout d'abord, l'étude de la température de transition vitreuse montre qu'elle augmente de manière pseudo-linéaire avec le degré de réticulation en l'absence de post-polymérisation. Les valeurs de température obtenues expérimentalement se sont avérées être cohérentes avec les modèles théoriques évoqués ici. La température de transition vitreuse semble par ailleurs être un descripteur fin du vieillissement de l'UDMA. La méthode de polymérisation HT/HP ainsi que la post-polymérisation s'avèrent être des procédés pertinents concernant les propriétés initiales de l'UDMA à des fins de restaurations dentaires.

Ensuite, l'étude des mécanismes d'interaction entre l'eau et le polymère d'UDMA HT/HP a montré avec l'aide de suivi gravimétrique et de DVS que les interactions eau-UDMA semblent préférentiellement régies par la nature chimique de l'UDMA. La diffusion apparaît obéir à la loi de Fick, aboutissant à une quantité maximale d'eau absorbée par l'UDMA d'environ 3,5 % à 37 °C. La pression de polymérisation de l'UDMA n'a pas semblé influencer significativement la solubilité ni la diffusion de l'eau.

Enfin, l'étude des propriétés de l'UDMA HT/HP vieilli en milieu humide a permis d'observer une diminution des propriétés mécaniques. Ainsi, le procédé de polymérisation sous HT/HP n'empêche pas la diffusion de l'eau au sein de la matrice d'UDMA et donc l'altération de ses propriétés mécaniques. Cela a également été confirmé avec un solvant eau/éthanol plus agressif,



conduisant à une pénétration de solvant comparable à de l'UDMA photopolymérisé. Néanmoins, la polymérisation HT/HP permet d'améliorer significativement les propriétés initiales du polymère, accroissant ainsi l'écart entre les propriétés initiales du biomatériau et les propriétés limites d'utilisation. Ce mode de polymérisation pourrait alors éloigner dans le temps la survenue du seuil critique de vieillissement de la restauration dentaire. Ces premières constatations concernant le vieillissement en milieu humide de l'UDMA polymérisé sous HT/HP constituent des arguments encourageants pour l'utilisation de ce matériau pour des restaurations dentaires « d'usage » pérennes.

Cependant, une zone d'ombre importante demeure à l'échelle de la résine composite. En effet, nous avons constaté que le PICN en milieu humide était sujet à une prise de masse relativement importante au regard de sa faible quantité de matrice d'UDMA, comme cela a déjà été observé pour d'autres composites par le passé. L'interface entre le réseau vitrocéramique et l'UDMA HT/HP joue donc un rôle non négligeable dans l'interaction entre le solvant et le PICN. L'étude plus fine du rôle de l'interface charge-matrice, constitue donc une perspective d'approche pertinente pour ces blocs de résines composites. Cependant, les conséquences sur les propriétés mécaniques du PICN pourraient ne pas être similaires à celles de composites à charges dispersées. La structure de la charge sous forme de réseau pourrait jouer un rôle protecteur sur la matrice qui le pénètre.

Enfin, les conditions expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail ne nous ont pas permis d'explorer les mécanismes d'hydrolyse qui sont amenés à se produire à des temps très longs sur notre matériau. Ce dernier possède des groupements ester et uréthane sensibles à ce phénomène de vieillissement chimique anaérobie. Un phénomène autocatalytique de l'hydrolyse peut être observé avec la dégradation des groupements ester en acides. L'hydrolyse peut donc conduire à des cinétiques de dégradation variables d'un polymère à un autre, avec un impact sur la libération de segments issus du polymère. Il est possible ici aussi que le procédé de polymérisation et l'architecture de la résine composite puissent jouer un rôle dans ce processus de vieillissement.

Afin d'affiner la prédiction du comportement à long terme des PICN et d'élargir les données apportées par ce travail, il semblerait maintenant pertinent de se focaliser sur le rôle de l'interface de ce composite et de mettre en œuvre un protocole de vieillissement permettant d'étudier l'hydrolyse du matériau.

Enfin, pour approfondir le développement de ces composites, l'étude en milieu humide d'autres paramètres tels que la fatigue, la morphologie des fractures ou encore l'usure semble nécessaire. Concernant la fatigue, des auteurs ont montré pour certains polymères qu'elle pouvait avoir un effet sur l'hydrolyse, et réciproquement [284]. Cela permettrait de mieux comprendre les différents modes de vieillissement au cœur et en surface du matériau et ainsi mieux anticiper leur vieillissement à long terme.

Au-delà de ces propriétés mécaniques et optiques, de futures évolutions du matériau pourraient également concerner son caractère bioactif, en intégrant la possibilité de libérations de substances antimicrobiennes visant à limiter la prolifération de microorganismes au contact de la restauration et notamment au niveau de ses joints, dentaires en particulier.



## BIBLIOGRAPHIE :

- [1] D. Williams et X. Zhang, Éd., « II - Biomaterials and biomedical materials », in *Definitions of Biomaterials for the Twenty-First Century*, in Materials Today. , Elsevier, 2019, p. 15-23. doi: 10.1016/B978-0-12-818291-8.00002-X.
- [2] M. G. Buonocore, « A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces », *J Dent Res*, vol. 34, n° 6, p. 849-853, déc. 1955, doi: 10.1177/00220345550340060801.
- [3] N. Nakabayashi, K. Kojima, et E. Masuhara, « The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates », *J Biomed Mater Res*, vol. 16, n° 3, p. 265-273, mai 1982, doi: 10.1002/jbm.820160307.
- [4] T. Miyazaki, Y. Hotta, J. Kunii, S. Kuriyama, et Y. Tamaki, « A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience », *Dent Mater J*, vol. 28, n° 1, p. 44-56, janv. 2009, doi: 10.4012/dmj.28.44.
- [5] R. van Noort, « The future of dental devices is digital », *Dent Mater*, vol. 28, n° 1, p. 3-12, janv. 2012, doi: 10.1016/j.dental.2011.10.014.
- [6] J. C. Facenda, M. Borba, et P. H. Corazza, « A literature review on the new polymer-infiltrated ceramic-network material (PICN) », *J Esthet Restor Dent*, vol. 30, n° 4, p. 281-286, juill. 2018, doi: 10.1111/jerd.12370.
- [7] L. Guilardi *et al.*, « Fatigue performance of distinct CAD/CAM dental ceramics », *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 103, p. 103540, nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmbbm.2019.103540.
- [8] J. L. Ferracane, « Resin composite—State of the art », *Dental Materials*, vol. 27, n° 1, p. 29-38, janv. 2011, doi: 10.1016/j.dental.2010.10.020.
- [9] R. L. Bowen, « Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations », *J Am Dent Assoc*, vol. 66, p. 57-64, janv. 1963, doi: 10.14219/jada.archive.1963.0010.
- [10] K. Al-Ahdal, N. Ilie, N. Silikas, et D. C. Watts, « Polymerization kinetics and impact of post polymerization on the Degree of Conversion of bulk-fill resin-composite at clinically relevant depth », *Dental Materials*, vol. 31, n° 10, p. 1207-1213, oct. 2015, doi: 10.1016/j.dental.2015.07.004.
- [11] J. L. Ferracane, « Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization », *Dental Materials*, vol. 21, n° 1, p. 36-42, janv. 2005, doi: 10.1016/j.dental.2004.10.004.
- [12] E. Putzeys *et al.*, « Monomer release from direct and indirect adhesive restorations: A comparative in vitro study », *Dent Mater*, vol. 36, n° 10, p. 1275-1281, oct. 2020, doi: 10.1016/j.dental.2020.06.001.
- [13] R. Giordano, « Materials for chairside CAD/CAM–produced restorations », *The Journal of the American Dental Association*, vol. 137, p. 14S-21S, sept. 2006, doi: 10.14219/jada.archive.2006.0397.
- [14] V. Alt, M. Hannig, B. Wöstmann, et M. Balkenhol, « Fracture strength of temporary fixed partial dentures: CAD/CAM versus directly fabricated restorations », *Dent Mater*, vol. 27, n° 4, p. 339-347, avr. 2011, doi: 10.1016/j.dental.2010.11.012.
- [15] S. Lin-Gibson, L. Sung, A. M. Forster, H. Hu, Y. Cheng, et N. J. Lin, « Effects of filler type and content on mechanical properties of photopolymerizable composites measured across two-dimensional combinatorial arrays », *Acta Biomater*, vol. 5, n° 6, p. 2084-2094, juill. 2009, doi: 10.1016/j.actbio.2009.01.043.
- [16] S. K. Gupta, P. Saxena, V. A. Pant, et A. B. Pant, « Release and toxicity of dental resin composite », *Toxicol Int*, vol. 19, n° 3, p. 225-234, 2012, doi: 10.4103/0971-6580.103652.
- [17] W. H. Mörmann, B. Stawarczyk, A. Ender, B. Sener, T. Attin, et A. Mehl, « Wear characteristics of current aesthetic dental restorative CAD/CAM materials: two-body wear, gloss retention, roughness and Martens hardness », *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 20, p. 113-125, avr. 2013, doi: 10.1016/j.jmbbm.2013.01.003.

- [18] B. Stawarczyk, M. Özcan, A. Trottmann, F. Schmutz, M. Roos, et C. Hämmerle, « Two-body wear rate of CAD/CAM resin blocks and their enamel antagonists », *J Prosthet Dent*, vol. 109, n° 5, p. 325-332, mai 2013, doi: 10.1016/S0022-3913(13)60309-1.
- [19] J. F. Nguyen, D. Ruse, A. C. Phan, et M. J. Sadoun, « High-temperature-pressure Polymerized Resin-infiltrated Ceramic Networks », *J Dent Res*, vol. 93, n° 1, p. 62-67, janv. 2014, doi: 10.1177/0022034513511972.
- [20] A. Coldea, M. Swain, et N. Thiel, « Mechanical properties of polymer-infiltrated-ceramic-network materials: official publication of the Academy of Dental Materials. », *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, vol. 29, févr. 2013, doi: 10.1016/j.dental.2013.01.002.
- [21] A. Della Bona, P. H. Corazza, et Y. Zhang, « Characterization of a polymer-infiltrated ceramic-network material », *Dent Mater*, vol. 30, n° 5, p. 564-569, mai 2014, doi: 10.1016/j.dental.2014.02.019.
- [22] N. Lebon, L. Tapie, E. Vennat, et B. Mawussi, « Influence of CAD/CAM tool and material on tool wear and roughness of dental prostheses after milling », *J Prosthet Dent*, vol. 114, n° 2, p. 236-247, août 2015, doi: 10.1016/j.prosdent.2014.12.021.
- [23] A. K. Mainjot, N. M. Dupont, J. C. Oudkerk, T. Y. Dewael, et M. J. Sadoun, « From Artisanal to CAD-CAM Blocks: State of the Art of Indirect Composites », *J Dent Res*, vol. 95, n° 5, p. 487-495, mai 2016, doi: 10.1177/0022034516634286.
- [24] H. H. Xu *et al.*, « Indentation damage and mechanical properties of human enamel and dentin », *J Dent Res*, vol. 77, n° 3, p. 472-480, mars 1998, doi: 10.1177/00220345980770030601.
- [25] G. W. Marshall Jr., M. Balooch, R. R. Gallagher, S. A. Gansky, et S. J. Marshall, « Mechanical properties of the dentinoenamel junction: AFM studies of nanohardness, elastic modulus, and fracture », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 54, n° 1, p. 87-95, 2001, doi: 10.1002/1097-4636(200101)54:1<87::AID-JBM10>3.0.CO;2-Z.
- [26] C. Vieira, Y. T. C. Silva-Sousa, N. M. Pessarello, F. A. J. Rached-Junior, et A. E. Souza-Gabriel, « Effect of high-concentrated bleaching agents on the bond strength at dentin/resin interface and flexural strength of dentin », *Braz. Dent. J.*, vol. 23, p. 28-35, 2012, doi: 10.1590/S0103-64402012000100005.
- [27] R. A. Alamoush, N. Silikas, N. A. Salim, S. Al-Nasrawi, et J. D. Satterthwaite, « Effect of the Composition of CAD/CAM Composite Blocks on Mechanical Properties », *BioMed Research International*, vol. 2018, p. e4893143, oct. 2018, doi: 10.1155/2018/4893143.
- [28] J.-F. Nguyen, « Nouveaux composites thermopolymérisés sous haute pression pour la CFAO », These de doctorat, Paris 13, 2013. Consulté le: 17 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2013PA132046>
- [29] J. B. Conant et W. R. Peterson, « POLYMERIZATION REACTIONS UNDER HIGH PRESSURE. II. THE MECHANISM OF THE REACTION », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 2, p. 628-635, févr. 1932, doi: 10.1021/ja01341a028.
- [30] Y. Kojima, T. Matsuoka, et H. Takahashi, « Structure of poly (methyl methacrylate) synthesized under high pressure », *Journal of Materials Science Letters*, vol. 21, n° 6, p. 473-475, mars 2002, doi: 10.1023/A:1015382506716.
- [31] T. Arita, Y. Kayama, K. Ohno, Y. Tsujii, et T. Fukuda, « High-pressure atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate for well-defined ultrahigh molecular-weight polymers », *Polymer*, vol. 49, n° 10, p. 2426-2429, mai 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2008.03.026.
- [32] J. L. Ferracane et J. R. Condon, « Post-cure heat treatments for composites: properties and fractography », *Dent Mater*, vol. 8, n° 5, p. 290-295, sept. 1992, doi: 10.1016/0109-5641(92)90102-i.
- [33] J. L. Ferracane, J. K. Hopkin, et J. R. Condon, « Properties of heat-treated composites after aging in water », *Dent Mater*, vol. 11, n° 6, p. 354-358, nov. 1995, doi: 10.1016/0109-5641(95)80034-4.

- [34]J.-F. Nguyen, V. Migonney, N. D. Ruse, et M. Sadoun, « Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization », *Dent Mater*, vol. 28, n° 5, p. 529-534, mai 2012, doi: 10.1016/j.dental.2011.12.003.
- [35]M. Sadoun, « All ceramic bridges with the slip casting technique. », présenté à 7th International Symposium on Ceramics, Paris, France, 1988.
- [36]I. Sideridou, « DENTAL POLYMER COMPOSITES. Irini D. Sideridou Chapter in: Encyclopedia of Polymer Composites: Properties, Performance and Applications. Editor: Mikhail Lechkov and Sergej Prandzheva. Nova Science Publishers, Inc. NY 11788 USA, p 593-619 (2010) », 2010.
- [37]V. E. S. Gajewski, C. S. Pfeifer, N. R. G. Fróes-Salgado, L. C. C. Boaro, et R. R. Braga, « Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility », *Braz Dent J*, vol. 23, n° 5, p. 508-514, 2012, doi: 10.1590/s0103-64402012000500007.
- [38]I. M. Barszczewska-Rybarek, « A Guide through the Dental Dimethacrylate Polymer Network Structural Characterization and Interpretation of Physico-Mechanical Properties », *Materials (Basel)*, vol. 12, n° 24, p. 4057, déc. 2019, doi: 10.3390/ma12244057.
- [39]A. Mainjot, « Recent advances in composite CAD/CAM blocks », *Int J Esthet Dent*, vol. 11, n° 2, p. 275-280, 2016.
- [40]A. C. Phan, M.-L. Tang, J.-F. Nguyen, N. D. Ruse, et M. Sadoun, « High-temperature high-pressure polymerized urethane dimethacrylate-mechanical properties and monomer release », *Dent Mater*, vol. 30, n° 3, p. 350-356, mars 2014, doi: 10.1016/j.dental.2013.12.009.
- [41]M. Schürmann et C. Olms, « Shade Stability of Polymer Infiltrated and Resin Nano Ceramic Crowns after Dynamic Chewing Simulation », *Eur J Prosthodont Restor Dent*, vol. 26, n° 4, p. 174-183, nov. 2018, doi: 10.1922/EJPRD\_01807Schurmann10.
- [42]M. Eldafrawy, J. F. Nguyen, A. K. Mainjot, et M. J. Sadoun, « A Functionally Graded PICN Material for Biomimetic CAD-CAM Blocks », *J Dent Res*, vol. 97, n° 12, p. 1324-1330, nov. 2018, doi: 10.1177/0022034518785364.
- [43]M. Eldafrawy *et al.*, « Silane influence on bonding to CAD-CAM composites: An interfacial fracture toughness study », *Dent Mater*, vol. 35, n° 9, p. 1279-1290, sept. 2019, doi: 10.1016/j.dental.2019.05.019.
- [44]I. Emsermann, F. Eggmann, G. Krastl, R. Weiger, et J. Amato, « Influence of Pretreatment Methods on the Adhesion of Composite and Polymer Infiltrated Ceramic CAD-CAM Blocks », *J Adhes Dent*, vol. 21, n° 5, p. 433-443, 2019, doi: 10.3290/j.jad.a43179.
- [45]A. K. J. Mainjot, « The One step-No prep technique: A straightforward and minimally invasive approach for full-mouth rehabilitation of worn dentition using polymer-infiltrated ceramic network (PICN) CAD-CAM prostheses », *J Esthet Restor Dent*, vol. 32, n° 2, p. 141-149, mars 2020, doi: 10.1111/jerd.12432.
- [46]J. Oudkerk, M. Eldafrawy, S. Bekaert, C. Grenade, A. Vanheusden, et A. Mainjot, « The one-step no-prep approach for full-mouth rehabilitation of worn dentition using PICN CAD-CAM restorations: 2-yr results of a prospective clinical study », *J Dent*, vol. 92, p. 103245, janv. 2020, doi: 10.1016/j.jdent.2019.103245.
- [47]T. Lu *et al.*, « A 3-year clinical evaluation of endodontically treated posterior teeth restored with two different materials using the CEREC AC chair-side system », *J Prosthet Dent*, vol. 119, n° 3, p. 363-368, mars 2018, doi: 10.1016/j.prosdent.2017.04.022.
- [48]F. A. Spitznagel, K. J. Scholz, J. R. Strub, K. Vach, et P. C. Gierthmuehlen, « Polymer-infiltrated ceramic CAD/CAM inlays and partial coverage restorations: 3-year results of a prospective clinical study over 5 years », *Clin Oral Investig*, vol. 22, n° 5, p. 1973-1983, juin 2018, doi: 10.1007/s00784-017-2293-x.
- [49]G. Chirumamilla, C. E. Goldstein, et N. C. Lawson, « A 2-year Retrospective Clinical study of Enamic Crowns Performed in a Private Practice Setting », *J Esthet Restor Dent*, vol. 28, n° 4, p. 231-237, juill. 2016, doi: 10.1111/jerd.12206.
- [50]A. Furtado de Mendonca, M. Shahmoradi, C. V. D. de Gouvêa, G. M. De Souza, et A. Ellakwa, « Microstructural and Mechanical Characterization of CAD/CAM Materials for

- Monolithic Dental Restorations », *J Prosthodont*, vol. 28, n° 2, p. e587-e594, févr. 2019, doi: 10.1111/jopr.12964.
- [51] N. Naffah, H. Ounsi, M. Ozcan, H. Bassal, et Z. Salameh, « Evaluation of the Adaptation and Fracture Resistance of Three CAD-CAM Resin Ceramics: An In vitro Study », *J Contemp Dent Pract*, vol. 20, n° 5, p. 571-576, mai 2019.
- [52] F. A. Spitznagel, K. J. Scholz, K. Vach, et P. C. Gierthmuehlen, « Monolithic Polymer-Infiltrated Ceramic Network CAD/CAM Single Crowns: Three-Year Mid-Term Results of a Prospective Clinical Study », *Int J Prosthodont*, vol. 33, n° 2, p. 160-168, 2020, doi: 10.11607/ijp.6548.
- [53] R. Alkhatri, A. R. M. Saleh, et W. Kheder, « Evaluating Fracture Resistance And Failure Modes Of Root Filled Teeth Restored With CAD/CAM-Fabricated Post And Core », *Clin Cosmet Investig Dent*, vol. 11, p. 349-355, 2019, doi: 10.2147/CCIDE.S219712.
- [54] G. Dartora *et al.*, « Comparison of endocrowns made of lithium disilicate glass-ceramic or polymer-infiltrated ceramic networks and direct composite resin restorations: fatigue performance and stress distribution », *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 100, p. 103401, déc. 2019, doi: 10.1016/j.jmbbm.2019.103401.
- [55] G. Saglam, S. Cengiz, et O. Karacaer, « Marginal adaptation and fracture resistance of feldspathic and polymer-infiltrated ceramic network CAD/CAM endocrowns for maxillary premolars », *Niger J Clin Pract*, vol. 23, n° 1, p. 1-6, janv. 2020, doi: 10.4103/njcp.njcp\_231\_19.
- [56] Y. D. Bello, M. B. Di Domenico, L. D. Magro, M. W. Lise, et P. H. Corazza, « Bond strength between composite repair and polymer-infiltrated ceramic-network material: Effect of different surface treatments », *J Esthet Restor Dent*, vol. 31, n° 3, p. 275-279, mai 2019, doi: 10.1111/jerd.12445.
- [57] A. Coldea, J. Fischer, M. V. Swain, et N. Thiel, « Damage tolerance of indirect restorative materials (including PICN) after simulated bur adjustments », *Dent Mater*, vol. 31, n° 6, p. 684-694, juin 2015, doi: 10.1016/j.dental.2015.03.007.
- [58] X.-Q. Huang, N.-R. Hong, L.-Y. Zou, S.-Y. Wu, et Y. Li, « Estimation of stress distribution and risk of failure for maxillary premolar restored by occlusal veneer with different CAD/CAM materials and preparation designs », *Clin Oral Investig*, vol. 24, n° 9, p. 3157-3167, sept. 2020, doi: 10.1007/s00784-019-03190-7.
- [59] A. P. P. Fugolin et C. S. Pfeifer, « New Resins for Dental Composites », *J Dent Res*, vol. 96, n° 10, p. 1085-1091, sept. 2017, doi: 10.1177/0022034517720658.
- [60] I. Barszczewska-Rybarek, « Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA », *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, vol. 25, p. 1082-9, mai 2009, doi: 10.1016/j.dental.2009.01.106.
- [61] J. Foster et R. Walker, « Dental filling materials », US3825518A, 23 juillet 1974 Consulté le: 24 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US3825518A/en>
- [62] I. Sideridou, V. Tserki, et G. Papanastasiou, « Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins », *Biomaterials*, vol. 23, n° 8, p. 1819-1829, avr. 2002, doi: 10.1016/s0142-9612(01)00308-8.
- [63] N. J. Walters, W. Xia, V. Salih, P. F. Ashley, et A. M. Young, « Poly(propylene glycol) and urethane dimethacrylates improve conversion of dental composites and reveal complexity of cytocompatibility testing », *Dent Mater*, vol. 32, n° 2, p. 264-277, févr. 2016, doi: 10.1016/j.dental.2015.11.017.
- [64] P. Béhin, G. Stoclet, N. D. Ruse, et M. Sadoun, « Dynamic mechanical analysis of high pressure polymerized urethane dimethacrylate », *Dent Mater*, vol. 30, n° 7, p. 728-734, juill. 2014, doi: 10.1016/j.dental.2014.04.002.
- [65] J. P. Pascault et R. J. J. Williams, « Relationships between glass transition temperature and conversion », *Polymer Bulletin*, vol. 24, n° 1, p. 115-121, juill. 1990, doi: 10.1007/BF00298330.

- [66] A. C. Phan, P. Béhin, G. Stoclet, N. Dorin Ruse, J.-F. Nguyen, et M. Sadoun, « Optimum pressure for the high-pressure polymerization of urethane dimethacrylate », *Dent Mater*, vol. 31, n° 4, p. 406-412, avr. 2015, doi: 10.1016/j.dental.2015.01.010.
- [67] E. Asmussen et A. Peutzfeldt, « Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites », *Dent Mater*, vol. 14, n° 1, p. 51-56, janv. 1998, doi: 10.1016/s0109-5641(98)00009-8.
- [68] K. H. Chung, « The relationship between composition and properties of posterior resin composites », *J Dent Res*, vol. 69, n° 3, p. 852-856, mars 1990, doi: 10.1177/00220345900690030401.
- [69] N. Ilie et R. Hickel, « Investigations on mechanical behaviour of dental composites », *Clin Oral Investig*, vol. 13, n° 4, p. 427-438, déc. 2009, doi: 10.1007/s00784-009-0258-4.
- [70] F. Gonçalves, C. L. N. Azevedo, J. L. Ferracane, et R. R. Braga, « BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress », *Dent Mater*, vol. 27, n° 6, p. 520-526, juin 2011, doi: 10.1016/j.dental.2011.01.007.
- [71] « RÈGLEMENT (UE) 2017/ 745 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL - du 5 avril 2017 - relatif aux dispositifs médicaux, modifiant la directive 2001/ 83/ CE, le règlement (CE) no 178/ 2002 et le règlement (CE) no 1223/ 2009 et abrogeant les directives du Conseil 90/ 385/ CEE et 93/ 42/ CEE ».
- [72] H.-H. Chang *et al.*, « Urethane dimethacrylate induces cytotoxicity and regulates cyclooxygenase-2, hemeoxygenase and carboxylesterase expression in human dental pulp cells », *Acta Biomaterialia*, vol. 10, n° 2, p. 722-731, févr. 2014, doi: 10.1016/j.actbio.2013.10.006.
- [73] I. Sideridou, V. Tserki, et G. Papanastasiou, « Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins », *Biomaterials*, vol. 24, n° 4, p. 655-665, févr. 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(02)00380-0.
- [74] K. L. Van Landuyt *et al.*, « How much do resin-based dental materials release? A meta-analytical approach », *Dent Mater*, vol. 27, n° 8, p. 723-747, août 2011, doi: 10.1016/j.dental.2011.05.001.
- [75] J. G. Leprince, W. M. Palin, M. A. Hadis, J. Devaux, et G. Leloup, « Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency », *Dent Mater*, vol. 29, n° 2, p. 139-156, févr. 2013, doi: 10.1016/j.dental.2012.11.005.
- [76] N. Olea *et al.*, « Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry », *Environ Health Perspect*, vol. 104, n° 3, p. 298-305, mars 1996, doi: 10.1289/ehp.96104298.
- [77] A. Bakopoulou *et al.*, « Effects of HEMA and TEDGMA on the in vitro odontogenic differentiation potential of human pulp stem/progenitor cells derived from deciduous teeth », *Dent Mater*, vol. 27, n° 6, p. 608-617, juin 2011, doi: 10.1016/j.dental.2011.03.002.
- [78] S. Krifka, G. Spagnuolo, G. Schmalz, et H. Schweikl, « A review of adaptive mechanisms in cell responses towards oxidative stress caused by dental resin monomers », *Biomaterials*, vol. 34, n° 19, p. 4555-4563, juin 2013, doi: 10.1016/j.biomaterials.2013.03.019.
- [79] A. M. Gatti, « Biocompatibility of micro- and nano-particles in the colon. Part II », *Biomaterials*, vol. 25, n° 3, p. 385-392, févr. 2004, doi: 10.1016/s0142-9612(03)00537-4.
- [80] A. M. Gatti et F. Rivasi, « Biocompatibility of micro- and nanoparticles. Part I: in liver and kidney », *Biomaterials*, vol. 23, n° 11, p. 2381-2387, juin 2002, doi: 10.1016/S0142-9612(01)00374-X.
- [81] C. J. E. Floyd et S. H. Dickens, « Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems », *Dent Mater*, vol. 22, n° 12, p. 1143-1149, déc. 2006, doi: 10.1016/j.dental.2005.10.009.
- [82] L. Shajii et J. Paul Santerre, « Effect of filler content on the profile of released biodegradation products in micro-filled bis-GMA/TEGDMA dental composite resins », *Biomaterials*, vol. 20, n° 20, p. 1897-1908, oct. 1999, doi: 10.1016/S0142-9612(99)00087-3.
- [83] C. Grenade *et al.*, « Biocompatibility of polymer-infiltrated-ceramic-network (PICN) materials with Human Gingival Keratinocytes (HGKs) », *Dent Mater*, vol. 33, n° 3, p. 333-343, mars 2017, doi: 10.1016/j.dental.2017.01.001.



- [84] M. Tassin *et al.*, « Effects of High-Temperature-Pressure Polymerized Resin-Infiltrated Ceramic Networks on Oral Stem Cells », *PLoS One*, vol. 11, n° 5, p. e0155450, 2016, doi: 10.1371/journal.pone.0155450.
- [85] L. Rey, J. Duchet, J. Galy, H. Sautereau, D. Vouagner, et L. Carrion, « Structural heterogeneities and mechanical properties of vinyl/dimethacrylate networks synthesized by thermal free radical polymerisation », *Polymer*, vol. 43, n° 16, p. 4375-4384, juill. 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00266-5.
- [86] L. Rey, J. Galy, et H. Sautereau, « Reaction Kinetics and Morphological Changes during Isothermal Cure of Vinyl/Dimethacrylate Networks », *Macromolecules*, vol. 33, n° 18, p. 6780-6786, sept. 2000, doi: 10.1021/ma0001842.
- [87] L. Rey, J. Galy, H. Sautereau, G. Lachenal, D. Henry, et J. Vial, « Near-Infrared Spectroscopy for in Situ Cure Monitoring of Dimethacrylate-Based Networks », *Applied Spectroscopy - APPL SPECTROSC*, vol. 54, p. 39-43, janv. 2000, doi: 10.1366/0003702001948358.
- [88] E. Richaud et J. Verdu, « Vieillissement chimique des polymères », *Technique de l'ingénieur*, janv. 2011, Consulté le: 24 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-resistance-a-la-corrosion-et-au-vieillissement-42373210/vieillissement-chimique-des-polymeres-am3151/>
- [89] C. J. Kleverlaan et A. J. Feilzer, « Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites », *Dental Materials*, vol. 21, n° 12, p. 1150-1157, déc. 2005, doi: 10.1016/j.dental.2005.02.004.
- [90] J. L. Ferracane, H. X. Berge, et J. R. Condon, « In vitro aging of dental composites in water-effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling », *J Biomed Mater Res*, vol. 42, n° 3, p. 465-472, déc. 1998, doi: 10.1002/(sici)1097-4636(19981205)42:3<465::aid-jbm17>3.0.co;2-f.
- [91] A. E. Papakonstantinou, T. Eliades, F. Cellesi, D. C. Watts, et N. Silikas, « Evaluation of UDMA's potential as a substitute for Bis-GMA in orthodontic adhesives », *Dent Mater*, vol. 29, n° 8, p. 898-905, août 2013, doi: 10.1016/j.dental.2013.05.007.
- [92] L. Musanje, J. L. Ferracane, et R. L. Sakaguchi, « Determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties », *Dent Mater*, vol. 25, n° 8, p. 994-1000, août 2009, doi: 10.1016/j.dental.2009.02.010.
- [93] L. Musanje et B. W. Darvell, « Curing-light attenuation in filled-resin restorative materials », *Dent Mater*, vol. 22, n° 9, p. 804-817, sept. 2006, doi: 10.1016/j.dental.2005.11.009.
- [94] K. Kaminski, M. Paluch, R. Wrzalik, J. Ziolo, R. Bogoslovov, et C. Michael Roland, « Pressure-induced polymerization of tetraethylene glycol dimethacrylate », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, n° 11, p. 3795-3801, 2008, doi: 10.1002/pola.22728.
- [95] E. A. DiMarzio, « On the Second-Order Transition of a Rubber », *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem*, vol. 68A, n° 6, p. 611-617, 1964, doi: 10.6028/jres.068A.059.
- [96] V. Bellenger, J. Verdu, et E. Morel, « Effect of structure on glass transition temperature of amine crosslinked epoxies », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 25, n° 6, p. 1219-1234, 1987, doi: 10.1002/polb.1987.090250604.
- [97] N. M. Mohsen, R. G. Craig, et F. E. Filisko, « The effects of different additives on the dielectric relaxation and the dynamic mechanical properties of urethane dimethacrylate », *J Oral Rehabil*, vol. 27, n° 3, p. 250-268, mars 2000, doi: 10.1046/j.1365-2842.2000.00491.x.
- [98] Z. Li, G. Chen, H. Lyu, et F. Ko, « Experimental Investigation of Compression Properties of Composites with Printed Braiding Structure », *Materials (Basel)*, vol. 11, n° 9, p. 1767, sept. 2018, doi: 10.3390/ma11091767.
- [99] F. Foroutan, J. Javadpour, M. Atai, et H. Rezaie, « Mechanical Properties of Dental Composite Materials Reinforced With Micro and Nano-Size Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Filler Particles », *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 8, p. 25-33, janv. 2011.
- [100] D. G. Gilbert, M. F. Ashby, et P. W. R. Beaumont, « Modulus-maps for amorphous polymers », *J Mater Sci*, vol. 21, n° 9, p. 3194-3210, sept. 1986, doi: 10.1007/BF00553357.

- [101] J. C. Halpin et J. L. Kardos, « The Halpin-Tsai Equations: A Review », *Polymer Engineering and Science*, mai 1976, doi: 10.1002/pen.760160512.
- [102] P. H. Mott, J. R. Dorgan, et C. M. Roland, « The bulk modulus and Poisson's ratio of "incompressible" materials », *Journal of Sound and Vibration*, vol. 312, n° 4, p. 572-575, mai 2008, doi: 10.1016/j.jsv.2008.01.026.
- [103] S. M. Chung, A. U. J. Yap, W. K. Koh, K. T. Tsai, et C. T. Lim, « Measurement of Poisson's ratio of dental composite restorative materials », *Biomaterials*, vol. 25, n° 13, p. 2455-2460, juin 2004, doi: 10.1016/j.biomaterials.2003.09.029.
- [104] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, et R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. CRC Press, 2002.
- [105] D. W. Van Krevelen et K. Te Nijenhuis, *Properties of Polymers, Fourth Edition: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 4<sup>e</sup> éd. Elsevier Science, 2009. Consulté le: 5 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.biblio.com/book/properties-polymers-fourth-edition-correlation-chemical/d/570346760>
- [106] R. Pal, « New models for effective Young's modulus of particulate composites », *Composites Part B: Engineering*, vol. 36, n° 6, p. 513-523, janv. 2005, doi: 10.1016/j.compositesb.2005.02.003.
- [107] D. Papadogiannis, K. Tolidis, P. Gerasimou, R. Lakes, et Y. Papadogiannis, « Viscoelastic properties, creep behavior and degree of conversion of bulk fill composite resins », *Dent Mater*, vol. 31, n° 12, p. 1533-1541, déc. 2015, doi: 10.1016/j.dental.2015.09.022.
- [108] J. Li, H. Li, A. S. L. Fok, et D. C. Watts, « Multiple correlations of material parameters of light-cured dental composites », *Dent Mater*, vol. 25, n° 7, p. 829-836, juill. 2009, doi: 10.1016/j.dental.2009.03.011.
- [109] S. Thomaidis, A. Kakaboura, W. D. Mueller, et S. Zinelis, « Mechanical properties of contemporary composite resins and their interrelations », *Dent Mater*, vol. 29, n° 8, p. e132-141, août 2013, doi: 10.1016/j.dental.2013.04.025.
- [110] T. Haenel, B. Hausnerová, J. Steinhaus, R. B. T. Price, B. Sullivan, et B. Moeginger, « Effect of the irradiance distribution from light curing units on the local micro-hardness of the surface of dental resins », *Dent Mater*, vol. 31, n° 2, p. 93-104, févr. 2015, doi: 10.1016/j.dental.2014.11.003.
- [111] R. P. Kambour, « A review of crazing and fracture in thermoplastics », *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, vol. 7, n° 1, p. 1-154, 1973, doi: 10.1002/pol.1973.230070101.
- [112] P.-Y. Le Gac, M. Arhant, M. Le Gall, et P. Davies, « Yield stress changes induced by water in polyamide 6: Characterization and modeling », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 137, p. 272-280, mars 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.02.003.
- [113] W. D. Cook, A. E. Mayr, et G. H. Edward, « Yielding behaviour in model epoxy thermosets — II. Temperature dependence », *Polymer*, vol. 39, n° 16, p. 3725-3733, juin 1998, doi: 10.1016/S0032-3861(97)10335-4.
- [114] J. Mark, « The rubber elastic state », in *Physical Properties of Polymers*, 3<sup>e</sup> éd., E. Samulski, G. Wignall, J. Koenig, K. Ngai, L. Mandelkern, et W. Graessley, Éd., Cambridge: Cambridge University Press, 1984, p. 3-71. doi: 10.1017/CBO9781139165167.002.
- [115] J.-G. Park, Q. Ye, E. M. Topp, A. Misra, et P. Spencer, « Water sorption and dynamic mechanical properties of dentin adhesives with a urethane-based multifunctional methacrylate monomer », *Dental Materials*, vol. 25, n° 12, p. 1569-1575, déc. 2009, doi: 10.1016/j.dental.2009.07.010.
- [116] E. Guth, « Theory of Filler Reinforcement », *Journal of Applied Physics*, vol. 16, n° 1, p. 20-25, 1945, doi: 10.1063/1.1707495.
- [117] H. Watanabe, S. C. Khera, M. A. Vargas, et F. Qian, « Fracture toughness comparison of six resin composites », *Dent Mater*, vol. 24, n° 3, p. 418-425, mars 2008, doi: 10.1016/j.dental.2007.06.018.

- [118] N. Berlioux, J. Gilloux, et J. Jacob, « Ténacité », *Scribd*. Consulté le: 6 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.scribd.com/document/546104169/Berlioux-Gilloux-Jacob-tenacite-1>
- [119] A. Bocalon, D. Mita, I. Narumyia, P. Shouha, T. Xavier, et R. Braga, « Replacement of glass particles by multidirectional short glass fibers in experimental composites: Effects on degree of conversion, mechanical properties and polymerization shrinkage », *Dental Materials*, vol. 32, juin 2016, doi: 10.1016/j.dental.2016.06.008.
- [120] R. Balthazard, S. Jager, A. Dahoun, D. Gerdolle, M. Engels-Deutsch, et E. Mortier, « High-resolution tomography study of the porosity of three restorative resin composites », *Clin Oral Investig*, vol. 18, n° 6, p. 1613-1618, juill. 2014, doi: 10.1007/s00784-013-1139-4.
- [121] B. Fayolle et J. Verdu, « Vieillesse physique des matériaux polymères », *Techniques de l'Ingénieur*, 2005, Consulté le: 7 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/proprietes-generales-des-plastiques-42152210/vieillesse-physique-des-materiaux-polymeres-am3150/>
- [122] J. L. Ferracane, « Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks », *Dent Mater*, vol. 22, n° 3, p. 211-222, mars 2006, doi: 10.1016/j.dental.2005.05.005.
- [123] A. B. Venturini, C. Prochnow, G. K. R. Pereira, R. D. Segala, C. J. Kleverlaan, et L. F. Valandro, « Fatigue performance of adhesively cemented glass-, hybrid- and resin-ceramic materials for CAD/CAM monolithic restorations », *Dent Mater*, vol. 35, n° 4, p. 534-542, avr. 2019, doi: 10.1016/j.dental.2019.01.013.
- [124] K. Zierden, J. Acar, P. Rehmann, et B. Wöstmann, « Wear and Fracture Strength of New Ceramic Resins for Chairside Milling », *Int J Prosthodont*, vol. 31, n° 1, p. 74-76, 2018, doi: 10.11607/ijp.5492.
- [125] Z. Xu, P. Yu, D. D. Arola, J. Min, et S. Gao, « A comparative study on the wear behavior of a polymer infiltrated ceramic network (PICN) material and tooth enamel », *Dent Mater*, vol. 33, n° 12, p. 1351-1361, déc. 2017, doi: 10.1016/j.dental.2017.08.190.
- [126] L. Zhi, T. Bortolotto, et I. Krejci, « Comparative in vitro wear resistance of CAD/CAM composite resin and ceramic materials », *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 115, n° 2, p. 199-202, févr. 2016, doi: 10.1016/j.prosdent.2015.07.011.
- [127] F. Santos, A. Branco, M. Polido, A. P. Serro, et C. G. Figueiredo-Pina, « Comparative study of the wear of the pair human teeth/Vita Enamic® vs commonly used dental ceramics through chewing simulation », *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 88, p. 251-260, déc. 2018, doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.08.029.
- [128] M. Gou, H. Chen, J. Kang, et H. Wang, « Antagonist enamel wear of tooth-supported monolithic zirconia posterior crowns in vivo: A systematic review », *J Prosthet Dent*, vol. 121, n° 4, p. 598-603, avr. 2019, doi: 10.1016/j.prosdent.2018.06.005.
- [129] R. A. Pethrick et W. J. Davis, « Towards a molecular approach to physical ageing in poly(methyl methacrylate) », *Polymer International*, vol. 47, n° 1, p. 65-71, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-0126(199809)47:1<65::AID-PI1>3.0.CO;2-9.
- [130] K. Li, K. Wang, M. Zhan, et W. Xu, « The change of thermal-mechanical properties and chemical structure of ambient cured DGEBA/TEPA under accelerated thermo-oxidative aging », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, p. 2340-2346, nov. 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.014.
- [131] A. Göpferich, « Mechanisms of polymer degradation and erosion », *Biomaterials*, vol. 17, n° 2, p. 103-114, janv. 1996, doi: 10.1016/0142-9612(96)85755-3.
- [132] T. St. Pierre et E. Chiellini, « Review : Biodegradability of Synthetic Polymers Used for Medical and Pharmaceutical Applications: Part 1— Principles of Hydrolysis Mechanisms », *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, vol. 1, n° 4, p. 467-497, oct. 1986, doi: 10.1177/088391158600100405.
- [133] H. Sawada, « Depolymerization », in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007. doi: 10.1002/0471440264.pst552.

- [134] R. C. Golike et S. W. Jr. Lasoski, « KINETICS OF HYDROLYSIS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS », *J. Phys. Chem.*, vol. 64, n° 7, p. 895-898, juill. 1960, doi: 10.1021/j100836a018.
- [135] J. P. Santerre, L. Shajii, et B. W. Leung, « Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products », *Crit Rev Oral Biol Med*, vol. 12, n° 2, p. 136-151, 2001, doi: 10.1177/10454411010120020401.
- [136] K. Koshiro *et al.*, « In vivo degradation of resin-dentin bonds produced by a self-etch vs. a total-etch adhesive system », *Eur J Oral Sci*, vol. 112, n° 4, p. 368-375, août 2004, doi: 10.1111/j.1600-0722.2004.00141.x.
- [137] B. Pomes, E. Richaud, et J. F. Nguyen, « Chapitre 7 Polyméthacrylates. Material Selection For Medical Applications :Requirements For Several Kinds of Medical Applications », p. 217, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-816874-5.00007-4.
- [138] R. W. Lenz, « Biodegradable polymers », in *Biopolymers I*, R. S. Langer et N. A. Peppas, Éd., in *Advances in Polymer Science*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1993, p. 1-40. doi: 10.1007/BFb0027550.
- [139] G. van Groeningen, W. Jongebloed, et J. Arends, « Composite degradation in vivo », *Dent Mater*, vol. 2, n° 5, p. 225-227, oct. 1986, doi: 10.1016/S0109-5641(86)80018-5.
- [140] J.-F. Roulet et C. Wälti, « Influence of oral fluid on composite resin and glass-ionomer cement », *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 52, n° 2, p. 182-189, août 1984, doi: 10.1016/0022-3913(84)90092-1.
- [141] M. Freund et E. C. Munksgaard, « Enzymatic degradation of BISGMA/TEGDMA-polymers causing decreased microhardness and greater wear in vitro », *Scand J Dent Res*, vol. 98, n° 4, p. 351-355, août 1990, doi: 10.1111/j.1600-0722.1990.tb00984.x.
- [142] X. Zhou *et al.*, « Effects of water and microbial-based aging on the performance of three dental restorative materials », *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 80, p. 42-50, avr. 2018, doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.01.023.
- [143] C. McKnight-Hanes et G. M. Whitford, « Fluoride release from three glass ionomer materials and the effects of varnishing with or without finishing », *Caries Res*, vol. 26, n° 5, p. 345-350, 1992, doi: 10.1159/000261466.
- [144] J. Y. Gal, Y. Fovet, et M. Adib-Yadzi, « About a synthetic saliva for in vitro studies », *Talanta*, vol. 53, n° 6, p. 1103-1115, mars 2001, doi: 10.1016/s0039-9140(00)00618-4.
- [145] J. L. Ferracane et V. A. Marker, « Solvent degradation and reduced fracture toughness in aged composites », *J Dent Res*, vol. 71, n° 1, p. 13-19, janv. 1992, doi: 10.1177/00220345920710010101.
- [146] I. D. Sideridou, E. C. Vouvoudi, et I. V. Keridou, « Sorption characteristics of oral/food simulating liquids by the dental light-cured nanohybrid composite Kalore GC », *Dent Mater*, vol. 31, n° 9, p. e179-189, sept. 2015, doi: 10.1016/j.dental.2015.06.002.
- [147] M. A. al-Mulla, W. M. Murphy, R. Huggett, et S. C. Brooks, « Effect of water and artificial saliva on mechanical properties of some denture-base materials », *Dent Mater*, vol. 5, n° 6, p. 399-402, nov. 1989, doi: 10.1016/0109-5641(89)90108-5.
- [148] E. C. Vouvoudi et I. D. Sideridou, « Effect of food/oral-simulating liquids on dynamic mechanical thermal properties of dental nanohybrid light-cured resin composites », *Dent Mater*, vol. 29, n° 8, p. 842-850, août 2013, doi: 10.1016/j.dental.2013.04.013.
- [149] I. Sideridou, D. S. Achilias, C. Spyroudi, et M. Karabela, « Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA », *Biomaterials*, vol. 25, n° 2, p. 367-376, janv. 2004, doi: 10.1016/s0142-9612(03)00529-5.
- [150] C. Barrere et F. D. Maso, « Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés », *Rev. Inst. Fr. Pét.*, vol. 52, n° 3, Art. n° 3, mai 1997, doi: 10.2516/ogst:1997043.
- [151] J. W. Stansbury et S. H. Dickens, « Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy », *Dental Materials*, vol. 17, n° 1, p. 71-79, janv. 2001, doi: 10.1016/S0109-5641(00)00062-2.
- [152] Y. Chevalier, « Essais dynamiques sur composites », *Techniques de l'Ingénieur*, 2003, Consulté le: 8 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques->

- ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/caracterisation-et-proprietes-d-usage-des-composites-42144210/essais-dynamiques-sur-composites-am5401/
- [153] J. Sabbagh *et al.*, « Characterization of the inorganic fraction of resin composites », *J Oral Rehabil*, vol. 31, n° 11, p. 1090-1101, nov. 2004, doi: 10.1111/j.1365-2842.2004.01352.x.
- [154] I. Schwarz, M. Stranz, M. Bonnet, et J. Petermann, « Changes of mechanical properties in cold-crystallized syndiotactic polypropylene during aging », *Colloid Polym Sci*, vol. 279, n° 5, p. 506-512, mai 2001, doi: 10.1007/s003960100488.
- [155] J.-H. Chen, F.-C. Tsai, Y.-H. Nien, et P.-H. Yeh, « Isothermal crystallization of isotactic polypropylene blended with low molecular weight atactic polypropylene. Part I. Thermal properties and morphology development », *Polymer*, vol. 46, n° 15, p. 5680-5688, juill. 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.03.107.
- [156] A. A. Marek et V. Verney, « Photochemical reactivity of PLA at the vicinity of glass transition temperature. The photo-rheology method. », *European Polymer Journal*, vol. 81, p. 239, 2016, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.06.016.
- [157] « Hexamethylene diisocyanate / Diethylene glycol », [www.polymerdatabase.com](http://www.polymerdatabase.com). Consulté le: 9 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://polymerdatabase.com/polymers/hexamethylenediisocyanatediethyleneglycol.html>
- [158] T. G. Fox Jr. et P. J. Flory, « Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight », *Journal of Applied Physics*, vol. 21, n° 6, p. 581-591, avr. 2004, doi: 10.1063/1.1699711.
- [159] X. Lu et B. Jiang, « Glass transition temperature and molecular parameters of polymer », *Polymer*, vol. 32, n° 3, p. 471-478, janv. 1991, doi: 10.1016/0032-3861(91)90451-N.
- [160] S. Loshaek, « Crosslinked polymers. II. Glass temperatures of copolymers of methyl methacrylate and glycol dimethacrylates », *Journal of Polymer Science*, vol. 15, n° 80, p. 391-404, 1955, doi: 10.1002/pol.1955.120158007.
- [161] J. W. Stansbury, « Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions », *Dent Mater*, vol. 28, n° 1, p. 13-22, janv. 2012, doi: 10.1016/j.dental.2011.09.005.
- [162] E. Ernault, E. Richaud, et B. Fayolle, « Thermal-oxidation of epoxy/amine followed by glass transition temperature changes », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 138, p. 82-90, avr. 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.02.013.
- [163] I. M. Barszczewska-Rybarek, « Characterization of urethane-dimethacrylate derivatives as alternative monomers for the restorative composite matrix », *Dent Mater*, vol. 30, n° 12, p. 1336-1344, déc. 2014, doi: 10.1016/j.dental.2014.09.008.
- [164] W. D. Cook et M. Johannson, « The influence of postcuring on the fracture properties of photo-cured dimethacrylate based dental composite resin », *J Biomed Mater Res*, vol. 21, n° 8, p. 979-989, août 1987, doi: 10.1002/jbm.820210804.
- [165] A. J. de Gee, P. Pallav, A. Werner, et C. L. Davidson, « Annealing as a mechanism of increasing wear resistance of composites », *Dental Materials*, vol. 6, n° 4, p. 266-270, oct. 1990, doi: 10.1016/S0109-5641(05)80008-9.
- [166] S. L. Wendt et K. F. Leinfelder, « The clinical evaluation of heat-treated composite resin inlays », *J Am Dent Assoc*, vol. 120, n° 2, p. 177-181, févr. 1990, doi: 10.14219/jada.archive.1990.0038.
- [167] A. Fujishima et J. L. Ferracane, « Comparison of four modes of fracture toughness testing for dental composites », *Dent Mater*, vol. 12, n° 1, p. 38-43, janv. 1996, doi: 10.1016/S0109-5641(96)80062-5.
- [168] E. Asmussen et A. Peutzfeldt, « Mechanical properties of heat treated restorative resins for use in the inlay/onlay technique », *Scand J Dent Res*, vol. 98, n° 6, p. 564-567, déc. 1990, doi: 10.1111/j.1600-0722.1990.tb01013.x.
- [169] K. J. Reinhardt, « [Risks and benefits of polymeric inlays] », *Dtsch Zahnarztl Z*, vol. 44, n° 10, p. 769-773, oct. 1989.
- [170] P. Stănescu, N. Florea, et A. Lungu, « Kinetic Study on the Thermal Degradation of UDMA-BisGMA Copolymers », 2011. Consulté le: 14 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur:

- <https://www.semanticscholar.org/paper/Kinetic-Study-on-the-Thermal-Degradation-of-St%C4%83nescu-Florea/b14992c2ffae44725abfed236030fbd110f2c064>
- [171] X. Colin, C. Marais, et J. Verdu, « Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 78, n° 3, p. 545-553, janv. 2002, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00230-6.
- [172] B. Stawarczyk, R. Egli, M. Roos, M. Özcan, et C. Hammerle, « The impact of in vitro aging on the mechanical and optical properties of indirect veneering composite resins », *The Journal of prosthetic dentistry*, vol. 106, p. 386-98, déc. 2011, doi: 10.1016/S0022-3913(11)60153-4.
- [173] N. Sonmez, P. Gultekin, V. Turp, G. Akgungor, D. Sen, et E. Mijiritsky, « Evaluation of five CAD/CAM materials by microstructural characterization and mechanical tests: a comparative in vitro study », *BMC Oral Health*, vol. 18, n° 1, p. 5, janv. 2018, doi: 10.1186/s12903-017-0458-2.
- [174] T. S. Porto *et al.*, « Effect of storage and aging conditions on the flexural strength and flexural modulus of CAD/CAM materials », *Dent Mater J*, vol. 38, n° 2, p. 264-270, mars 2019, doi: 10.4012/dmj.2018-111.
- [175] R. Hampe, B. Theelke, N. Lümke, et B. Stawarczyk, « Impact of artificial aging by thermocycling on edge chipping resistance and Martens hardness of different dental CAD-CAM restorative materials », *J Prosthet Dent*, vol. 125, n° 2, p. 326-333, févr. 2021, doi: 10.1016/j.prosdent.2019.12.022.
- [176] V. Schettino, R. Bini, M. Ceppatelli, et M. Citroni, « Activation and control of chemical reactions at very high pressure », *Phys. Scr.*, vol. 78, n° 5, p. 058104, nov. 2008, doi: 10.1088/0031-8949/78/05/058104.
- [177] J.-F. Nguyen, B. Pomes, M. Sadoun, et E. Richaud, « Curing of urethane dimetracrylate composites: A glass transition study », *Polymer Testing*, vol. 80, p. 106113, déc. 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106113.
- [178] G. M. Odegard et A. Bandyopadhyay, « Physical aging of epoxy polymers and their composites », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 49, n° 24, p. 1695-1716, 2011, doi: 10.1002/polb.22384.
- [179] D. E. Roberts, « Heats of polymerization - a summary of published values and their relation to structure », *J. RES. NATL. BUR. STAN.*, vol. 44, n° 3, p. 221, mars 1950, doi: 10.6028/jres.044.021.
- [180] J. P. Chen, T. Kodaira, K. Isa, et T. Senda, « Simultaneous TG-MS Studies on Polymers Derived from Monomers with a Polar Group », *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, vol. 49, n° 2, p. 41-50, 2001, doi: 10.5702/massspec.49.41.
- [181] W. Kaminsky, M. Predel, et A. Sadiki, « Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 85, n° 3, p. 1045-1050, sept. 2004, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002.
- [182] G. Madras et V. Karmore, « Continuous distribution kinetics for oxidative degradation of PMMA in solution », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 72, n° 3, p. 537-541, juin 2001, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00056-8.
- [183] T. Kashiwagi, A. Inaba, J. E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, et E. Masuda, « Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates) », *Macromolecules*, vol. 19, n° 8, p. 2160-2168, août 1986, doi: 10.1021/ma00162a010.
- [184] S. L. Simon et J. K. Gillham, « Reaction kinetics and TTT cure diagrams for off-stoichiometric ratios of a high-Tg epoxy/amine system », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 46, n° 7, p. 1245-1270, 1992, doi: 10.1002/app.1992.070460714.
- [185] J. Brettell, D. M. Brewis, J. Comyn, B. C. Cope, M. T. Goosey, et R. D. Hurditch, « The interaction of water with an epoxide adhesive based on the diglycidylether of bisphenol-A and triethylene tetramine », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 3, n° 4, p. 189-192, oct. 1983, doi: 10.1016/0143-7496(83)90092-1.
- [186] L. Garden et R. A. Pethrick, « A dielectric study of water uptake in epoxy resin systems », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, n° 16, 2017, doi: 10.1002/app.44717.

- [187] B. H. Zimm et J. L. Lundberg, « Sorption of Vapors by High Polymers », *J. Phys. Chem.*, vol. 60, n° 4, p. 425-428, avr. 1956, doi: 10.1021/j150538a010.
- [188] E. M. Davis et Y. A. Elabd, « Water Clustering in Glassy Polymers », *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, n° 36, p. 10629-10640, sept. 2013, doi: 10.1021/jp405388d.
- [189] L. S. A. Smith et V. Schmitz, « The effect of water on the glass transition temperature of poly(methyl methacrylate) », *Polymer*, vol. 29, n° 10, p. 1871-1878, oct. 1988, doi: 10.1016/0032-3861(88)90405-3.
- [190] I. D. Sideridou, M. M. Karabela, et E. C. Vouvoudi, « Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol », *Dent Mater*, vol. 24, n° 8, p. 1131-1136, août 2008, doi: 10.1016/j.dental.2007.12.009.
- [191] I. D. Sideridou et M. M. Karabela, « Sorption of water, ethanol or ethanol/water solutions by light-cured dental dimethacrylate resins », *Dent Mater*, vol. 27, n° 10, p. 1003-1010, oct. 2011, doi: 10.1016/j.dental.2011.06.007.
- [192] S. Venz et B. Dickens, « NIR-spectroscopic investigation of water sorption characteristics of dental resins and composites », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 25, n° 10, p. 1231-1248, 1991, doi: 10.1002/jbm.820251005.
- [193] J. Crank et J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition, Second Edition. Oxford, New York: Oxford University Press, 1979.
- [194] C.-H. Shen et G. S. Springer, « Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials », *Journal of Composite Materials*, vol. 10, n° 1, p. 2-20, janv. 1976, doi: 10.1177/002199837601000101.
- [195] M. Unemori, Y. Matsuya, S. Matsuya, A. Akashi, et A. Akamine, « Water absorption of poly(methyl methacrylate) containing 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride », *Biomaterials*, vol. 24, n° 8, p. 1381-1387, avr. 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(02)00521-5.
- [196] P. Dhanpal, C. K. Y. Yiu, N. M. King, F. R. Tay, et N. Hiraishi, « Effect of temperature on water sorption and solubility of dental adhesive resins », *Journal of Dentistry*, vol. 37, n° 2, p. 122-132, févr. 2009, doi: 10.1016/j.jdent.2008.10.004.
- [197] F. X. Perrin, M. H. Nguyen, et J. L. Vernet, « Water transport in epoxy-aliphatic amine networks – Influence of curing cycles », *European Polymer Journal*, vol. 45, n° 5, p. 1524-1534, mai 2009, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2009.01.023.
- [198] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, et M. E. R. Shanahan, « Free/bound water absorption in an epoxy adhesive », *Polymer*, vol. 46, n° 24, p. 10733-10740, nov. 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.09.008.
- [199] P. Moy et F. E. Karasz, « Epoxy-water interactions », *Polymer Engineering & Science*, vol. 20, n° 4, p. 315-319, 1980, doi: 10.1002/pen.760200417.
- [200] H. G. Carter et K. G. Kibler, « Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins », *Journal of Composite Materials*, vol. 12, n° 2, p. 118-131, juill. 1978, doi: 10.1177/002199837801200201.
- [201] I. Merdas, F. ThomINETTE, A. Tcharkhtchi, et J. Verdu, « Factors governing water absorption by composite matrices », *Composites Science and Technology*, vol. 62, n° 4, p. 487-492, mars 2002, doi: 10.1016/S0266-3538(01)00138-5.
- [202] J. L. Thomason, « The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 2. Water absorption, voids and the interface », *Composites*, vol. 26, n° 7, p. 477-485, juill. 1995, doi: 10.1016/0010-4361(95)96805-G.
- [203] J. A. Barrie et D. Machin, « Diffusion and association of water in some polyalkylmethacrylates. Part 1.—Equilibrium sorption and steady state permeation », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 67, n° 0, p. 244-256, janv. 1971, doi: 10.1039/TF9716700244.
- [204] M. Braden, E. E. Causton, et R. L. Clarke, « Diffusion of water in composite filling materials », *J Dent Res*, vol. 55, n° 5, p. 730-732, 1976, doi: 10.1177/00220345760550050501.
- [205] S. Kalachandra et D. T. Turner, « Water sorption of polymethacrylate networks: bis-GMA/TEGDM copolymers », *J Biomed Mater Res*, vol. 21, n° 3, p. 329-338, mars 1987, doi: 10.1002/jbm.820210306.

- [206] R. Z. Alshali, N. A. Salim, J. D. Satterthwaite, et N. Silikas, « Long-term sorption and solubility of bulk-fill and conventional resin-composites in water and artificial saliva », *J Dent*, vol. 43, n° 12, p. 1511-1518, déc. 2015, doi: 10.1016/j.jdent.2015.10.001.
- [207] H. Al Sunbul, N. Silikas, et D. C. Watts, « Resin-based composites show similar kinetic profiles for dimensional change and recovery with solvent storage », *Dent Mater*, vol. 31, n° 10, p. e201-217, oct. 2015, doi: 10.1016/j.dental.2015.06.003.
- [208] K. J. Söderholm, « Water sorption in a bis(GMA)/TEGDMA resin », *J Biomed Mater Res*, vol. 18, n° 3, p. 271-279, mars 1984, doi: 10.1002/jbm.820180304.
- [209] J. L. Ferracane, « Elution of leachable components from composites », *J Oral Rehabil*, vol. 21, n° 4, p. 441-452, juill. 1994, doi: 10.1111/j.1365-2842.1994.tb01158.x.
- [210] I. D. Sideridou et D. S. Achilias, « 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*, vol. 74, n° 1, p. 617-626, juill. 2005, doi: 10.1002/jbm.b.30252.
- [211] V. B. Gupta, L. T. Drzal, et M. J. Rich, « The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 30, n° 11, p. 4467-4493, 1985, doi: 10.1002/app.1985.070301120.
- [212] S. Cukierman, J.-L. Halary, et L. Monnerie, « Molecular analysis of the viscoelastic properties of epoxy networks as deduced from the study of model systems », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 131-133, p. 898-905, juin 1991, doi: 10.1016/0022-3093(91)90700-G.
- [213] J. S. Vrentas, J. L. Duda, et H. C. Ling, « Antiplasticization and volumetric behavior in glassy polymers », *Macromolecules*, vol. 21, n° 5, p. 1470-1475, mai 1988, doi: 10.1021/ma00183a042.
- [214] M. Jackson, M. Kaushik, S. Nazarenko, S. Ward, R. Maskell, et J. Wiggins, « Effect of free volume hole-size on fluid ingress of glassy epoxy networks », *Polymer*, vol. 52, n° 20, p. 4528-4535, sept. 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.07.042.
- [215] K. Frank *et al.*, « Fluid uptake behavior of multifunctional epoxy blends », *Polymer*, vol. 54, n° 1, p. 403-410, janv. 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2012.11.065.
- [216] C. Damian, M. Escoubes, et E. Espuche, « Gas and water transport properties of epoxy-amine networks: Influence of crosslink density », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 80, n° 11, p. 2058-2066, 2001, doi: 10.1002/app.1305.
- [217] J. L. Halary, « Structure-Property Relationships in Epoxy-Amine Networks of Well-Controlled Architecture », *High Performance Polymers*, vol. 12, n° 1, p. 141-153, mars 2000, doi: 10.1088/0954-0083/12/1/311.
- [218] E. Morel, V. Bellenger, et J. Verdu, « Structure-water absorption relationships for amine-cured epoxy resins », *Polymer*, vol. 26, n° 11, p. 1719-1724, oct. 1985, doi: 10.1016/0032-3861(85)90292-7.
- [219] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, et J. Verdu, « Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks », *Polymer*, vol. 41, n° 15, p. 5777-5785, juill. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00801-0.
- [220] E. Gaudichet-Maurin, « Characterisation and ageing of a water ultrafiltration membrane », phdthesis, Arts et Métiers ParisTech, 2005. Consulté le: 27 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001528>
- [221] M. Broudin *et al.*, « Moisture sorption in polyamide 6.6: Experimental investigation and comparison to four physical-based models », *Polymer Testing*, vol. 43, p. 10-20, mai 2015, doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.02.004.
- [222] P. Y. Le Gac, D. Choqueuse, et D. Melot, « Description and modeling of polyurethane hydrolysis used as thermal insulation in oil offshore conditions », *Polymer Testing*, vol. 32, n° 8, p. 1588-1593, déc. 2013, doi: 10.1016/j.polymertesting.2013.10.009.
- [223] E. Richaud, P. Gilormini, M. Coquillat, et J. Verdu, « Crosslink Density Changes during the Hydrolysis of Tridimensional Polyesters », *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 23, n° 5, p. 320-330, 2014, doi: 10.1002/mats.201300143.



- [224] C. Bastioli, G. Romano, et C. Migliaresi, « Water sorption and mechanical properties of dental composites », *Biomaterials*, vol. 11, n° 3, p. 219-223, avr. 1990, doi: 10.1016/0142-9612(90)90159-n.
- [225] A. S. Q. S. Fonseca, A. D. Labruna Moreira, P. P. A. C. de Albuquerque, L. R. de Menezes, C. S. Pfeifer, et L. F. J. Schneider, « Effect of monomer type on the CC degree of conversion, water sorption and solubility, and color stability of model dental composites », *Dent Mater*, vol. 33, n° 4, p. 394-401, avr. 2017, doi: 10.1016/j.dental.2017.01.010.
- [226] A. L. Iordanskii, L. P. Razumovskii, A. V. Krivandin, et T. L. Lebedeva, « Diffusion and sorption of water in moderately hydrophilic polymers: From segmented polyetherurethanes to poly-3-hydroxybutyrate », *Desalination*, vol. 104, n° 1, p. 27-35, avr. 1996, doi: 10.1016/0011-9164(96)00023-9.
- [227] Y. Y. Leu et W. S. Chow, « Kinetics of water absorption and thermal properties of poly(lactic acid)/organomontmorillonite/poly(ethylene glycol) nanocomposites », *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 17, n° 1, p. 40-47, 2011, doi: 10.1002/vnl.20259.
- [228] Y.-J. Yu, K. Hearon, T. S. Wilson, et D. J. Maitland, « The effect of moisture absorption on the physical properties of polyurethane shape memory polymer foams », *Smart Mater Struct*, vol. 20, n° 8, p. 085010, août 2011, doi: 10.1088/0964-1726/20/8/085010.
- [229] R. A. Hayes, « The relationship between glass temperature, molar cohesion, and polymer structure », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 5, n° 15, p. 318-321, 1961, doi: 10.1002/app.1961.070051511.
- [230] R. F. Fedors, « A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids », *Polymer Engineering & Science*, vol. 14, n° 2, p. 147-154, 1974, doi: 10.1002/pen.760140211.
- [231] A. T. DiBenedetto, « Molecular properties of amorphous high polymers. I. A cell theory for amorphous high polymers », *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, vol. 1, n° 11, p. 3459-3476, 1963, doi: 10.1002/pol.1963.100011116.
- [232] A. M. Diaz-Arnold, M. A. Arnold, et V. D. Williams, « Measurement of water sorption by resin composite adhesives with near-infrared spectroscopy », *J Dent Res*, vol. 71, n° 3, p. 438-442, mars 1992, doi: 10.1177/00220345920710030301.
- [233] Y. Joliff, L. Belec, et J. F. Chailan, « Modified water diffusion kinetics in an unidirectional glass/fibre composite due to the interphase area: Experimental, analytical and numerical approach », *Composite Structures*, vol. 97, p. 296-303, mars 2013, doi: 10.1016/j.compstruct.2012.09.044.
- [234] A. Chateauminois, L. Vincent, B. Chabert, et J. P. Soulier, « Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis », *Polymer*, vol. 35, n° 22, p. 4766-4774, oct. 1994, doi: 10.1016/0032-3861(94)90730-7.
- [235] L. Masaro et X. X. Zhu, « Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids », *Progress in Polymer Science*, vol. 24, n° 5, p. 731-775, août 1999, doi: 10.1016/S0079-6700(99)00016-7.
- [236] C. Bastioli et G. Romano, « Water sorption and mechanical properties of acrylic based composites », *J Mater Sci*, vol. 22, n° 12, p. 4207-4214, déc. 1987, doi: 10.1007/BF01132010.
- [237] T. N. A. T. Rahim, D. Mohamad, H. Md Akil, et I. Ab Rahman, « Water sorption characteristics of restorative dental composites immersed in acidic drinks », *Dent Mater*, vol. 28, n° 6, p. e63-70, juin 2012, doi: 10.1016/j.dental.2012.03.011.
- [238] C. L. Soles, F. T. Chang, D. W. Gidley, et A. F. Yee, « Contributions of the nanovoid structure to the kinetics of moisture transport in epoxy resins », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, n° 5, p. 776-791, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(20000301)38:5<776::AID-POLB15>3.0.CO;2-A.
- [239] G. Pitarresi, M. Scafidi, S. Alessi, M. Di Filippo, C. Billaud, et G. Spadaro, « Absorption kinetics and swelling stresses in hydrothermally aged epoxies investigated by photoelastic image analysis », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 111, p. 55-63, janv. 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.019.

- [240] J. Verdu, « Action de l'eau sur les plastiques », *Plastiques et composites*, janv. 2000, doi: 10.51257/a-v1-am3165.
- [241] B. De'Nève et M. E. R. Shanahan, « Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra », *Polymer*, vol. 34, n° 24, p. 5099-5105, déc. 1993, doi: 10.1016/0032-3861(93)90254-8.
- [242] J. H. Gibbs et E. A. DiMarzio, « Nature of the Glass Transition and the Glassy State », *Journal of Chemical Physics*, vol. 28, p. 373-383, mars 1958, doi: 10.1063/1.1744141.
- [243] F. N. Kelley et F. Bueche, « Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems », *Journal of Polymer Science*, vol. 50, n° 154, p. 549-556, 1961, doi: 10.1002/pol.1961.1205015421.
- [244] A. Bondi, « Physical properties of molecular crystals liquids, and glasses », 1968. Consulté le: 13 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/Physical-properties-of-molecular-crystals-liquids%2C-Bondi/927b7b24b533cf1fec58a5fed6b39d8a07f06b28>
- [245] L. Li, Y. Yu, Q. Wu, G. Zhan, et S. Li, « Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins », *Corrosion Science*, vol. 51, n° 12, p. 3000-3006, déc. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.08.029.
- [246] A. Apicella, C. Migliaresi, L. Nicodemo, L. Nicolais, L. Iaccarino, et S. Roccotelli, « Water sorption and mechanical properties of a glass-reinforced polyester resin », *Composites*, vol. 13, n° 4, p. 406-410, oct. 1982, doi: 10.1016/0010-4361(82)90151-3.
- [247] C. Bockenheimer, D. Fata, et W. Possart, « New aspects of aging in epoxy networks. II. Hydrothermal aging », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, n° 1, p. 369-377, 2004, doi: 10.1002/app.13093.
- [248] J. Zhou et J. P. Lucas, « Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy », *Polymer*, vol. 40, n° 20, p. 5505-5512, sept. 1999, doi: 10.1016/S0032-3861(98)00790-3.
- [249] J. Zhou et J. P. Lucas, « Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature », *Polymer*, vol. 40, n° 20, p. 5513-5522, sept. 1999, doi: 10.1016/S0032-3861(98)00791-5.
- [250] L. Musanje et B. W. Darvell, « Aspects of water sorption from the air, water and artificial saliva in resin composite restorative materials », *Dent Mater*, vol. 19, n° 5, p. 414-422, juill. 2003, doi: 10.1016/s0109-5641(02)00085-4.
- [251] D. Y. Papadogiannis, R. S. Lakes, Y. Papadogiannis, G. Palaghias, et M. Helvatjoglu-Antoniades, « The effect of temperature on the viscoelastic properties of nano-hybrid composites », *Dent Mater*, vol. 24, n° 2, p. 257-266, févr. 2008, doi: 10.1016/j.dental.2007.05.009.
- [252] J. L. Ferracane, R. Antonio, et H. Matsumoto, « Variables affecting the fracture toughness of dental composites », *Journal of dental research*, vol. 66, n° 6, juin 1987, doi: 10.1177/00220345870660060901.
- [253] V. Kalliyana Krishnan, K. Manjusha, et V. Yamuna, « Effect of diluent upon the properties of a visible-light-cured dental composite », *Journal of materials science. Materials in medicine*, vol. 8, n° 11, nov. 1997, doi: 10.1023/a:1018592008152.
- [254] R. Leger, A. Roy, et J. C. Grandidier, « A study of the impact of humid aging on the strength of industrial adhesive joints », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 44, p. 66-77, juill. 2013, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2013.02.001.
- [255] A. Curtis, A. Shortall, P. Marquis, et W. Palin, « Water uptake and strength characteristics of a nanofilled resin-based composite », *Journal of dentistry*, vol. 36, p. 186-93, avr. 2008, doi: 10.1016/j.jdent.2007.11.015.
- [256] S. M. Chung, A. U. J. Yap, K. T. Tsai, et F. L. Yap, « Elastic modulus of resin-based dental restorative materials: a microindentation approach », *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, vol. 72, n° 2, p. 246-253, févr. 2005, doi: 10.1002/jbm.b.30145.
- [257] R. Janda, J.-F. Roulet, M. Latta, et S. Rüttermann, « The effects of thermocycling on the flexural strength and flexural modulus of modern resin-based filling materials », *Dent Mater*, vol. 22, n° 12, p. 1103-1108, déc. 2006, doi: 10.1016/j.dental.2005.09.005.

- [258] S. Gladys, B. Van Meerbeek, M. Braem, P. Lambrechts, et G. Vanherle, « Comparative physico-mechanical characterization of new hybrid restorative materials with conventional glass-ionomer and resin composite restorative materials », *J Dent Res*, vol. 76, n° 4, p. 883-894, avr. 1997, doi: 10.1177/00220345970760041001.
- [259] J. Sabbagh, J. Vreven, et G. Leloup, « Dynamic and static moduli of elasticity of resin-based materials », *Dent Mater*, vol. 18, n° 1, p. 64-71, janv. 2002, doi: 10.1016/s0109-5641(01)00021-5.
- [260] N. Martin, N. M. Jedynakiewicz, et A. C. Fisher, « Hygroscopic expansion and solubility of composite restoratives », *Dent Mater*, vol. 19, n° 2, p. 77-86, mars 2003, doi: 10.1016/s0109-5641(02)00015-5.
- [261] E. A. Münchow, A. C. A. Ferreira, R. M. M. Machado, T. S. Ramos, S. A. Rodrigues-Junior, et C. H. Zanchi, « Effect of acidic solutions on the surface degradation of a micro-hybrid composite resin », *Braz Dent J*, vol. 25, n° 4, p. 321-326, 2014, doi: 10.1590/0103-6440201300058.
- [262] I. J. R. Lucsaszky et N. D. Ruse, « Fracture Toughness, Flexural Strength, and Flexural Modulus of New CAD/CAM Resin Composite Blocks », *J Prosthodont*, vol. 29, n° 1, p. 34-41, janv. 2020, doi: 10.1111/jopr.13123.
- [263] K. Yoshida, N. Morimoto, Y. Tsuo, et M. Atsuta, « Flexural fatigue behavior of machinable and light-activated hybrid composites for esthetic restorations », *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, vol. 70, n° 2, p. 218-222, août 2004, doi: 10.1002/jbm.b.30035.
- [264] N. D. Ruse et M. J. Sadoun, « Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications », *J Dent Res*, vol. 93, n° 12, p. 1232-1234, déc. 2014, doi: 10.1177/0022034514553976.
- [265] R. Hampe, B. Theelke, N. Lümke, M. Eichberger, et B. Stawarczyk, « Fracture Toughness Analysis of Ceramic and Resin Composite CAD/CAM Material », *Oper Dent*, vol. 44, n° 4, p. E190-E201, 2019, doi: 10.2341/18-161-L.
- [266] P. Kwiatkowski, J. Jurczak, J. Pietrasik, W. Jakubowski, L. Mueller, et K. Matyjaszewski, « High Molecular Weight Polymethacrylates by AGET ATRP under High Pressure », *Macromolecules*, vol. 41, n° 4, p. 1067-1069, févr. 2008, doi: 10.1021/ma702770u.
- [267] C. Murli et Y. Song, « Pressure-Induced Polymerization of Acrylic Acid: A Raman Spectroscopic Study », *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, n° 30, p. 9744-9750, août 2010, doi: 10.1021/jp1034757.
- [268] J. L. Ferracane, « Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization », *Dent Mater*, vol. 21, n° 1, p. 36-42, janv. 2005, doi: 10.1016/j.dental.2004.10.004.
- [269] VITA, « VITA ENAMIC® - Redéfinit la notion de résistance mécanique. » Consulté le: 23 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.vita-zahnfabrik.com/pdb\\_cc0c01\\_fr.html](https://www.vita-zahnfabrik.com/pdb_cc0c01_fr.html)
- [270] R. Argyrou, G. A. Thompson, S.-H. Cho, et D. W. Berzins, « Edge chipping resistance and flexural strength of polymer infiltrated ceramic network and resin nanoceramic restorative materials », *J Prosthet Dent*, vol. 116, n° 3, p. 397-403, sept. 2016, doi: 10.1016/j.prosdent.2016.02.014.
- [271] A. Albero, A. Pascual, I. Camps, et M. Grau-Benitez, « Comparative characterization of a novel cad-cam polymer-infiltrated-ceramic-network », *J Clin Exp Dent*, vol. 7, n° 4, p. e495-500, oct. 2015, doi: 10.4317/jced.52521.
- [272] M. Petrini, M. Ferrante, et B. Su, « Fabrication and characterization of biomimetic ceramic/polymer composite materials for dental restoration », *Dent Mater*, vol. 29, n° 4, p. 375-381, avr. 2013, doi: 10.1016/j.dental.2012.12.004.
- [273] P. de Kok, C. J. Kleverlaan, N. de Jager, R. Kuijs, et A. J. Feilzer, « Mechanical performance of implant-supported posterior crowns », *J Prosthet Dent*, vol. 114, n° 1, p. 59-66, juill. 2015, doi: 10.1016/j.prosdent.2014.10.015.
- [274] E. Homaei, K. Farhangdoost, E. H. N. Pow, J. P. Matinlinna, M. Akbari, et J. K.-H. Tsoi, « Fatigue resistance of monolithic CAD/CAM ceramic crowns on human premolars »,

- Ceramics International*, vol. 42, n° 14, p. 15709-15717, nov. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.029.
- [275] M. V. Swain, A. Coldea, A. Bilkhair, et P. C. Guess, « Interpenetrating network ceramic-resin composite dental restorative materials », *Dent Mater*, vol. 32, n° 1, p. 34-42, janv. 2016, doi: 10.1016/j.dental.2015.09.009.
- [276] R. Badawy, O. El-Mowafy, et L. E. Tam, « Fracture toughness of chairside CAD/CAM materials - Alternative loading approach for compact tension test », *Dent Mater*, vol. 32, n° 7, p. 847-852, juill. 2016, doi: 10.1016/j.dental.2016.03.003.
- [277] G. García-Engra *et al.*, « Fracture Resistance of New Metal-Free Materials Used for CAD-CAM Fabrication of Partial Posterior Restorations », *Medicina (Kaunas)*, vol. 56, n° 3, p. 132, mars 2020, doi: 10.3390/medicina56030132.
- [278] G. J. Pearson, « Long term water sorption and solubility of composite filling materials », *J Dent*, vol. 7, n° 1, p. 64-68, mars 1979, doi: 10.1016/0300-5712(79)90041-1.
- [279] P. L. Fan et J. M. Powers, « Wear of aged dental composites », *Wear*, vol. 68, n° 2, p. 241-248, mai 1981, doi: 10.1016/0043-1648(81)90092-2.
- [280] M. S. Tillman, B. S. Hayes, et J. C. Seferis, « Examination of interphase thermal property variance in glass fiber composites », *Thermochimica Acta*, vol. 392-393, p. 299-302, sept. 2002, doi: 10.1016/S0040-6031(02)00113-2.
- [281] S. Kalachandra, « Influence of fillers on the water sorption of composites », *Dent Mater*, vol. 5, n° 4, p. 283-288, juill. 1989, doi: 10.1016/0109-5641(89)90077-8.
- [282] Y. Wei, N. Silikas, Z. Zhang, et D. C. Watts, « Diffusion and concurrent solubility of self-adhering and new resin-matrix composites during water sorption/desorption cycles », *Dent Mater*, vol. 27, n° 2, p. 197-205, févr. 2011, doi: 10.1016/j.dental.2010.10.014.
- [283] S. Jager, R. Balthazard, A. Dahoun, et E. Mortier, « Filler Content, Surface Microhardness, and Rheological Properties of Various Flowable Resin Composites », *Oper Dent*, vol. 41, n° 6, p. 655-665, 2016, doi: 10.2341/16-031-L.
- [284] A.-L. Durier, « Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères », These de doctorat, Paris, ENSAM, 2008. Consulté le: 13 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2008ENAM0003>





## Benjamin POMES

### Etude du vieillissement hydrique de l'uréthane diméthacrylate polymérisé à haute température et haute pression

#### Résumé

La pérennité des biomatériaux est au cœur des préoccupations des médecins et des patients. L'étude de leur dégradation in vitro pourrait permettre d'appréhender leur comportement clinique à long terme. Ce travail se concentre sur le vieillissement en milieu humide de polymères d'uréthane diméthacrylate (UDMA) polymérisés à haute température et sous haute pression (HT/HP) utilisés dans des blocs de matériaux composites usinables à usage dentaire et présente pour objectif d'étudier : le rôle de la pression de polymérisation HT/HP, les interactions entre l'eau et le polymère d'UDMA HT/HP, et l'influence de l'eau sur les propriétés de l'UDMA HT/HP. Il a été montré que :

- La méthode de polymérisation HT/HP est un procédé pertinent, permettant d'améliorer les propriétés initiales de l'UDMA avec notamment une augmentation de la température de transition vitreuse.
- Les interactions eau-UDMA semblent régies par la nature chimique de l'UDMA. La diffusion semble obéir à la loi de Fick et abouti à une quantité maximale d'eau absorbée d'environ 3,5 % à 37 °C.
- La pression de polymérisation n'a pas semblé influencer la solubilité ni la diffusion de l'eau.
- La polymérisation sous HT/HP n'empêche pas la diffusion de l'eau au sein de la matrice d'UDMA ni l'altération de ses propriétés mécaniques. Néanmoins, elle permet d'améliorer significativement les propriétés initiales du polymère, accroissant ainsi l'écart entre les propriétés initiales du biomatériau et les propriétés limites d'utilisation.

Mots-clefs : UDMA, vieillissement hydrique, polymères, composites dentaires, blocs CFAO

#### Résumé en anglais

The durability of biomaterials concerns of doctors and patients. The study of their degradation in vitro could make it possible to understand their long-term clinical behavior. This work focuses on the wet aging of urethane dimethacrylate (UDMA) polymers polymerized at high temperature and under high pressure (HT/HP) used in blocks of machinable composite materials for dental use and has the objective of studying: the role of HT/HP polymerization pressure, the interactions between water and the UDMA HT/HP polymer, and the influence of water on the properties of UDMA HT/HP. It has been shown that: - The HT/HP polymerization method is a relevant process, making it possible to improve the initial properties of UDMA with in particular an increase in the glass transition temperature.

- Water-UDMA interactions seem depend on the chemical nature of UDMA. Diffusion appears to obey Fick's law and results in a maximum amount of water absorption of about 3.5% at 37 °C.
- The polymerization pressure did not seem to influence the solubility or the diffusion of water.
- Polymerization under HT/HP does not prevent the diffusion of water within the UDMA matrix nor the alteration of its mechanical properties. Nevertheless, it makes it possible to significantly improve the initial properties of the polymer, thus increasing the gap between the initial properties of the biomaterial and the limiting properties of use.

Keywords : UDMA, water ageing, polymers, dental composites, CAD-CAM blocs