



HAL
open science

Composites dentaires

Frédéric Chaput, Anne-Charlotte Faure

► **To cite this version:**

Frédéric Chaput, Anne-Charlotte Faure. Composites dentaires. Techniques de l'Ingénieur, 2019, pp.MED7500 v1. 10.51257/a-v2-med7500 . hal-02362465

HAL Id: hal-02362465

<https://hal.science/hal-02362465>

Submitted on 15 Nov 2019

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

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

Composites dentaires

Dental composites

par **Frédéric CHAPUT**

Docteur en science des matériaux céramiques, Directeur de Recherche au CNRS
Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure de Lyon, France

Anne-Charlotte FAURE

Docteur en chimie inorganique
Responsable Recherche et développement
ITEN, Dardilly, France

Résumé Les composites dentaires sont des biomatériaux organo-minéraux d'obturation utilisés pour la restauration de dents endommagées. Ils sont, entre autres, destinés à remplacer les amalgames, tout en préservant les tissus sains auxquels ils sont liés via un adhésif. Ce domaine se situe au croisement de nombreuses disciplines : chimie du solide, chimie organique, chimie des matériaux, chimie des colloïdes, chimie douce, mécanique des solides, optique, rhéologie, physique des milieux granulaires et biologie. Cet article décrit l'évolution des composites dentaires depuis leurs origines, en mettant l'accent sur leurs structures, leurs préparations, leurs propriétés et leurs indications cliniques.

Abstract Dental composites are organo-mineral filling biomaterials used for the restoration of damaged teeth. They are, among other things, intended to replace amalgam, while preserving the healthy tissues to which they are bound via an adhesive. This field is at the crossroads of many disciplines: solid-state chemistry, organic chemistry, materials chemistry, colloid chemistry, soft chemistry, solid mechanics, optics, rheology, physics of granular media and biology. This contribution describes the evolution of dental composites from their origins, with emphasis on their structures, preparations, properties and clinical indications.

Mots-clés : dentisterie restauratrice ; composite ; polymères ; (nano)particules.

Keywords : restorative dentistry ; composite ; polymers ; (nano)particles.

Table des matières

<i>Historique des matériaux pour la restauration dentaire</i>	3
1 Définitions et sièges des restaurations	4
2 Classifications	7
2.1 Classification en fonction de la viscosité	7
2.1.1 Les composites de viscosité moyenne :	7
2.1.2 Les composites fluides	7
2.1.3 Les composites compactables ou condensables	8
2.2 Classification en fonction du mode de polymérisation de la matrice résineuse	8
2.2.1 Les composites à matrice chémopolymérisable	8
2.2.2 Les composites à matrice photopolymérisable	9
2.2.3 Les composites à matrice duale	10
2.3 Classification en fonction de l'indication clinique	10
3 Compositions des composites dentaires	11
3.1 La résine	11
3.1.1 Polymérisation des méthacrylates	12
3.1.2 Cahier des charges des monomères	13
3.1.3 Monomères couramment utilisés	13
3.1.4 Nouveaux monomères commercialisés / envisagés	15
3.1.5 Les monomères pour OrmoCer / nouvelle approche	16
3.2 Les charges	17
3.3 Les amorceurs et les inhibiteurs de polymérisation	25
3.4 Les additifs pour la gestion de l'esthétisme	27
4 Propriétés des composites dentaires	29
4.1 Propriétés physiques	29
4.2 Propriétés mécaniques	30
4.3 Propriétés optiques	31
4.4 Données chiffrées sur les composites actuels	32
5 Exemples de restaurations	33
5.1 Restauration de dent antérieure	33
5.2 Restauration de dent postérieure	34
Conclusion	35
Glossaire	35

En plus des contraintes liées à la mastication, nos dents sont soumises jour après jour à de multiples sollicitations qui peuvent causer des dommages irréversibles. Des chocs ou des contraintes mécaniques inappropriées peuvent entraîner, à plus ou moins long terme, la fracture d'une dent. Une alimentation riche en sucre, une hygiène bucco-dentaire défaillante, certaines addictions peuvent conduire à l'apparition de caries dont les conséquences sur la santé sont multiples. La carie est la troisième pathologie la plus répandue au monde. 92 % des Français ont déjà souffert d'une carie, et huit sur dix à plusieurs reprises ! L'ensemble de ces désagréments nécessite des soins plus ou moins compliqués à mettre en œuvre, en fonction de l'ampleur des dégâts sur la dent et de leur position sur celle-ci. Jadis les praticiens ne disposaient que d'amalgames ou de matériaux de restauration mal maîtrisés ou chers. L'inesthétisme des réparations résultantes, associé au nécessaire sacrifice de tissus

sains ont conduit les chercheurs à développer, depuis le milieu des années 50, une solution alternative et performante : les composites dentaires. Ces biomatériaux ont été mis au point conjointement avec le traitement chimique des dents d'une part et des adhésifs dentaires d'autre part. Il est alors devenu possible de rendre la restauration adhérente, l'économie tissulaire dans ce domaine était née.

Après un bref historique du domaine de la restauration dentaire et quelques définitions, l'article s'oriente vers les différentes classifications des composites dentaires. Il vise ensuite à décrire en détail aux lecteurs (patients potentiels), aux praticiens ou aux acteurs du développement de matériaux, la composition et les propriétés des composites dentaires. L'article s'attache également à montrer la pluridisciplinarité de ce sujet qui a conduit à l'optimisation des composites dentaires actuels et à la révolution que ces matériaux représentent en dentisterie restauratrice.

Nota : le lecteur trouvera en fin d'article un glossaire des termes abordés au long de l'article.

Historique des matériaux pour la restauration dentaire

La mise au point de solutions viables dans le domaine de la restauration dentaire a principalement été guidée par la facilité de mise en œuvre, la disponibilité et les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés. Les amalgames argent-mercure, encore utilisés de nos jours, présentent des inconvénients significatifs pour les patients, notamment leur toxicité, leur inesthétisme et leur non-adhérence aux tissus dentaires. Par ailleurs la pose de ce matériau d'obturation nécessite le sacrifice de tissus sains afin d'obtenir une géométrie cavitaire optimale. Les premières alternatives esthétiques aux amalgames furent à base de ciments silicatés ; cependant ces derniers souffraient de plusieurs défauts notamment leur mise en œuvre délicate, leurs médiocres propriétés mécaniques (pas toutes), leur solubilité buccale et leur mauvaise adhésion ; ils furent rapidement abandonnés. A partir de 1930 l'utilisation de résines notamment acryliques et/ou méthacryliques fut envisagée. Ces résines furent testées avec un succès mitigé pour arriver aux conclusions suivantes : contraction de polymérisation importante (>6% en volume), dilatation thermique importante en comparaison de la dent, propriétés mécaniques mauvaises, absence d'adhésion aux tissus dentaires et reprises carieuses. Malgré leurs défauts ces résines à base organique présentaient des qualités recherchées : facilité de mise en œuvre, insolubilité en bouche et élasticité. L'idée vint alors, dans le milieu du XX^{ème} siècle, d'associer au sein d'un même matériau les atouts de composés minéraux (propriétés mécaniques et optiques, stabilité physico-chimique notamment) à ceux des résines organiques (simplicité de mise en œuvre) [1]. Ainsi furent lancées de nombreuses recherches sur les résines composites constituées de plusieurs éléments de nature différente et dont les propriétés physico-chimiques sont très supérieures à celles de leurs composants pris isolément. Dans ces recherches, l'optimisation de monomères dédiés aux applications dentaires (Synthèse du Bis-GMA par exemple par Bowen) joua un rôle prépondérant [2]. Par ailleurs l'avènement de la dentisterie adhésive (mordançages et adhésifs), associée à ces recherches a ouvert la voie à l'économie tissulaire [3] : le praticien s'adapte à la cavité et n'adapte plus la cavité au matériau. La convergence de l'ensemble de ces points clefs a donné naissance à une multitude de composites dentaires performants et à un large panel de restaurations possibles. Soulignons enfin que l'émail et la dentine qui sont les supports de ces composites synthétiques, sont eux-mêmes des matériaux composites constitués de cristaux d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 70-96% en poids) associés à une partie organique (Collagène, protéines, phospholipides). La figure 1 montre l'évolution au cours du temps des matériaux pour la restauration dentaire directe en insistant sur l'évolution des composites dentaires et des problématiques associées.

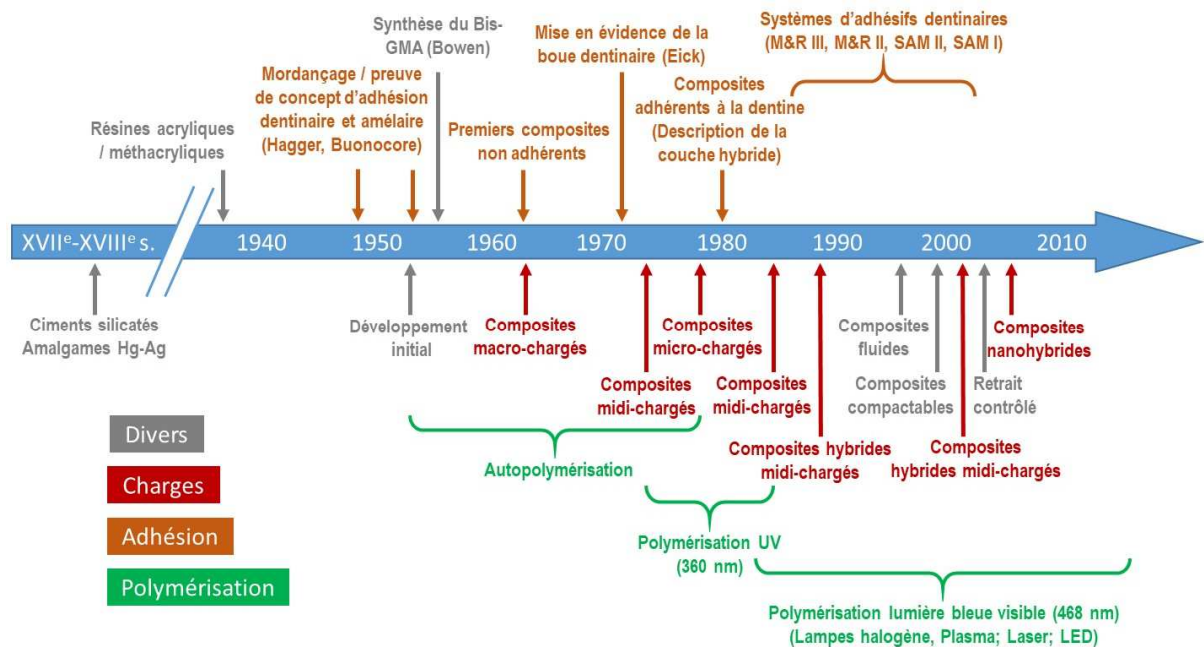


Figure 1 - Evolution au cours du temps des matériaux pour la restauration dentaire directe (Adaptée de [4]).

1 Définitions et sièges des restaurations

Un composite dentaire est un biomatériau d'obturation organo-minéral constitué d'une matrice résineuse dans laquelle sont dispersées des charges principalement minérales. La liaison de ces dernières avec la matrice est assurée par un agent de couplage. Les composites sont fixés aux tissus dentaires via un adhésif (Figure 2).

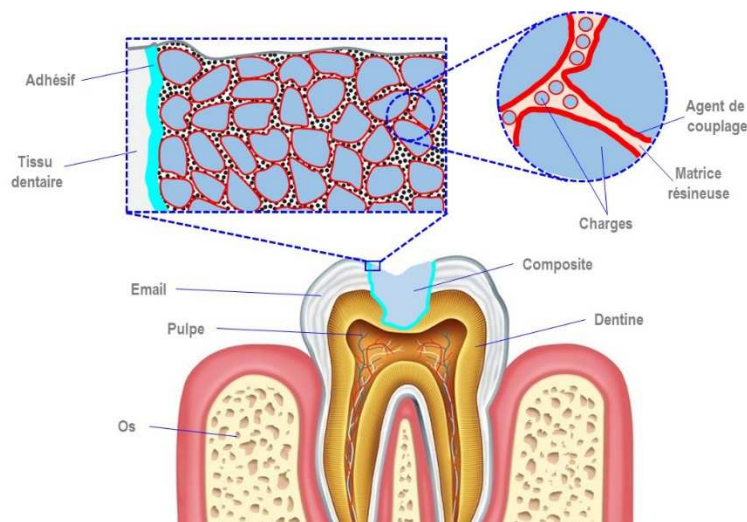


Figure 2 - Les différentes composantes du composite dentaire et de l'interface avec les tissus dentaires.

Avant d'acquérir l'ensemble de leurs propriétés, les composites dentaires modernes se présentent sous la forme d'une pâte de consistance variable suivant le type de restauration envisagé. En effet de la nature de la lésion (cariéuse principalement) va dépendre le choix du matériau de restauration parmi les différentes catégories disponibles. Une classification des lésions carieuses, strictement topographique, a été proposée par G.V. Black en 1908 [5]. C'est la méthode standard utilisée pour identifier les lésions carieuses en fonction de leur emplacement sur la surface de la dent (Figure 3). Sont ainsi définies les six classes de cavités suivantes :

- Classe I : cavités de caries siégeant dans les dépressions anatomiques des dents (puits et sillons),
- Classe II : cavités de caries proximales des molaires et prémolaires,
- Classe III : cavités de caries proximales des incisives et canines sans atteinte des bords incisifs,
- Classe IV : cavités de caries proximales des incisives et canines avec atteinte des bords incisifs,
- Classe V : cavités de caries des collets dentaires,
- Classe VI : cavités de caries des bords incisifs et des pointes cuspidiennes.







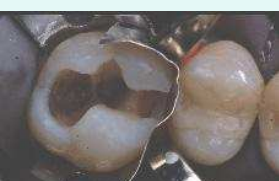



Figure 3 - Classification des lésions carieuses, proposée par G.V. Black (provenance des illustrations [6]).

Cependant cette classification ne tient pas compte de la taille des lésions et de leur progression au sein de la dent. Ceci est probablement lié au fait que l'acte du dentiste consistait jadis d'une part à éliminer les tissus atteints et d'autre part à transformer la cavité de carie en cavité d'obturation (modèle très invasif). Cette dernière aux formes imposées est centrée sur la résistance de l'obturation plutôt que sur celle de la dent. Cette stratégie conduit inexorablement à des sacrifices tissulaires inutiles. L'or et les amalgames étaient à l'époque les seuls matériaux d'obturation qui rappelons-le, n'ont aucune propriété d'adhésion aux tissus dentaires.

Avec l'évolution de la dentisterie aussi bien en termes de matériaux qu'en termes de soins, les pratiques se sont fortement transformées à partir des années 70. Le leitmotiv est désormais la préservation des structures dentaires et le recours à la pose d'un composite est le fruit d'un diagnostic poussé décrit, par exemple, dans le guide de décision thérapeutique du concept SiSta (pour Site/Stade) [7]. Ce dernier fondé sur la proposition de Mount et Hume a vu le jour en 2006. La classification qui en découle, repose sur les principes d'économie tissulaire, d'adhésion et de bio-intégration. Elle définit les lésions carieuses par site et par stade d'évolution. Elle comprend un stade initial (stade 0) pour les lésions qui ne nécessitent pas de traitement invasif (application de fluor). Le tableau 1 montre les zones concernées et le degré d'avancement des lésions carieuses.

Tableau 1 : Illustration du concept SiSta (provenance des illustrations [8]).

Stades ↓		Sites de cario-susceptibilité		
				
		Site 1 : Occlusal	Site 2 : Proximal	Site 3 : Cervical
0	 Absence de cavité	Ce stade initial de déminéralisation, appelé tâche blanche ou « white spot », désigne une atteinte réversible amélaire, sans cavité visible. Elle consiste en une porosité de surface de l'émail. Ces lésions se trouvent généralement au collet des dents, sur les faces proximales et sur les surfaces lisses.		
1	 Cavité minimale	Microcavitations en surface pouvant atteindre le tiers externe de la dentine. Destruction de l'émail, absence de douleur.		
2	 Cavité moyenne	Cavité de taille moyenne pouvant atteindre le tiers médian de la dentine sans affaiblissement des cuspidés. La dentine qui est moins dure que l'émail est agressée. La lésion va pouvoir progresser profondément au sein de la dent. Chaud, froid, sucré et acidité sont à l'origine de douleurs.		
3	 Cavité élargie	Cavité de taille importante pouvant atteindre le tiers profond de la dentine et fragiliser les cuspidés. L'invasion bactérienne progresse jusqu'à l'attaque de la pulpe. La rage de dent qui peut en découler provoquera de violentes douleurs spontanées.		
4	 Cavité extensive	Cavité pouvant atteindre la zone parapulpaire ; une partie des cuspidés est détruite. La prolifération bactérienne peut progresser vers les tissus proches de la dent concernée (ligament, os, gencive) et provoquer un abcès dentaire avec de graves conséquences.		

Pour des cavités volumineuses les composites dentaires ne seront pas utilisés en restaurations directes. Lorsqu'une carie détruit la totalité d'un point de contact, la totalité d'une paroi, ou a fragilisé l'une des cuspidés d'une dent, la partie endommagée doit être reconstituée à l'aide d'une pièce prothétique en résine composite (à matrice thermopolymérisable) ou en céramique (inlay/onlay Figure 4). Dans cette technique de restauration indirecte la dent est gardée vivante, on évite la dévitalisation et la

couronne prothétique. Cette approche ne sera pas détaillée dans la suite de l'article : seule sera abordée la technique de restauration directe qui ne comporte que des procédures intrabuccales réalisées en une seule séance.



Figure 4 - Illustration de la notion d'inlay/onlay et exemples de réalisations en composite (provenance des illustrations [9] [10]).

2 Classifications

Actuellement, de par le monde, une quarantaine de fabricants environ, proposent à leurs clients pas moins de 200 composites dentaires [11]. Dans ces derniers la matrice résineuse est incontestablement le maillon faible des matériaux finaux. Elle assure cependant un rôle majeur de cohésion de l'ensemble des charges rendant sa présence indispensable. Sa proportion dans les composites est minimisée au profit des charges de sorte, d'une part, à réduire le coefficient d'expansion thermique, la contraction de polymérisation et l'absorption hydrique et d'autre part, à optimiser la viscosité du composite et les propriétés mécaniques respectivement avant et après polymérisation de la résine.

On se rend ainsi compte de l'important rôle joué par les charges dont la concentration volumique peut varier entre 25 et 70%. Elles présentent, par ailleurs, une diversité de tailles, de compositions, de formes, de combinaisons d'assemblages, qui finalement conduisent à classer essentiellement les composites dentaires sur la base de leurs renforts, ce qui sera abordé dans la partie consacrée aux charges. D'autres critères de classifications existent, détaillés ci-dessous.

2.1 Classification en fonction de la viscosité

La consistance d'un composite fait partie des critères de choix du praticien pour une restauration donnée. Durant une même intervention le praticien peut avoir recours à plusieurs composites présentant des consistances très différentes. Celle-ci est le fait d'un ajustement des compositions par les fabricants. Les composites actuellement disponibles sur le marché peuvent être classés en trois catégories :

2.1.1 Les composites de viscosité moyenne :

Ces composites (microhybrides) de maniement aisé sont dits « universels ». Leur viscosité convient à un grand nombre d'indications aussi bien antérieures que postérieures. Par ailleurs leur opacité est ajustée, par les fabricants, en fonction de l'indication clinique visée et/ou de la complexité des teintes à reproduire (émail, dentine et opacité intermédiaire). Le taux de charges de ces composites est de l'ordre de 78% en poids ; 60% en volume.

2.1.2 Les composites fluides

Ces composites pour la plupart hybrides sont préconisés pour des indications cliniques spécifiques (microcavités occlusales, cavités slot, cavités cervicales ou substitut dentinaire, par exemple). En raison de leur fluidité, ils montrent un étalement facile, associé à une bonne adaptation aux parois cavitaires. Ces composites sont

intéressants pour des films minces. Ils sont privilégiés dans le cas de recouvrement de fond de cavité avant adjonction d'un composite plus visqueux. Par ailleurs il faut tenir compte du fait qu'ils présentent un retrait de polymérisation important (jusqu'à 5% en volume) et des propriétés mécaniques amoindries (en comparaison des composites universels) en raison de leur faible taux de charges (entre 50 et 70% en poids et moins de 50% en volume).

2.1.3 Les composites compactables ou condensables

Ces composites ont été développés dans les années 1990 pour des restaurations postérieures afin de se substituer aux amalgames en essayant de conserver leurs conditions d'utilisation (facilité, vitesse de manipulation). En raison d'un taux d'échecs important lors de leur utilisation clinique, ce type de composite a été progressivement abandonné.

2.2 Classification en fonction du mode de polymérisation de la matrice résineuse

Les polymérisations s'effectuent pour la plupart des monomères par voie radicalaire dont la première étape dite d'amorçage, consiste en la réaction d'un radical primaire avec la première molécule de monomère. Les radicaux primaires sont généralement obtenus par décomposition homolytique d'un amorceur. Les étapes de propagation (additions successives de molécules monomères sur le centre actif) et de terminaison (disparition ou transfert sur une autre molécule du milieu, du centre actif) mettent fin par la suite à la polymérisation. Dans le domaine dentaire on rencontre deux modes d'amorçage qui permettent de différencier les composites :

- L'amorçage chimique après décomposition thermique ou redox d'un amorceur
- L'amorçage photochimique après décomposition photochimique d'un amorceur

On distingue ainsi 2+1 classes de composites.

2.2.1 Les composites à matrice chémo-polymérisable

Dans ces composites la génération des radicaux primaires est initiée chimiquement, généralement, à partir d'amorceur de type peroxydes (le peroxyde de benzoyle par exemple). Cependant pour ces composés la production de radicaux n'est optimale que dans un certain intervalle de température incompatible avec le domaine dentaire ($T=85^{\circ}\text{C}$ pour le peroxyde de benzoyle). Pour accélérer la décomposition des peroxydes et permettre ainsi leur mise en œuvre dans une gamme de température plus favorable, on utilise la décomposition induite par des réducteurs. Ces derniers, considérés comme des co-amorceurs constituent avec les peroxydes, des systèmes redox qui doivent impérativement fonctionner en milieu non aqueux. Les systèmes composés de peroxydes (peroxyde de benzoyle, peroxyde de cumyle, hydroperoxyde de ter-butyle) et d'amines tertiaires (N,N-Diméthyl-p-toluidine, l'acide 4-(Diméthylamino)phényl acétique) sont les plus courants. La figure 5 montre le schéma de la réaction d'amorçage redox par le peroxyde de benzoyle et la N,N-Diméthyl-p-toluidine. La réaction d'oxydo-réduction s'opère grâce à la chaleur du milieu.

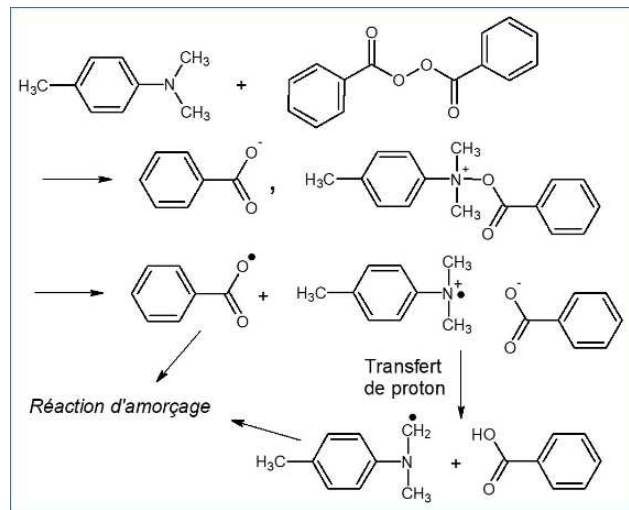


Figure 5 - Décomposition du peroxyde de benzoyle en présence de N,N-Diméthyl-p-toluidine [12].

Les composites à matrice chétopolymérisable se présentent sous forme de deux composants (deux pâtes ou une poudre et un liquide) l'un contenant l'amorceur, l'autre contenant le co-amorceur. Le praticien procède à leur mélange au moment de son intervention. Le malaxage au cours de cette étape entraîne l'inclusion de bulles d'air, qui nuisent à la fois à l'esthétique et à la résistance du matériau (l'oxygène étant inhibiteur de polymérisation). Après mélange le temps d'utilisation du composite est limité.

2.2.2 Les composites à matrice photopolymérisable

Dans ces composites la génération des radicaux primaires est initiée photochimiquement. L'amorçage photochimique résultant de la seule activation des monomères par les photons, est difficile à réaliser. C'est la raison pour laquelle on trouve dans ces composites mono-composants un photo-amorceur (généralement la camphorquinone, $\lambda_{\max}=466,5\text{nm}$). Cependant la camphorquinone, seule, ne peut photoinitier la polymérisation de façon efficace. Ainsi pour une production efficace des radicaux le photo-amorceur est utilisé en association avec un co-amorceur souvent une amine tertiaire comme le 2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate. Les radicaux amorceurs (un radical cétyle et un second radical) sont alors produits par transfert d'hydrogène entre l'espèce excitée et un donneur comme le montre la figure 6 dans le cas de la camphorquinone en présence d'une amine tertiaire. Parmi les donneurs les plus réactifs figurent, en effet, les amines aliphatiques tertiaires (hydrogène en α de l'azote).

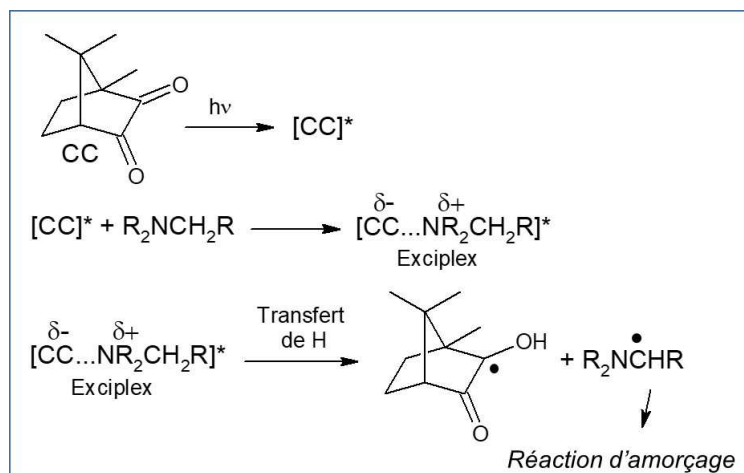


Figure 6 - Formation de radicaux libres assistée par un donneur d'hydrogène dans

le système camphorquinone-amine tertiaire [12] [13].

Les composites à matrice photopolymérisable se présentent sous forme d'une pâte directement utilisable. L'absence de malaxage évite l'incorporation de bulles au sein de la pâte. Le praticien dispose par ailleurs d'une entière liberté sur le temps de prise. Il peut multiplier les apports et modeler le matériau à sa guise avant irradiation. Cette dernière s'effectue de nos jours avec des lampes à photopolymériser à LED (Figure 7).



Figure 7 - Etape de photopolymérisation pendant la mise en œuvre d'un composite dentaire [14].

2.2.3 Les composites à matrice duale

Dans ces composites la génération des radicaux primaires est initiée photochimiquement et chimiquement.

Notons finalement que des composites à matrice thermopolymérisable ont également été développés pour la préparation des charges prépolymérisées ou des pièces prothétiques (inlay/onlay). Les radicaux primaires sont initiés lors de la décomposition thermique (entre 50 et 150°C pour les peroxydes) de l'amorceur (Figure 8).

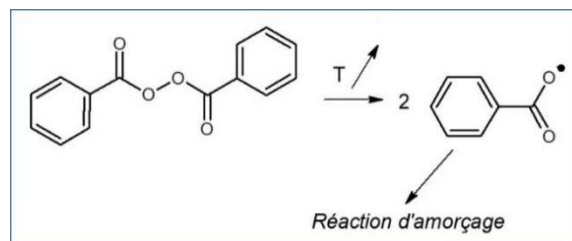







Figure 8 - Mécanisme de décomposition thermique du peroxyde de benzoyle [12].

2.3 Classification en fonction de l'indication clinique

Pour un professionnel médical, un classement par indications cliniques peut être mieux approprié. Chaque étape des restaurations envisagées devra suivre un protocole précis, en particulier l'association du bon système adhésif avec le ou les bons composites. Le tableau 2 récapitule cette classification.

Tableau 2 : Utilisation des différents types de composites en fonction de l'indication clinique – exemples associés (provenance des illustrations [15]).			
Indication clinique	Type de composite	Mise en œuvre	Exemple

Scellement de Sillon	<ul style="list-style-type: none"> - Composite fluide nano-hybride - Blanc opaque - Pouvant contenir du fluor 	<ul style="list-style-type: none"> - Nettoyage de la dent - Mordançage de l'émail - Rinçage / séchage - Application du composite de scellement (« sealant » en anglais) - Photopolymérisation (1 couche) - Polissage éventuel 	
Obturation secteur antérieur	<ul style="list-style-type: none"> - Composites universels nano-hybrides - Modelables - Opaque (dentine) - Translucide (émail) 	<ul style="list-style-type: none"> - Mordançage - Application de l'adhésif - Application des composites, la stratification s'effectue de la face palatine vers la face vestibulaire - Photopolymérisation de chaque incrément - Finition + polissage 	
Obturation secteur postérieur (petite cavité)	<ul style="list-style-type: none"> - Composites fluides nano-hybrides - Opaque (dentine) - Translucide (émail) 	<ul style="list-style-type: none"> - Mordançage - Application de l'adhésif - Application du composite (une couche ou deux) - Photopolymérisation - Finition + polissage 	
Obturation secteur postérieur (cavité volumineuse)	<ul style="list-style-type: none"> - association composites «Bulk Fill*» fluide nano-hybride et «Bulk Fill» modelable. ou - association composites «Bulk Fill» fluide nano-hybride et composite universel nano-hybride modelable. - Opaque (dentine) - Translucide (émail) 	<ul style="list-style-type: none"> - Mordançage - Application de l'adhésif - Application du composite «Bulk Fill» fluide nano-hybride - Photopolymérisation - Mise en place du composite « Bulk fill » modelable ou du composite universel nano-hybride modelable par incréments. - Photopolymérisation de chaque incrément. - Finition + polissage 	
Reconstitution de moignon	<ul style="list-style-type: none"> - Composite «Bulk Fill» fluide dual. ou - Composite «Bulk Fill» modelable. 	<ul style="list-style-type: none"> - Mise en place du tenon dentaire - Injection du composite «Bulk Fill» fluide dual dans une matrice autour du tenon ou - Mise en place du composite «Bulk Fill » modelable autour du tenon - Photopolymérisation - Sculpture du moignon 	

* Composite Bulk Fill : composites de placement en masse

3 Compositions des composites dentaires

3.1 La résine

En faible proportion comparée aux charges minérales, cette composante indispensable est à l'origine de la dégradation de certaines propriétés mécaniques du composite (résistance à l'usure par exemple). Elle est également à la source du retrait de polymérisation et des contraintes qu'il engendre. Dans les composites dentaires photopolymérisables, les plus couramment utilisés, la matrice résineuse est obtenue par polymérisation de monomères diméthacrylate. La présence de deux fonctions polymérisables portées par la même molécule permet de générer un réseau organique dont la densité de réticulation est élevée.

3.1.1 Polymérisation des méthacrylates

Les méthacrylates polymérisent suivant une réaction de polymérisation en chaîne (« chain polymerisation » en anglais) par voie radicalaire. Le mécanisme se déroule en trois étapes : amorçage, propagation, terminaison [J5830 V2].

De la nature du monomère dépendront différents facteurs. Plus la masse molaire du monomère est faible et moins sa structure est rigide, plus son taux de conversion final sera élevé [16]. La conversion de monomères libres en macromolécules puis en un polymère engendre une diminution de volume du milieu réactionnel appelée retrait de polymérisation. Pour une même valence, plus la masse molaire du monomère est élevée et/ou plus la molécule est encombrée, moins le retrait sera important. Au contraire, plus le taux de conversion est élevé, plus le retrait sera important [16]. Etant donné que le composite dentaire est, au moins en partie, lié à son environnement à travers l'adhésif dentaire, le retrait de polymérisation entraîne l'apparition de contraintes. Ces deux phénomènes dont les conséquences sont détaillées sur la figure 9, font partie des principales sources d'échec des restaurations [17].

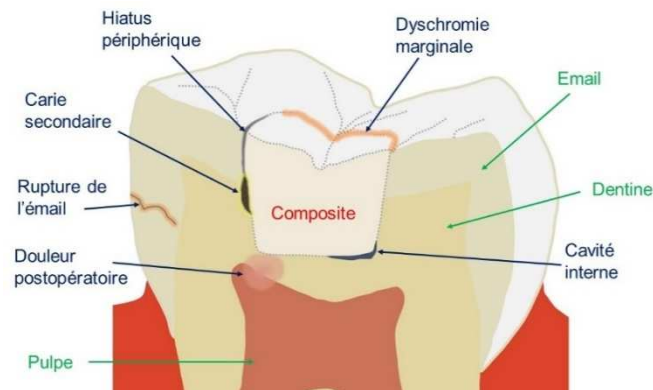


Figure 9 - Dommages engendrés par le retrait de polymérisation et les contraintes de contraction.

L'apparition et l'intensité de ces contraintes sont liées à l'évolution des propriétés du matériau en formation au cours du processus de polymérisation. Ce processus peut être découpé en trois phases [17] [18]. Au cours de la phase pré-gel, les molécules et macromolécules sont mobiles dans un milieu liquide dont la viscosité dépend initialement du mélange de monomères. Le réseau continue de s'étendre jusqu'à former un macrogel qui couvre toute l'étendue du composite déposé. Le point de gel est alors atteint (à taux de conversion égal à 5% pour les méthacrylates). Le réseau tridimensionnel formé n'est pas encore rigide, il présente un comportement caoutchoutique. A partir de ce point, le retrait volumique induit des contraintes de contraction. Lorsque le taux de conversion continue de croître jusqu'à une valeur proche de son maximum le réseau devient complètement rigide. Cette phase est appelée vitrification. Les réarrangements du réseau ne sont quasiment plus possibles. Le retrait volumique généré dans cet état du matériau se traduit par une très forte augmentation des contraintes de contraction. Ainsi, plus le point de gel apparaîtra pour des taux de conversion élevés et plus le matériau formé sera flexible (faible module d'Young), plus les contraintes de contraction seront faibles.

L'obtention d'un réseau rigide tridimensionnel dense limite rapidement la mobilité des espèces et empêche la conversion des monomères dans leur intégralité. Ainsi, le taux de conversion maximal, atteint pour les formulations à base de diméthacrylates, utilisées en restauration directe, est de 75%. Les liaisons C=C n'ayant pas réagi (25%) se répartissent, d'une part dans les liaisons pendantes liées au réseau (90%) et d'autre part dans les monomères libres (10%).

3.1.2 Cahier des charges des monomères

Il doit répondre à plusieurs critères [19]

- Taux de conversion élevé (idéalement > 60%) et propriétés de réticulation importantes (valence ≥ 4) : amélioration des propriétés mécaniques et diminution des monomères libres.
- Retrait volumique le plus faible possible (idéalement < 7% pour les monomères structurants) ou expansion lors du processus de polymérisation : l'amélioration de cette propriété a été le principal moteur d'innovation sur les monomères.
- Propriétés mécaniques optimales et résistance à l'usure une fois polymérisé, plus particulièrement dans les conditions buccales.
- Température de transition vitreuse du polymère formé supérieure à 60°C : le composite ne doit pas présenter un caractère caoutchoutique dans les conditions d'utilisation.
- Faible absorption d'eau du polymère formé : nécessaire pour limiter le passage d'espèces moléculaires du composite à la salive et vice versa.
- Stabilité du polymère dans le temps vis-à-vis de la lumière environnante (absence ou limitation des dégradations, sources éventuelles de coloration additionnelle) : propriété indispensable dans le cas de restaurations antérieures où le caractère esthétique est primordial.
- Stabilité au cours du stockage en présence des charges inorganiques et des additifs : les monomères ne doivent ni se dégrader ni polymériser avant utilisation.
- Faible toxicité orale, pas d'effet mutagène ou cancérogène des monomères et du polymère correspondant.

La plupart des formulations commerciales sont préparées à partir d'un nombre restreint de monomères (deux à trois) dont les formules chimiques sont reportées dans la figure 10.

3.1.3 Monomères couramment utilisés

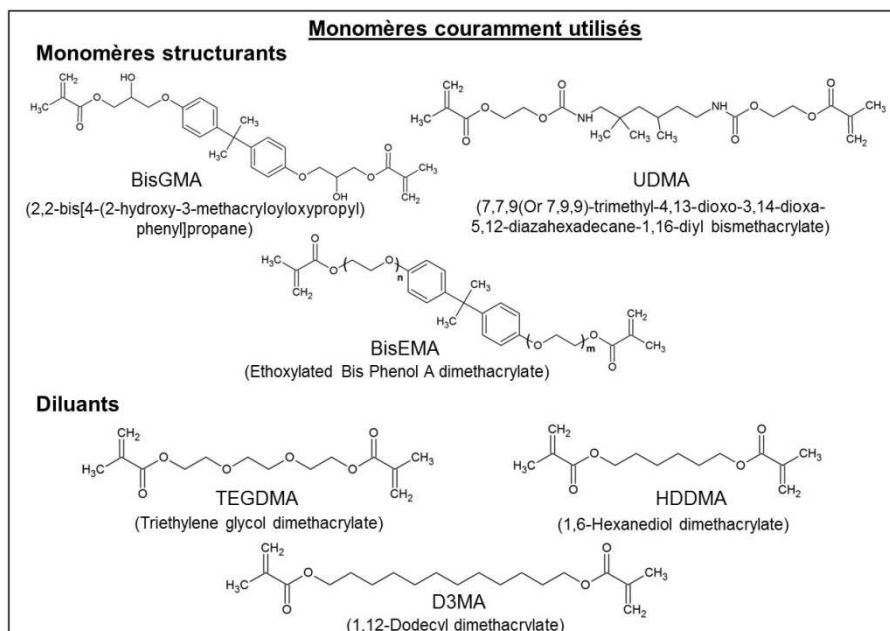


Figure 10 - Monomères couramment utilisés pour l'élaboration des matrices résineuses.

Les propriétés des monomères les plus courants sont répertoriées dans le tableau 3 [19] [20].

Tableau 3 : quelques propriétés physico-chimiques des monomères dentaires.

Monomère	Masse moléculaire (g/mol)	Taux de conversion (à température ambiante)	Retrait de polymérisation (en % volumique)	Viscosité (Pa.s)	Indice de réfraction
BisGMA	512	56-66	6,1-6,6	500-800	1,550
UDMA	470	78-82	5,6-6,7	5-10	1,485
BisEMA	452-540	82-86	6,0	0,75-1,00	1,535
TEGDMA	286	68-85	13-14,3	0,008-0,100	1,461
HDDMA	254	74-78	10,7	0,007	1,458
D3MA	338			0,012	1,459

Le monomère historique des composites dentaires, encore largement utilisé de nos jours est le BisGMA (Figure 10).

Présent dans la plupart des formulations commercialisées, son utilisation est actuellement soumise à débat pour des raisons de santé publique. En effet, il est soupçonné de libérer du bisphénol A (BPA), un perturbateur endocrinien, soit en tant que résidu de synthèse soit après dégradation du composite. L'élution de BPA à partir d'un composite dentaire à base de BisGMA reste cependant largement controversée dans la littérature. En effet, il est difficile de quantifier des taux qui seraient très faibles. De plus, les résultats obtenus dépendent du protocole de test mis en place notamment par rapport à la dégradation du BisGMA. A l'heure actuelle, le seul cas où on pourrait suspecter un fort taux de libération de BPA serait la présence simultanée de nombreuses et larges restaurations à base de composite [17].

Le BisGMA a été synthétisé puis breveté par Bowen en 1962 [2]. La masse molaire élevée ainsi que la rigidité de la molécule permettent de limiter le retrait de polymérisation [16]. Ce monomère présente en revanche une viscosité trop élevée en raison des liaisons hydrogène qui s'établissent entre les fonctions alcool. Cette viscosité ainsi que l'encombrement de la molécule réduit fortement sa mobilité et donc sa réactivité (taux de conversion entre 56 et 66%). Malgré le taux élevé de fonctions non converties les propriétés mécaniques du polymère obtenu sont acceptables pour un composite dentaire. Les liaisons hydrogène renforcent, par exemple, la structure du matériau [18].

Le monomère UDMA (Figure 10) a quant à lui été développé en 1974 par Foster et Walker [21]. Il est utilisé seul ou en combinaison avec d'autres monomères. Sa masse molaire est proche de celle du BisGMA mais sa structure plus flexible que celle de ce dernier permettrait d'améliorer la résistance du polymère obtenu [16]. La réactivité de l'UDMA est plus élevée que celle du BisGMA et sa viscosité est beaucoup plus faible (Tableau 3). Il reste donc moins de monomères libres en fin de polymérisation. En revanche son faible indice de réfraction, qui diffère fortement de celui des charges utilisées limite la profondeur de polymérisation. **Sur le plan de la biocompatibilité, la dégradation de l'UDMA libérerait du HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) reporté comme hautement cytotoxique [16].**

Le BisGMA et l'UDMA sont considérés comme des monomères structurants des matrices, parfois en association l'un avec l'autre. Le BisGMA et dans une moindre mesure l'UDMA ne sont pas utilisés purs mais en combinaison avec des diluants qui facilitent l'introduction des charges minérales et la manipulation des formulations. Parmi les diluants les plus courants figure le TEGDMA (Figure 10) [16]. Il est peu visqueux et présente une réactivité élevée. En contrepartie, le retrait volumique qu'il

engendre est très important comparé au BisGMA et à l'UDMA (Tableau 3). **Il présente de plus un caractère toxique [22]**. En raison de la très forte affinité des chaînes polyéthers pour les molécules d'eau, la présence de ce monomère augmente l'absorption hydrique. Pour éviter cet effet, des diluants hydrophobes ont été proposés tel que le HDDMA et le D3MA (Figure 10) [22]. Parmi les monomères structurants dérivés du BisGMA, le BisEMA (la molécule la plus courante est de type $n+m = 3$) (Figure 10) possède une structure rigide associée à une viscosité plus faible que celle du BisGMA (absence des fonctions alcools). Ainsi, sa présence abaisse la viscosité du mélange sans trop augmenter le retrait [17].

3.1.4 Nouveaux monomères commercialisés / envisagés

Le développement de nouveaux monomères, dont quelques exemples sont présentés sur la figure 11, est guidé par un souci constant d'amélioration des propriétés des composites dentaires. La principale motivation est l'augmentation de la longévité des réparations avec une diminution des dommages collatéraux occasionnés par le retrait de polymérisation (entre 2,2 et 3,2 % pour les composites microhybrides actuels) et plus précisément les contraintes liées à ce retrait [17] [23]. La suppression du BisGMA (liée à sa potentielle toxicité) a également motivé le développement de nouveaux monomères.

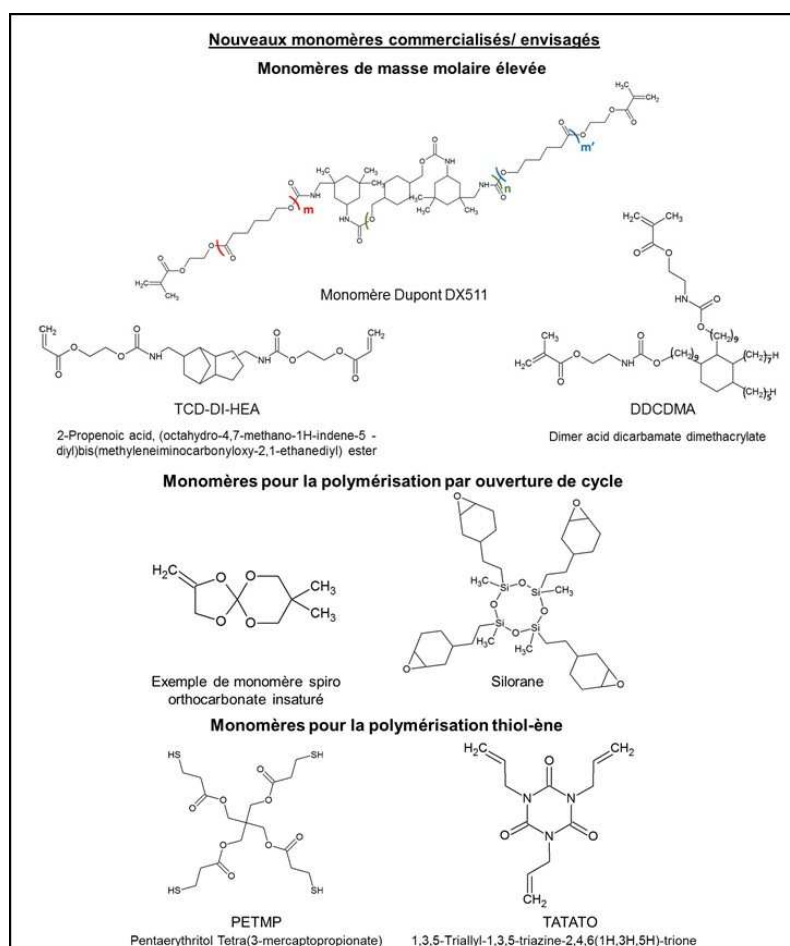


Figure 11 - Nouveaux monomères commerciaux et envisagés pour l'élaboration des matrices résineuses.

Une des voies envisagées pour diminuer le retrait est d'élaborer des monomères dont la masse molaire est élevée et présentant une structure rigide comparable à celle du BisGMA. Le monomère DX511 (Figure 11) développé par Dupont a par exemple été

introduit dans des formulations sans BisGMA commercialisées récemment. La masse molaire de ce monomère diméthacrylate (≥ 1077 g/mol) est deux fois supérieure à celle du BisGMA. Le manque de réactivité observé pour les monomères à hautes masses molaires est ici résolu par l'introduction de bras flexibles portant les fonctions méthacrylate [17]. Le TCD-DI-HEA (Figure 11), un autre monomère de masse molaire élevée (465 g/mol), a également été développé pour la préparation de la matrice résineuse [24]. Cette molécule comporte trois cycles qui rigidifient la structure. Sa faible viscosité permet de l'utiliser sans diluant en association avec l'UDMA (20%) [17]. Malgré la présence des fonctions acrylates terminales, des études ont montré la faible toxicité du monomère et la biocompatibilité du composite après polymérisation [22]. Le DDCDMA (843 g/mol), hydrophobe, est quant à lui utilisé en tant que diluant d'un mélange BisEMA/UDMA dans une formulation commerciale [20] [25]. Cette dernière présente un taux de conversion élevé ($>80\%$, 72h après la photoinitiation) associé à un faible retrait (2,4%) et une faible absorption d'eau ($18 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) [26]. Les monomères spiro orthocarbonate insaturés [27] et les siloranes [28] constituent également une alternative intéressante pour limiter le retrait de polymérisation (Figure 11). Leur mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle (exemple du groupement oxirane porté par le silorane, Figure 12) induit une expansion du réseau qui s'oppose au retrait. La formulation commerciale à base de silorane présente ainsi un très faible retrait de polymérisation, entre 0,94% et 1,5 % [26] [28].

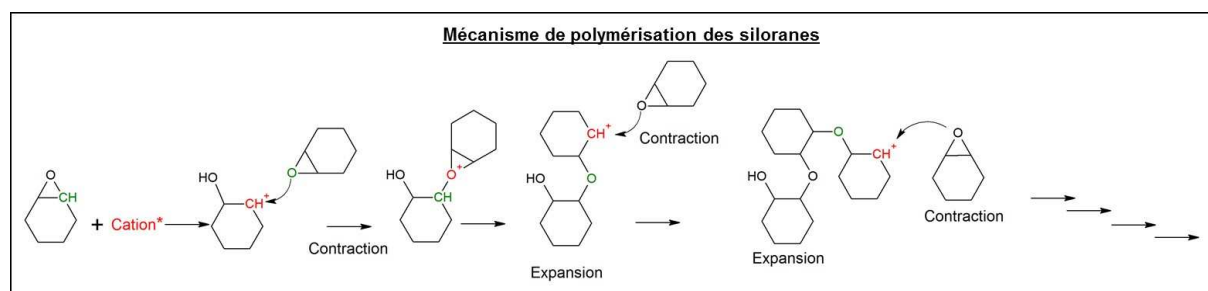


Figure 12 - Mécanisme de polymérisation des siloranes (adapté de la référence [29]).

La combinaison du PETMP et du TATATO a elle aussi été envisagée pour fabriquer des composites dentaires à faible retrait (Figure 11). La polymérisation de ces composés, appelée polymérisation thiol-ène, procède selon un mécanisme d'addition par étapes [AM3044]. Ce type de formulation permet d'atteindre des taux de conversion élevés tout en minimisant le retrait de polymérisation et les contraintes de contraction [30]. Toutefois la forte odeur des molécules thiolées et l'instabilité des composants au cours du stockage ont entre autres eu raison du développement de matrices résineuses purement thiol-ène. Une stratégie a cependant été envisagée pour tirer profit des avantages de la polymérisation thiol-ène en combinant les monomères PETMP et TATATO à des monomères méthacrylates. La matrice résineuse issue de ce mélange est obtenue par une combinaison de polymérisation en chaîne et de polymérisation par étapes [22].

3.1.5 Les monomères pour OrmoCer / nouvelle approche

Pour la préparation des matrices à base d'Ormocer, acronyme d'« ORganically MODified CERamics », les monomères « primaires » sont des molécules hétéro-bifonctionnelles de type alkyl-trialkoxysilanes portant un ou plusieurs groupements organiques polymérisables (méthacrylates) [31] [32] [33]. Ces monomères vont subir une étape d'hydrolyse-condensation qui va conduire à la formation d'oligomères silicatés (poly)méthacrylates (Figure 13-a). Ces derniers sont constitués d'un réseau polysiloxane tridimensionnel sur lequel sont attachées, via une liaison Si-C, les parties

organiques terminées par les groupements méthacrylates. Lors de la mise en œuvre des composites Ormocers, des charges microniques (verre au baryum par exemple) ainsi que des nanoparticules (SiO_2 par exemple) fonctionnalisées sont dispersées dans la résine Ormocer (Figure 13-b). Les composites obtenus après polymérisation des méthacrylates présentent un très faible retrait ($< 1,5\%$) ainsi qu'une biocompatibilité élevée en raison notamment de l'absence de monomères méthacrylates libres (abondance de sites de polymérisation). En plus du polymère organique, la présence au sein de la matrice résineuse d'un réseau polysiloxane permet d'améliorer la résistance à l'usure du matériau final (Figure 11-b) [34].

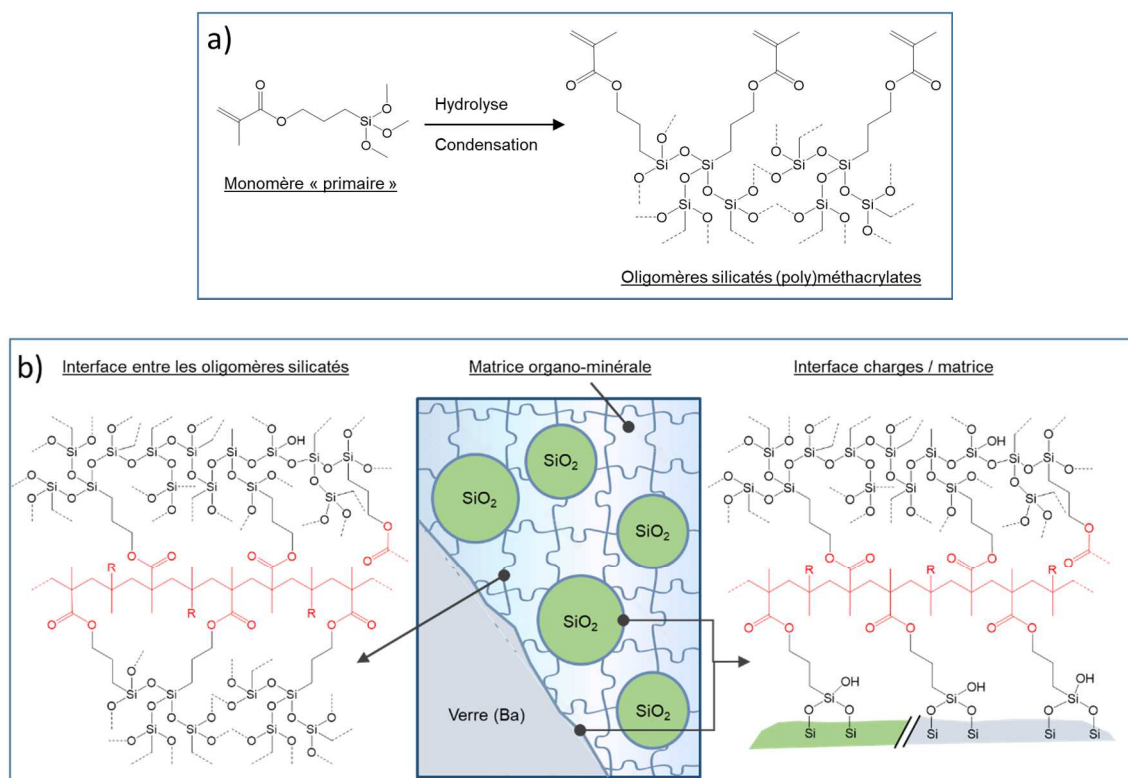


Figure 13 - a) Synthèse des oligomères silicatés (poly)méthacrylates à partir de 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane ; b) Structure schématisée d'un Ormocer (le polymère organique est représenté en rouge).

3.2 Les charges

Les composites, actuellement disponibles sur le marché, se différencient surtout par les caractéristiques des charges qu'ils renferment. Le rôle de ces charges est de pallier les insuffisances (propriétés mécaniques et thermiques médiocres par exemple) de la matrice d'accueil à laquelle elles sont liées (chimiquement et/ou physiquement). Par ailleurs les charges influent grandement sur la contraction de polymérisation et sur l'absorption hydrique des composites. Ainsi la composition, la taille, la distribution en taille et le pourcentage massique ou volumique des charges au sein de la matrice organique vont définir une large gamme de composites. Le tableau 4 donne un aperçu de la composition de ces charges [17] et précise la terminologie adoptée pour classer ces dernières en fonction de leur taille. L'appellation micro-charge, historique mais inadaptée est très souvent avancée pour désigner des charges dans la gamme de taille 10-100nm.

Tableau 4 : Principaux matériaux utilisés comme charges.

Nano-charge <i>1-100nm</i>	Mini-charge <i>0,1-1µm</i>	Midi-charge <i>1-10µm</i>	Macro-charge <i>10-100µm</i>
<ul style="list-style-type: none"> - SiO₂ colloïdale, - ZrO₂ colloïdale, - YbF₃ colloïdal, - SiO₂ pyrogénique 	<ul style="list-style-type: none"> - Verres silicatés, borosilicatés ou fluorosilicatés contenant divers éléments (Li, Al, Ba, Sr, Zn, Yb...), - Quartz, - SiO₂/ZrO₂, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, - Vitro-céramiques, - Charges prépolymérisées, - Agrégats ou agglomérats de nanoparticules (Silice, zircone...), - YbF₃, YF₃, 	<ul style="list-style-type: none"> - Verres, - Quartz - Charges prépolymérisées - Charges poreuses 	

Les charges sont élaborées par différentes techniques que la taille visée peut imposer. Pour cela deux approches peuvent être considérées : l'approche dite descendante (« top-down » en anglais) et l'approche dite ascendante (« bottom-up » en anglais). L'approche « descendante » est de loin la plus ancienne et la plus éprouvée pour la préparation de poudres. Le domaine céramique, par exemple, met fréquemment en œuvre cette approche pour l'élaboration de ses matières premières. Elle consiste, à fragmenter progressivement un matériau massif (préalablement concassé si cela est nécessaire), jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques, à l'aide de broyeurs dont l'efficacité s'est fortement améliorée avec le temps. Le broyage à haute énergie est l'une des principales techniques utilisées dans ce contexte. Les particules grossières subissent dans le broyeur d'énormes sollicitations mécaniques (chocs, frottements, cisaillements, compression...) qui ont pour conséquences l'apparition de défauts (distribution en taille large, pollution, contours anguleux...) qui peuvent être gênants. Par ailleurs ces techniques souvent longues sont réservées aux matériaux fragiles et ne permettent pas le contrôle de la morphologie. Une étape pour sélectionner une tranche de tailles peut s'avérer nécessaire, par tamisage par exemple. Dans le cas des verres les particules obtenues se présentent sous forme d'objet anguleux et sans forme notable. Une géométrie moins anguleuse (sphéroïdale) est toutefois recherchée pour limiter les zones de concentration de contraintes au sein du matériau final. Même si les techniques de broyage actuelles permettent l'obtention de ces géométries, elles peuvent être avantageusement préparées par d'autres techniques notamment par approche ascendante. L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et s'est grandement sophistiquée avec l'avènement des nanosciences. Elle consiste à construire les matériaux atome par atome, molécule par molécule ou cluster par cluster. L'assemblage des atomes, des molécules ou des clusters s'effectue de façon parfaitement contrôlée, permettant ainsi l'élaboration d'objets fonctionnels dont la structure et la morphologie peuvent être complètement maîtrisées. Le procédé sol-gel ou la synthèse colloïdale par exemple, représentants de la « chimie douce » et de l'approche ascendante, sont des techniques matures pour l'élaboration de charges (SiO₂, ZrO₂, TiO₂, YbF₃...) utilisées dans les composites dentaires. La figure 14 montre des exemples de nanoparticules de silice, de fluorure d'ytterbium et de zircone, préparées par synthèse colloïdale.

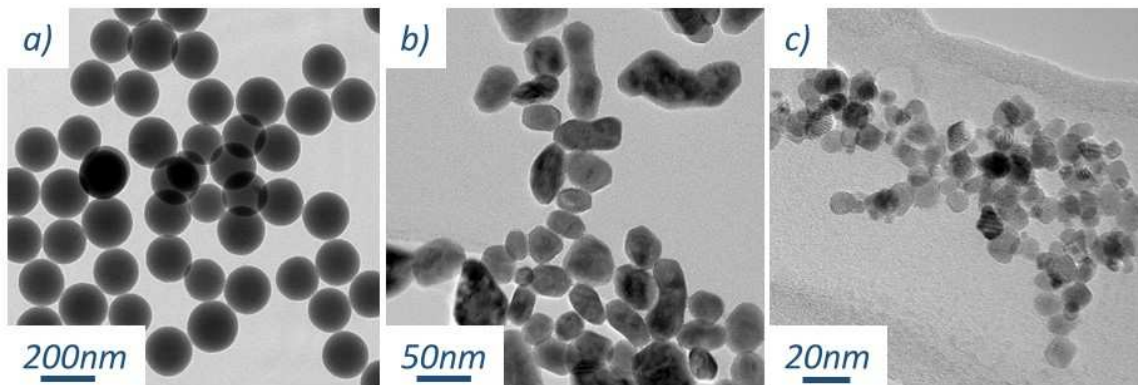


Figure 14 - Nanoparticules de a) Silice ; b) Fluorure d'ytterbium ; c) Zircone (provenance des illustrations, Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon).

Certaines de ces charges nanométriques (SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$) peuvent être assemblées en grappes plus ou moins poreuses, au moment de leur synthèse ou par frittage ultérieur (Figure 15) [35]. Introduites dans les résines, comme charges microniques ou submicroniques, ces agrégats ou agglomérats de nanoparticules combinés avec des nanoparticules isolées, permettent d'atteindre des taux de charges importants en conservant une viscosité acceptable pour une manipulation aisée. Les composites résultants démontrent une esthétique intéressante et une conservation de l'état poli similaire aux microchargés, en maintenant des propriétés physiques performantes comparables à celles des hybrides [36].

Avec la même finalité, des charges prépolymérisées, sont aussi utilisées comme charges complexes. Elles sont élaborées par approche descendante ou ascendante [37]. Dans le cas de l'approche descendante, un bloc de matériau composite renfermant une forte concentration de micro-charges (70% en poids), est préparé par polymérisation thermique. Le bloc est ensuite concassé puis broyé sous forme de poudre micronique aux formes géométriques anguleuses (Figure 15).

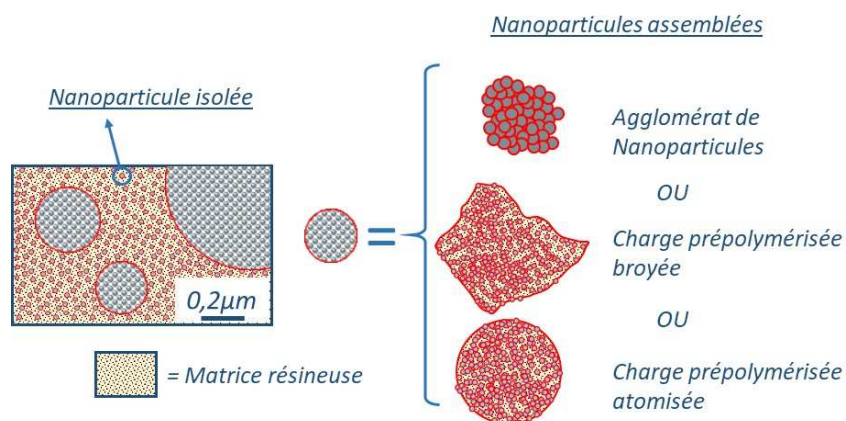


Figure 15 - Structure schématique d'un composite à fort taux de nanocharges combinant des nanoparticules isolées et des nanoparticules pré-assemblées (la partie en rouge représente l'interphase dans laquelle est engagé l'agent de couplage).

Dans le cas de l'approche ascendante, des particules sphériques sont obtenues après atomisation d'une solution contenant des particules de verre submicroniques et/ou des nanoparticules en suspension dans un mélange de monomères et d'un solvant. Les particules ainsi élaborées sont traitées thermiquement afin de parfaire la polymérisation initiée lors de l'atomisation (Figure 15). La figure 16 montre un exemple de telles charges prépolymérisées et d'incorporation dans un composite.

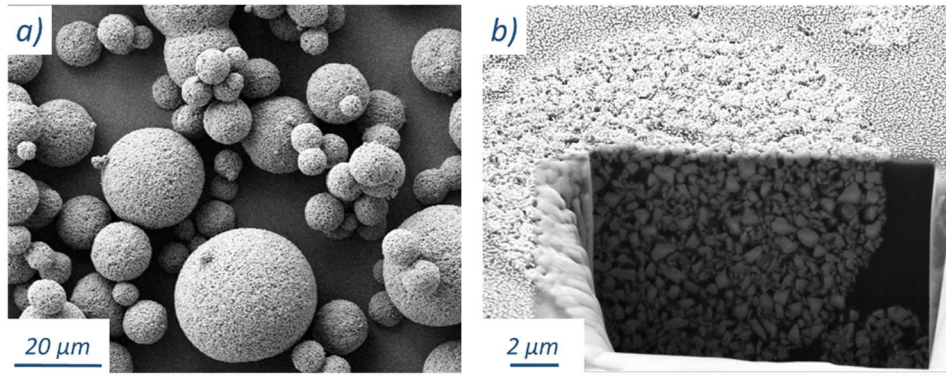


Figure 16 - Charges prépolymérisées observées en microscopie électronique à balayage : a) Individualisées et b) Insérées dans une matrice résineuse (provenance des illustrations Dentsply Sirona).

La dispersion des charges dans les monomères est une étape clef dans l'élaboration d'un composite. Lors de la formulation d'un composite, il est important de ne pas le surcharger, car le mouillage de la surface de l'ensemble des particules est un point essentiel et d'autant plus difficile que les charges sont de petites tailles. Un matériau ne contenant que des charges partiellement mouillées présenterait des propriétés physiques et mécaniques médiocres. La concentration en monomère nécessaire pour recouvrir la charge par unité de surface varie d'une matrice à l'autre et d'une charge à l'autre. Cette étape d'intime mélange entre charges et monomères est réalisée à l'aide d'outils complètement différents suivant la nature des charges. Ainsi les charges les plus petites (nanométriques) sont, dans les cas les plus favorables, introduites dans le mélange de monomères sous forme de solutions colloïdales. On est alors en présence de deux liquides parfaitement miscibles. Le solvant de dispersion des charges qui sert par ailleurs à leur transfert dans le mélange de monomères, est éliminé sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. Après cette étape, la stabilité est assurée par des agents de couplage et/ou de compatibilisation qui seront détaillés plus bas. Par la suite la solution colloïdale dans les monomères accueille les autres charges beaucoup plus grosses. L'homogénéisation et la désaération (suppression des bulles d'air) de l'ensemble sont conduites dans un mélangeur planétaire (Figure 17) ou dans des appareils aux fonctions équivalentes.



Figure 17 - Principe de fonctionnement d'un mélangeur planétaire et photographie d'un modèle commercial (provenance des illustrations [38]).

La pâte plus ou moins visqueuse issue de ces différentes sous-étapes renferme également des additifs nécessaires à la conservation du produit et à l'ajustement des

propriétés liées à l'esthétisme. Les pâtes ainsi formulées sont conditionnées dans des seringues (Figure 18). Ces dernières sont installées dans un pistolet de dépose et équipées d'embouts de différentes géométries pour faciliter la pose du composite (Figure 18).

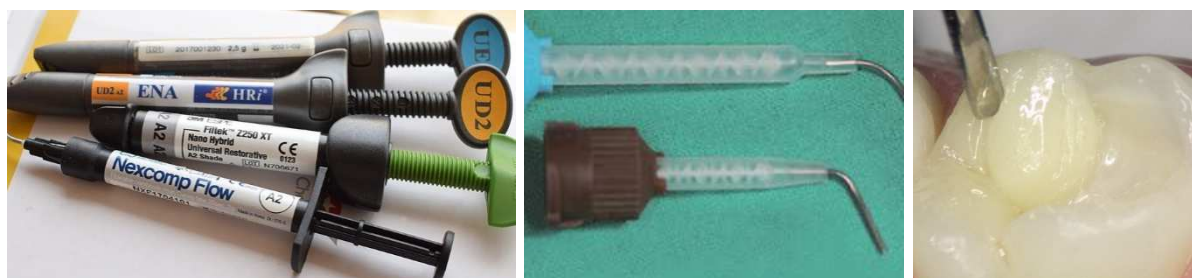


Figure 18 - Seringues de conditionnement de composites dentaires, exemples d'embouts de dépose et dépose d'un composite (provenance des illustrations [15] [39] Dentsply Sirona).

La figure 19 présente l'évolution des micro (nano) structures des composites au cours du temps en fonction des charges incorporées. L'optimisation de l'arrangement des charges au sein des matériaux finaux a tenu compte de la disponibilité de ces charges au moment de la fabrication des composites. Ainsi les premiers composites dits « macrochargés », utilisaient des charges de tailles importantes dont l'espace interparticule était occupé par la matrice polymère. Cette mauvaise gestion de l'optimisation granulaire conduisit à de médiocres propriétés du composite. Comme pour les bétons hautes performances la démarche adoptée pour améliorer la compacité des charges et donc les propriétés physico-chimiques, se réfère à celle suivie par le géomètre de l'Antiquité grecque, Apollonios de Perga, qui s'était posé la question suivante : « Comment paver avec des disques de toutes tailles un espace plan, en s'assurant que les interstices entre les disques occuperont une surface minimale ? ». Le savant proposa alors un motif de base constitué de trois éléments de forme circulaire entre lesquels vient s'inscrire un quatrième qui leur est tangent (Figure 20).

Bien sûr dans le cas des composites dentaires, le contexte industriel impose d'utiliser des charges aux formes souvent irrégulières mais dont la distribution en taille reste relativement étroite. Ainsi un mélange de charges de taille contrôlée et de nature différente cimentées par la matrice polymère permet d'obtenir des composites aux performances exigées par le domaine dentaire.

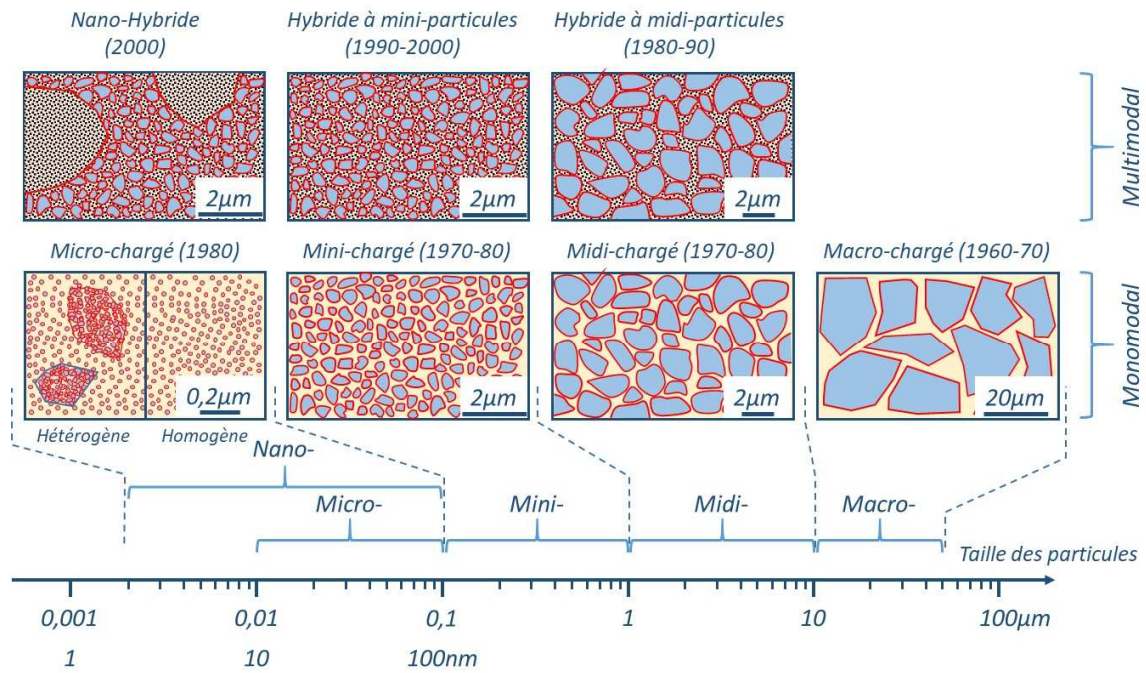


Figure 19 - Types de structures rencontrées dans le domaine des composites dentaires en fonction de la taille des charges ; la partie en rouge représente l'interphase dans laquelle est engagé l'agent de couplage (Adaptée de [40]).

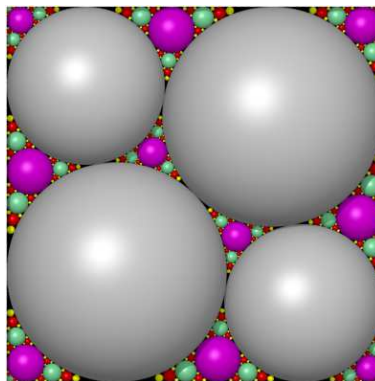


Figure 20 - Exemple d'empilement apollonien (provenance des illustrations [41]).

Ainsi par un choix judicieux du mélange des charges inorganiques disponibles les propriétés mécaniques et optiques des composites peuvent être parfaitement optimisées au regard des restaurations à effectuées.

Selon leur taille, les charges particulières peuvent être divisées en macro-charges (10–100µm, utilisées dans les premiers matériaux composites de restauration), midi-charges (1–10µm), mini-charges (0,1–1µm) et nano-charges (1-100nm). Pour rappel, les composites improprement nommés microchargés contiennent des particules dans la gamme 5-100 nm. Pour améliorer les propriétés de manipulation et atteindre un taux de charges important, les composites micro-chargés hétérogènes peuvent contenir des charges prépolymérisées obtenues à partir d'un matériau micro-chargé homogène. Les composites micro-chargés ont des propriétés médiocres en raison de leur teneur relativement faible en charges. Ils ont été développés pour satisfaire le besoin de composites esthétiques et présentant une bonne aptitude au polissage. Par conséquent, les composites universels actuellement disponibles, utilisables pour la plupart des applications antérieures et postérieures, sont des hybrides basés sur un

mélange de mini-charges et de nano-charges. Ils possèdent des propriétés mécaniques ainsi qu'une aptitude au polissage suffisantes. Ces composites micro-hybrides sont appelés nano-hybrides lorsque leur taux de charges est renforcé en nanoparticules, éventuellement en présence de charges prépolymérisées additionnelles [22] [42].

Les composites de type Bulk Fill, ou composites de placement en masse, ont été conçus pour simplifier la mise en œuvre de restaurations postérieures, notamment pour le traitement de cavités volumineuses. L'objectif est de remplacer les composites classiques, mis en place suivant une technique incrémentale, en couches d'épaisseurs limitées à 2 mm. Cette technique, compliquée dans la mise en œuvre, est consommatrice de temps et peut générer de l'inconfort et un surcoût pour le patient. Les composites de type Bulk Fill actuellement développés présentent une profondeur de polymérisation élevée, de 4 à 5 mm, un retrait volumique relativement limité (1,6 à 2 % pour les matériaux de viscosité moyenne, 2,5-4,1 % pour les matériaux fluides) ainsi qu'un choix de teintes simplifié (quatre teintes maximum). L'augmentation de la profondeur de polymérisation a été obtenue par l'amélioration de la translucidité des matériaux (parfaite adéquation entre les indices de réfraction de la matrice et des charges, utilisation de charges nanométriques, diminution du taux de charges pour les composites fluides...) et dans certains cas par l'optimisation du photoamorceur (coefficient d'absorption élevé à λ_{\max}). Les composites de type Bulk Fill de viscosité moyenne peuvent nécessiter la pose préalable d'une couche de composite fluide qui permettra de relâcher les contraintes de contraction. Les composites fluides, quant à eux, doivent être associés à un composite micro-hybride classique qui sera polymérisé en surface de la restauration (couche de 2 mm) afin de renforcer les propriétés mécaniques (résistance aux contraintes et résistance à l'usure notamment), et les propriétés esthétiques compromises dans certains cas par la translucidité importante du matériau Bulk Fill [43].

La dispersion des charges dans les monomères impose de modifier leur surface avec un agent de couplage afin d'assurer une compatibilité de la partie inorganique avec la partie organique. C'est très souvent une molécule hétéro-bi-fonctionnelle qui assure la cohésion entre les charges et la phase organique [44]. Un ancrage des charges, purement mécanique, a également été envisagé en utilisant par exemple, des charges poreuses ou rugueuses [45]. S'il n'y a pas de liaison entre la matrice et les charges, les charges deviennent des concentrateurs de contraintes et il ne peut y avoir de transfert des contraintes au sein du matériau. En dehors du fait que l'agent de couplage permet un ancrage des charges à la partie organique, il améliore leur caractère hydrophobe et minimise leur agglomération. Ainsi, une distribution optimale des charges peut être obtenue, ce qui est très important pour les propriétés du matériau final. L'ensemble des points évoqués ci-dessus devient crucial et le rôle de l'agent de couplage prépondérant lorsque des nanoparticules sont présentes dans le composite. En effet l'interface charge/matrice devient alors conséquente. Pour les nanoparticules, le rapport surface/volume extrêmement élevé, conduit à l'incorporation d'un pourcentage plus élevé d'agents de couplage par rapport aux composites contenant des charges de taille micrométrique. Bien évidemment, les molécules bi-fonctionnelles utilisées comme agent de couplage doivent avoir une affinité pour la surface des charges minérales. Ainsi pour des charges silicatées les agents de couplage sont naturellement des silanes dont quelques exemples sont montrés sur la figure 21 [46].

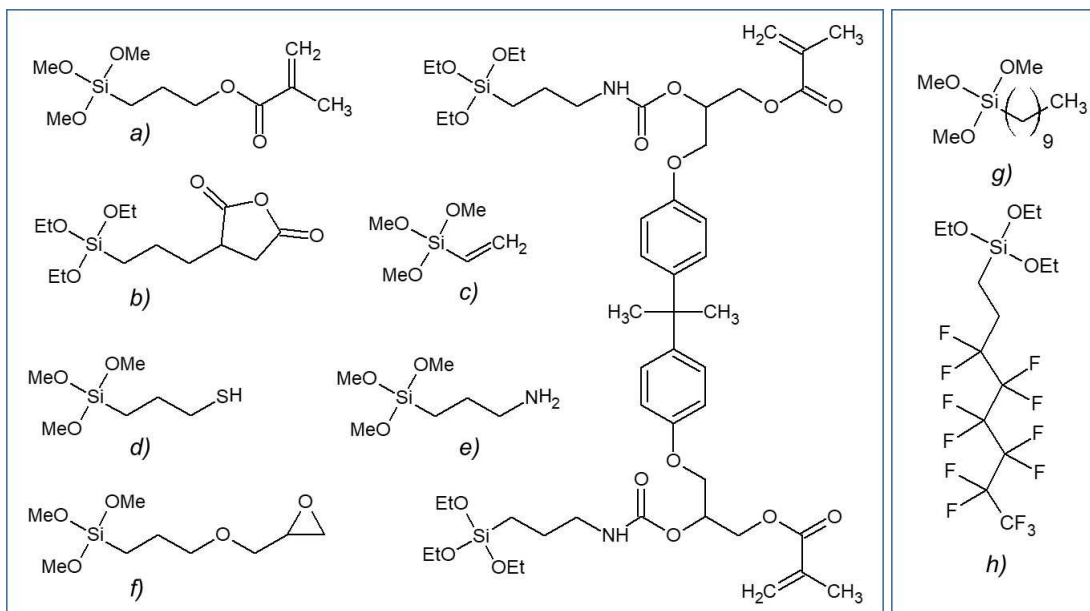


Figure 21 - Exemples d'agents de couplage.

Alkyl-trialkoxysilanes avec divers groupements fonctionnels:

a) 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, b) 3-Triéthoxysilylpropylsuccinic anhydride, c) Vinyltriméthoxysilane, d) (3-Mercaptopropyl)triméthoxysilane, e) 3-Aminopropyl)triméthoxysilane, f) (3-Glycidyloxypropyl)triméthoxysilane;

Alkyl-trialkoxysilanes sans groupements fonctionnels:

g) n-Decyltriméthoxysilane, h) 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriéthoxysilane.

La fonctionnalisation des charges s'effectue dans la plupart des cas en solution à partir des poudres sèches en milieu solvant et en présence d'eau et d'un catalyseur. Le type de solvant (polaire vs non-polaire), la nature du catalyseur (acide vs base), la quantité d'eau, la quantité de silane, la température sont des paramètres importants qui déterminent le type d'interphase générée. Le mécanisme de greffage consiste dans un premier temps en l'hydrolyse des groupements alkoxy de l'alkoxyde de silicium. Les produits d'hydrolyse peuvent ensuite se condenser sur eux-mêmes et/ou s'adsorber par liaisons hydrogène sur la surface des particules. Dans une ultime étape, la condensation entre les molécules hydrolysées et les groupements silanols des particules intervient. Il y a formation d'un lien covalent entre la structure inorganique et le groupement organique. Ce lien ancre la partie minérale au réseau organique et évite son relargage. La figure 22 montre le mécanisme de greffage d'un trialkoxysilane à la surface d'un matériau silicaté [47].

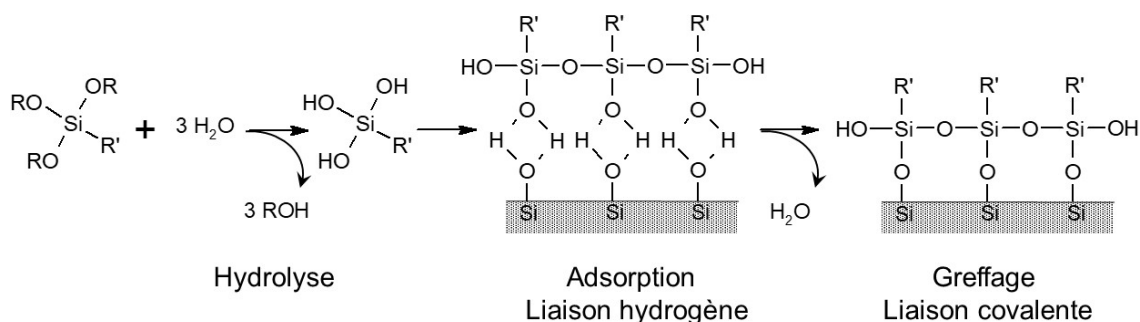


Figure 22 - Mécanisme de greffage d'un trialkoxysilane à la surface d'un matériau silicaté [47].

Cependant cette représentation idéale reflète mal la complexité des réactions réelles. Pour des alcoxysilanes multifonctionnels des groupements silanols subsistent dans les oligomères greffés. Ils sont susceptibles de réagir ultérieurement avec leurs congénères pour former des ponts siloxanes au sein des oligomères ou entre oligomères sans interagir avec la surface des particules. Ainsi, si les conditions expérimentales sont mal maîtrisées, une couche tridimensionnelle étendue sera présente à la surface des charges, très éloignée du recouvrement idéal présenté sur la figure 22. Par ailleurs l'hydrolyse des liaisons établies entre les charges et la matrice peut entraîner la décohésion des phases organique et minérale, entraînant le vieillissement prématuré et rapide de la résine composite.

Des molécules hétéro-bi-fonctionnelles de type phosphonate ou phosphate ont été également greffées à la surface de particules d'oxydes métalliques ou de fluorures de lanthanides. Des exemples de ces agents de couplage sont donnés dans la figure 23 [48].

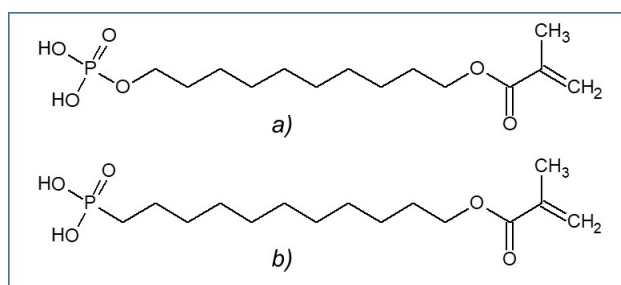


Figure 23 - Agents de couplage de types phosphate et phosphonate avec groupement fonctionnel : a) 10-Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, b) 11-Methacryloyloxyundecylphosphonic acid.

Alors que la fonctionnalisation des charges microniques ou submicroniques se déroule plutôt « facilement », la fonctionnalisation des nanoparticules demande quelques précautions notamment au niveau de leur dispersion dans le solvant de réaction. Il sera bien évidemment préférable dans ce cas de partir de solutions colloïdales plutôt que de poudres sèches fortement agglomérées.

Concernant l'utilisation des nanoparticules dans le domaine biomédical il est bon de rappeler que dans un de ses derniers rapports l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) plaidait pour un encadrement réglementaire renforcé. L'agence précise que des effets sur la santé ont été observés (effets cancérigènes, génotoxiques, accumulation dans l'organisme, impact sur le système nerveux).

3.3 Les amorceurs et les inhibiteurs de polymérisation

Seuls seront évoqués, dans ce paragraphe les amorceurs photoactivables. Dans la formulation des composites, ils représentent un pourcentage massique compris entre 0,1 et 1%. Pour être efficace, ils doivent satisfaire à un certain nombre de critères [49]. Ils doivent notamment présenter :

- Une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée,
- Une durée de vie courte pour l'état excité réactif afin d'éviter une réaction parasite avec d'autres molécules,
- Un rendement quantique de formation des radicaux élevé,
- Une grande réactivité des radicaux formés vis à vis des monomères.

Les tous premiers matériaux d'obturation dentaire photopolymérisables contenaient des amorceurs ultra-violet (UV). La polymérisation au moyen de rayonnements UV présente plusieurs inconvénients notables. Les rayons UV peuvent, notamment,

endommager les muqueuses ou les yeux des patients, et sont par ailleurs fortement diffusées par les charges minérales de sorte que pour les résines composites teintées, les profondeurs de polymérisation sont inférieures à 1mm. Afin de remédier à ces inconvénients, des résines composites contenant des α -dicétones en tant que photo-amorceurs ont été développées, lesquelles sont durcies à l'aide d'un rayonnement visible [50]. Le benzile (BZ), la 1-phényl-1,2-propanedione (PPD) ou la camphorquinone (CQ) sont des exemples de α -dicétones commercialement disponibles (Figure 24). Du fait de ses propriétés (optiques, toxicité...) la CQ est presque la seule α -dicétone utilisée en dentisterie [51]. Comme mentionné dans le paragraphe 2.2.2, elle a besoin d'un co-amorceur (amine tertiaire) pour former des radicaux. Ces systèmes CQ-amine ont été énormément étudiés, seuls ou en combinaison avec d'autres photo-amorceurs (Lucirin TPO, Irgacure 819, photo-amorceurs cationiques...) (Figure 24) [52].

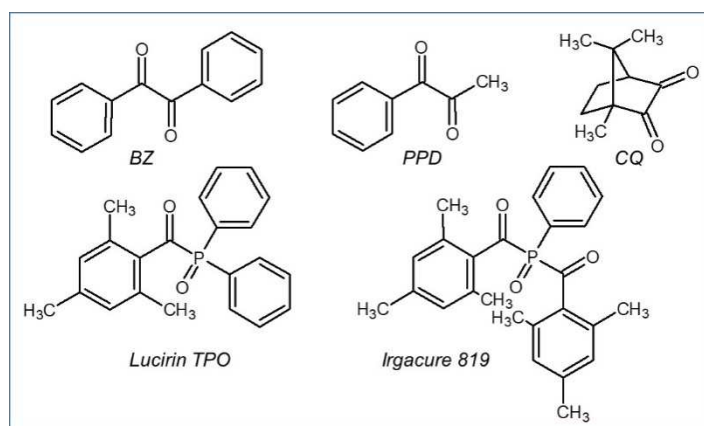


Figure 24 - Exemples de photo-amorceurs utilisés dans le domaine visible.

Ces systèmes de photo-amorceurs présentent néanmoins plusieurs inconvénients dont [53]:

- Un rendement quantique de conversion de la CQ par photon absorbé extrêmement faible ($<0,1$).
- Une coloration des résines composites (oxydation des molécules d'amine restantes).
- Un coefficient d'absorption molaire de la CQ faible ($\epsilon = 28 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $\lambda_{\text{max}}=467\text{nm}$),
- Une toxicité des amines utilisées.

Afin d'éliminer certains de ces inconvénients, diverses substances ont été étudiées, par exemple, des substitués aux amines. Des molécules comme alternatives à la CQ ont également été évaluées (Irgacure 819, titanocène, complexe colorant cationique/anion borate...) [54]. Mais une avancée importante dans le domaine concerne les photo-amorceurs de type acylgermane (Figure 25). Parmi ces composés fonctionnant sous lumière visible le benzoyltriméthylgermane (BTMGe), le dibenzoyldiéthylgermane (DBDEGe) ou l'Ivocerin sont des photo-amorceurs très efficaces pour les résines méthacrylates [55].

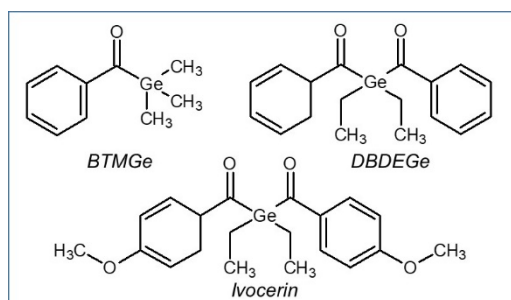


Figure 25 - Exemples de photo-amorceurs de type acylgermane [56].

Comparés à la Lucirin TPO ($\lambda_{\max}=385$ nm) ou à l'Irgacure 819 ($\lambda_{\max}=379$ nm), ces composés du germanium montrent un décalage prononcé de leur absorption dans le rouge ($\lambda_{\max}=411$ nm pour BTMGe ; $\lambda_{\max}=418$ nm pour DBDEGe ; $\lambda_{\max}=408$ nm pour l'Ivocerin). Comparés à la CQ ils montrent une absorption beaucoup plus importante dans la région du visible (ϵ_{CQ} à $\lambda_{\max}=28$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ ; ϵ_{BTMGe} à $\lambda_{\max}=137$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ ; ϵ_{DBDEGe} à $\lambda_{\max}=490$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ ; $\epsilon_{Ivocerin}$ à $\lambda_{\max}=724$ L.mol⁻¹.cm⁻¹). Les rendements quantiques de décomposition des acylgermanes évoqués ici, sont pour le DBDEGe 0,83 et l'Ivocerin 0,83 nettement supérieurs à celui de l'Irgacure 819 qui est 0,59.

Une analyse de composites dentaires contenant des acylgermanes a montré que ces photo-amorceurs offraient des avantages considérables par rapport aux systèmes CQ-amine [57]:

- Durcissement plus rapide des matrices résineuses,
- Excellent comportement de blanchiment,
- Concentration de photo-amorceur beaucoup plus faible pour obtenir des propriétés mécaniques comparables,
- Stabilité accrue au stockage des composites,
- Très faible toxicité.

Parmi ces acylgermanes, l'Ivocerin fruit des optimisations dans le domaine est actuellement utilisé par Ivoclar Vivadent [57].

En plus des photo-amorceurs des molécules inhibitrices sont ajoutés (200 à 1000 ppm) dans les composites dentaires pour stabiliser les monomères. Ces molécules ont pour rôle de stopper, en piégeant les radicaux primaires formés (lumière, chaleur...), tout départ de polymérisation spontanée au cours du stockage [58]. Ainsi, la polymérisation des méthacrylates ne pourra réellement se déclencher que lorsque la quantité totale d'inhibiteur aura été consommée. Les inhibiteurs les plus courants dans le domaine des composites dentaires sont des dérivés du phénol : le monométhyléther d'hydroquinone (MEHQ) ou le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT) (Figure 26).

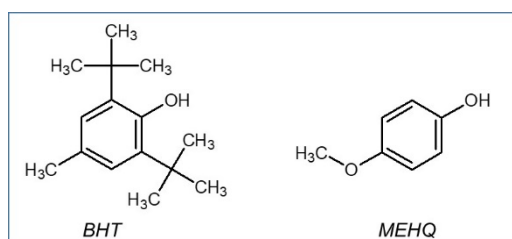


Figure 26 - Inhibiteurs de polymérisation utilisés dans les composites dentaires.

L'oxygène de l'air est un puissant inhibiteur de polymérisation. Ainsi, la couche superficielle du composite après irradiation n'est que partiellement polymérisée. Cette couche est riche en doubles liaisons qui pourront dans le cas d'une restauration par incréments assurer la liaison chimique entre chaque incrément [59]. En revanche c'est un inconvénient majeur pour la polymérisation de couches très fines de restauration. Ainsi certains praticiens prennent le soin de déposer une fine pellicule de glycérine sur la restauration avant l'étape d'irradiation [15].

3.4 Les additifs pour la gestion de l'esthétisme

Certains additifs sont des éléments importants dans la composition des composites dentaires afin de répondre aux exigences esthétiques [60]. Ils sont nécessaires pour faire correspondre la couleur mais aussi l'opacité, la translucidité ou la fluorescence de la restauration à celles des dents naturelles. Par exemple, la figure 27 montre comment est effectué le choix de la teinte d'un composite de restauration à l'aide d'un

teintier dans le cas d'une dent antérieure pour laquelle la notion d'esthétisme est cruciale. Pour la restauration de dent postérieure le souci du détail pousse également les praticiens à utiliser des composites colorés (Figure 27).



Figure 27 - Utilisation d'un teintier pour ajuster au mieux la teinte du composite de restauration. Composite coloré mimant la dentine pour la restauration d'une dent postérieure (provenance des illustrations [15]).

Les pigments sont ajoutés en quantités de l'ordre de 0,001 à 0,05% en poids. À cette fin, un mélange de différents pigments inorganiques (Fe_2O_3 , FeOOH ...) est le plus souvent utilisé. Ils doivent être stables dans l'environnement buccal et leurs caractéristiques ne doivent pas changer avec le temps. Ces pigments inorganiques sont finement divisés et leur surface est généralement modifiée (polysiloxane avec groupements polymérisables) afin de parfaire leur dispersion dans la matrice résineuse. Les pigments organiques sont des alternatives avantageuses (gamme de couleurs, facilité de mise en œuvre...) aux pigments dits conventionnels. Cependant ces pigments organiques souffrent d'un manque de stabilité. Pour remédier à ce défaut les molécules de colorants peuvent être incorporées dans une matrice sol-gel. Afin d'augmenter leur concentration dans la matrice sol-gel et leur stabilité, les chromophores sont greffés de façon covalente au réseau de silice. Un exemple de chromophore greffé est illustré sur la figure 28 [61].

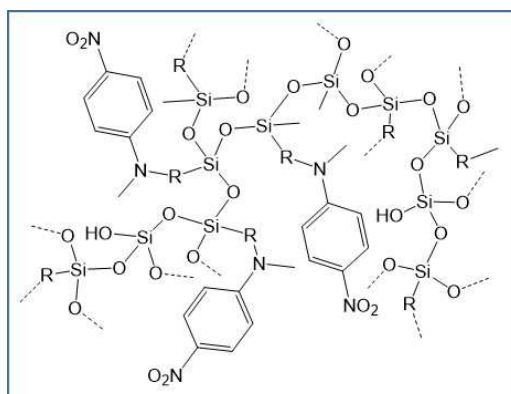


Figure 28 - Schéma montrant l'insertion d'un chromophore dans une matrice sol-gel [61].

La matrice résineuse contient (0,001-0,007% en poids) également des opacifiants (TiO_2 , Al_2O_3 ...) pour ajuster la transmission optique des restaurations. Soulignons enfin que la gestion de l'opalescence de composites qualifiés de hautement esthétiques peut être obtenue par auto-assemblage de nanoparticules d'oxyde, sphériques et monodisperses comme c'est le cas dans l'opale naturelle [60].

4 Propriétés des composites dentaires

Le composite dentaire est un matériau dont les propriétés doivent être proches de celles des tissus dentaires, l'émail et/ou la dentine, auxquels il va se substituer. Des propriétés mécaniques en deçà de celles requises entraîneraient par exemple la fracture du matériau de restauration. Des propriétés mécaniques au-delà de celles requises peuvent au contraire induire des dommages pour les tissus sains [59]. Les caractéristiques finales du composite dépendent d'une part de sa composition et d'autre part des conditions de polymérisation. Le savoir-faire du praticien ainsi que la procédure de mise en œuvre de la restauration (couche par couche, épaisseur des couches, temps d'irradiation, lampe de polymérisation...) sont autant de facteurs influençant les propriétés du composite polymérisé. Il est de plus difficile de simuler la variété de contraintes auxquelles le matériau sera soumis (mastication en présence d'aliments divers, frottements avec la dent antagoniste, ...) ainsi que l'environnement buccal dont les caractéristiques (pH, température, composition de la salive, ...) sont dépendantes du patient et évoluent au cours de sa vie. Dans ce contexte, les études cliniques sont les plus pertinentes pour évaluer les performances d'un composite en tant que matériau de restauration dentaire notamment en termes de longévité. Or ces tests demandent beaucoup de temps et d'investissement et ne sont pas toujours tous disponibles lors de la mise sur le marché d'un nouveau produit [59]. Les propriétés considérées comme les plus pertinentes sont donc évaluées en laboratoire et cliniquement validées par la suite [62] [63].

Les propriétés physiques, mécaniques et optiques étudiées sur les composites dentaires sont listées dans les tableaux ci-dessous (Tableaux 5, 6 et 7). La norme ISO 4049, qui rassemble les exigences relatives aux produits de restauration à base de polymère, ne retient qu'un petit nombre d'entre elles. Celles-ci sont signalées dans les tableaux, accompagnées de leur valeur seuil. L'ensemble des techniques de caractérisation envisageables sur ces matériaux a été répertorié dans la littérature [64] [65]. A titre d'illustration, une ou deux de ces méthodes de test et/ou norme standard utilisées ont été mentionnées ici pour chacune des propriétés.

4.1 Propriétés physiques

Tableau 5 - propriétés physiques des composites dentaires.

Propriété	Technique de Mesure	Intérêt clinique	Remarque
Retrait de polymérisation	Méthode basée sur le principe d'Archimède (ISO 17304)	Le retrait associé aux contraintes qu'il engendre sont une des causes principales d'échec des restaurations directes. Différents facteurs ont un effet sur le retrait et les contraintes de contraction : la nature de la matrice résineuse, le taux de charges du composite, le volume de matériau polymérisé, la forme de la cavité, ainsi que le mode de polymérisation [59]. Les conséquences sont détaillées sur la figure 9.	Propriété intrinsèque du matériau.
Contraintes de contraction	Méthode Bioman (Université de Manchester, UK)		Propriété extrinsèque du matériau.
Absorption d'eau	ISO 4049 : Détermination de la différence de masse avant et après séchage, suite à une immersion dans l'eau pendant 7 jours à 37±1°C	Le gonflement du matériau induit par l'absorption d'eau diminue ses propriétés mécaniques notamment les résistances aux contraintes. Une absorption d'eau élevée facilite le passage des monomères libres et des produits de dégradation du composite dans la salive. Elle facilite de même l'insertion des pigments de la nourriture et des boissons dans le composite	ISO 4049 : Valeur ≤ 40 µg/mm ³

		avec un risque important de coloration du matériau [66].	
Solubilité dans l'eau	ISO 4049 : Détermination de la perte de masse occasionnée par une immersion dans l'eau pendant 7 jours à 37±1°C	Ce type de dégradation entraîne une perte de matière dommageable au niveau de la restauration [66]. Elle risque d'engendrer des problèmes biologiques liés au passage des produits de dégradations dans la salive.	ISO 4049 : Valeur ≤ 7,5 µg/mm ³
Coefficient d'expansion thermique (CET)	Analyse thermomécanique (ATM) (Pas de méthode standard pour le dentaire)	La différence avec le CET de l'émail et de la dentine (2 à 4 fois inférieur à celui du composite) se traduit par l'apparition de contraintes à l'interface entre les matériaux lors des changements brutaux de température (de 5°C à 55°C en fonction des aliments).	Propriété d'importance mineure car les composites comme la dentine et l'émail sont de très mauvais conducteurs thermiques.

4.2 Propriétés mécaniques

Tableau 6 - propriétés mécaniques des composites dentaires.

Propriété	Technique de Mesure	Intérêt clinique	Remarque
Ténacité	ISO 13586: Flexion 3 points sur une éprouvette pré-fissurée [M4166 V1]	La ténacité relativement faible des composites les classe parmi les matériaux fragiles. Plus la ténacité du matériau est faible, plus il existe de risques pour le composite de s'ébrécher et de se fracturer [62].	Faible corrélation entre les fractures observées dans les études cliniques et une faible ténacité [PP5].
Résistance à la fatigue	ASTM E606/E606M-12 : Chargement uniaxial	Les cycles de mastications induisent des fissures, si les défauts ne sont pas déjà présents, ou les propagent. La répétition de ces cycles peut conduire à une fracture. Cela est particulièrement vrai au niveau des zones de contact occlusal.	Les mécanismes de fatigue sont difficiles à simuler par des tests in vitro. Les tests sont généralement abandonnés au profit de mesures de résistance aux contraintes ou de ténacité.
Résistance à la compression	ASTM D695 : Essai de compression	Cette propriété est facile à mesurer mais il est difficile de relier cette propriété au comportement clinique du composite [59].	Faible corrélation avec le taux de fractures.
Résistance à la traction	ASTM D638-14 : Essai de traction dans un état de contrainte uniaxiale	Les contraintes en traction sont parmi les causes de fractures les plus fréquentes [59].	Difficile à mesurer sur les matériaux fragiles. Bonne corrélation avec la résistance en flexion.
Résistance en flexion	ISO 4049 : Flexion trois points	Une résistance en flexion élevée est indispensable dans le cas de restaurations postérieures pour supporter les forces masticatoires. Cette propriété du matériau est affectée par l'environnement buccal. Les tests sont donc effectués après une immersion de 24h dans un bain marie à 37°C. Le vieillissement est simulé par un thermocyclage entre 5 °C et 55°C.	ISO 4049 : valeur ≥ 80 MPa Cette mesure est privilégiée par rapport aux essais en compression et traction. Elle est la seule préconisée dans la norme.

Module d'Young (ou module d'élasticité)	Déterminé à partir de l'essai en flexion	<p>Plus il est élevé, plus le matériau est rigide, donc moins susceptible de se déformer sous la contrainte.</p> <p><u>Intérêt d'un module d'Young élevé dans les cas suivants :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Restauration directement soumise aux contraintes masticatoires, sinon risque d'induire des fissures dans la dent. - Volume important de la restauration, sinon risque de flexion des cuspides restantes. <p><u>Intérêt d'un module d'Young faible dans les cas suivants :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Restauration de classe V, car risque d'expulsion d'un matériau trop rigide. - Utilisation en sous-couche entre l'adhésif et un composite plus rigide afin de dissiper les contraintes au retrait de ce dernier. 	
Résistance à l'usure	<p>ISO/TS 14569-1: Usure par broyage des dents</p> <p>ISO/TS 14569-2: Usure par contact entre deux et/ou trois corps</p>	<p>L'usure est considérée comme une source importante d'échec des restaurations dentaires.</p> <p>Le mécanisme réel d'usure du matériau dentaire est très complexe. Il est lié à un ensemble de processus (voir [TRI501] pour la théorie de l'usure et [67] pour le cas spécifique du composite dentaire) qui peuvent intervenir, simultanément ou successivement, de façon plus ou moins répétée.</p>	Manque de corrélation entre les résultats obtenus in vitro et les observations cliniques.
Dureté	Dureté Vickers Dureté Knoop	<p>Elle est reliée à la facilité de polissage de la surface. En effet, plus le matériau est dur, plus il est difficile à polir.</p> <p>La dureté donne une indication sur la résistance du matériau à l'usure par abrasion.</p>	
Aptitude au polissage	Etude du paramètre de rugosité Ra	<p>Elle doit être élevée afin de permettre une bonne finition esthétique de la réparation.</p> <p>Le Ra devra tendre vers une valeur seuil de 0,2 µm qui correspond au seuil de rétention de la plaque dentaire sans dépasser 0,62µm qui est celle de l'émail humaine [68].</p>	

4.3 Propriétés optiques

Propriété	Technique de Mesure	Intérêt clinique	Remarque
Radio-opacité	ISO 4049 : Comparaison avec un coupon d'aluminium d'épaisseur connue	<p>Propriété indispensable pour la visualisation de la restauration et son adaptation marginale en radiographie X.</p> <p>La radio-opacité du composite est exprimée en mm d'aluminium. Elle doit être supérieure à celles de la dentine (1-1,8mm) et de l'émail (2-3,1 mm). Une trop forte radio-opacité risque cependant de créer des faux positifs.</p>	
Profondeur de polymérisation	ISO 4049 : Mesure de la hauteur de matériau après élimination de la partie non polymérisée	<p>Plus cette valeur est élevée, plus il sera possible de polymériser un volume important de matériau en une seule fois. Cela représente un gain de temps pour le praticien et de confort pour le patient.</p> <p>Mais attention au retrait généré par la polymérisation d'un grand volume de matériau</p>	<p>ISO 4049 : Valeur ≥ 0,5 mm pour les composites opaques</p> <p>ISO 4049 : Valeur ≥ 1,5 mm pour les autres composites</p>
Sensibilité à la lumière ambiante	ISO 4049 : Comportement sous irradiation par une lampe	Si le matériau est trop sensible à la lumière ambiante, les sources lumineuses du cabinet dentaire (scialytiques, lumière du soleil) sont susceptibles de provoquer un début de	L'intensité lumineuse préconisée par la norme ISO 4049 pour ce test apparait relativement

	Xénon à 8000 ± 1000 Lux	polymérisation du composite avant qu'il ne soit placé dans la bouche du patient.	faible par rapport aux conditions opératoires réelles.
Couleur, translucidité indice de réfraction,	Mesure de la couleur avec un colorimètre, Réfractométrie, Mesure de l'intensité lumineuse (Lux) transmise à travers l'échantillon	Ces propriétés jouent sur le caractère esthétique de la restauration. Elles doivent se rapprocher des propriétés des dents du patient traité pour que la restauration ne se démarque pas (cf paragraphe 3.4).	Propriétés particulièrement importantes pour les restaurations antérieures
Stabilité de la couleur dans le temps	ISO 4049 : Comparaison de la couleur avant et après une semaine d'un traitement donné	Cette propriété influe sur le caractère esthétique de la restauration.	Elle n'est soumise à la norme ISO 4049 que dans le cas où cette propriété est revendiquée par le fabricant.

4.4 Données chiffrées sur les composites actuels

Le tableau 8 répertorie quelques propriétés physiques et mécaniques pour chaque classe de composites ainsi que pour les Bulk Fill actuellement sur le marché [22] [69] [70] [71] [72]. Les valeurs de ces propriétés pour l'émail et la dentine sont mentionnées à titre de comparaison. Le module d'Young des composites se rapproche de celui de la dentine (cas des microhybrides et des Bulk Fill) mais reste très éloigné de celui de l'émail. De même, la dureté des composites est comparable à celle de la dentine mais largement inférieure à celle de l'émail.

Type de composite	Taux de charges (% massique)	Retrait volumique (%)	Résistance en flexion (MPa)	Module d'Young en flexion (GPa)	Dureté (VHN)
Microchargés	40-56	3,0-8,1	60-120	3-7	20-50
Microhybrides	76-81	2,3-3,0	100-170	8-10	32-111
Microhybrides fluides	60-68	3,0-4,5	90-120	5-8	12 -55
Nanohybrides	70-86	1,6-2,2	80-170	4,5-7	35-120
Nanohybrides fluides	55-65	1,9-2,5	70-120	4-6	28,4
Bulk Fill	77-86	1,6-2,0	115-185	4-12,9	88 -142
Bulk Fill fluide	65-75	2,5-4,1	110-141	2,8-9,3	40-100
Email			8-35	84,1-90,6	240-440
Dentine			30-65	10,3-18,1	50-87

La composition du matériau de restauration ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de ces composants influencent ses différentes propriétés. En raison de leur pourcentage élevé dans le matériau, les charges minérales jouent un rôle prépondérant. Ainsi un taux élevé de charges (cas des microhybrides, des nanohybrides et des Bulk Fill de viscosité moyenne) limite le retrait de polymérisation et l'absorption d'eau, rend le matériau plus rigide (module d'Young élevé), renforce sa résistance en flexion, augmente sa ténacité et sa dureté. Les compositions fluides,

présentant généralement un taux de charges plus faible, conduisent à un matériau plus flexible et donc plus susceptible de se déformer sous la contrainte. Elles subissent un retrait de polymérisation plus important mais leur viscoélasticité permet une meilleure dissipation des contraintes au cours et en fin de processus de polymérisation. Les composites obtenus sont moins résistants en flexion et présentent une ténacité inférieure aux matériaux issus de la polymérisation de compositions de viscosité moyenne.

La taille des charges influe sur la profondeur de polymérisation. La profondeur de polymérisation est d'autant plus élevée que les charges sont petites avec un indice de réfraction proche de celui de la matrice. Elle est fortement augmentée chez les composites Bulk Fill (≥ 4 mm) en comparaison des autres composites (≤ 2 mm). La diminution de la taille des charges associée à une augmentation de leur pourcentage massique améliore l'état de surface du matériau et sa résistance à l'usure.

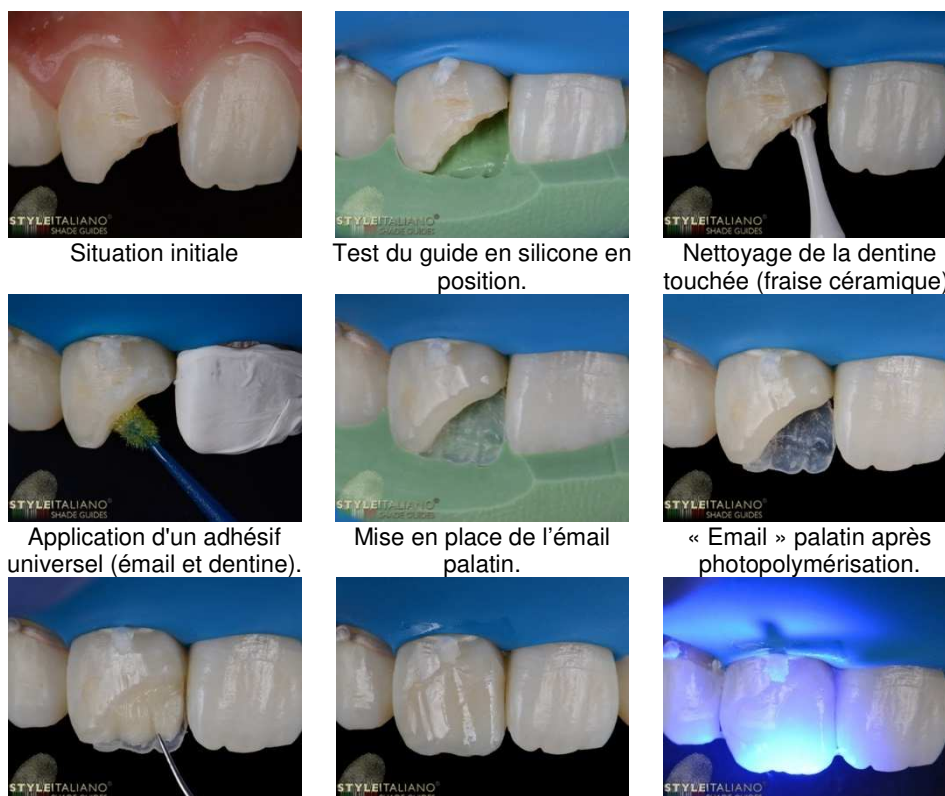
En termes de composition, il est indispensable qu'une partie des charges minérales soit à base de matériaux composés d'au moins un élément de numéro atomique élevé afin de rendre le composite radio-opaque. En effet, la matrice organique ne possède pas de propriété intrinsèque de radio-opacité.

Enfin, concernant l'usure des matériaux de restauration dentaire, elle est tolérée à hauteur de 40 à 50 $\mu\text{m}/\text{an}$, en sachant que l'usure de l'émail est estimée à 50 $\mu\text{m}/\text{an}$ dans le cas des molaires et 30 $\mu\text{m}/\text{an}$ dans le cas des prémolaires. D'après les études cliniques, pour les matériaux composites l'usure serait de 10-20 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour les zones marginales d'une réparation postérieure, jusqu'à parfois être inférieure à 5 μm . Elle peut être de 3 à 5 fois supérieure pour les zones avec contact entraînant une perte significative de la hauteur de la restauration [59].

5 Exemples de restaurations

5.1 Restauration de dent antérieure

Quelques étapes représentatives de la restauration d'une dent antérieure fracturée sont représentées sur la figure 29.



Façonnage du composite mimant la dentine.



Définition de l'anatomie vestibulaire.

Application de l'émail vestibulaire.



Etape de polissage de la restauration.

Photopolymérisation de l'émail vestibulaire.



Résultat final après une semaine.

Figure 29 - Etapes de restauration directe d'une dent antérieure fracturée (provenance des illustrations [15]).

5.2 Restauration de dent postérieure

Quelques étapes représentatives de la restauration de dents postérieures cariées sont représentées sur la figure 30.



Situation initiale.



Suppression des anciennes restaurations.



Etape de mordantage.



Application d'un adhésif.



Montage de la paroi distale en composite émail.



Etat après polymérisation de la paroi distale.



Pose du composite mimant la dentine.



Façonnage du composite mimant la dentine.



Pose du composite mimant l'émail.



Façonnage du composite mimant l'émail.



Finitions diverses après polymérisation de l'émail.



Résultat final après restauration complète.

Figure 30 - Etapes de restauration directe de dents postérieures cariées (provenance des illustrations [15]).

Conclusion

Dans cet article, il a été montré le degré de sophistication des composites actuels dont les optimisations successives ont su tirer profit des avancées dans les différentes disciplines scientifiques. Les praticiens ont dû se perfectionner dans le domaine de la dentisterie restauratrice et devenir aussi, pour la plupart, de véritables artistes au regard des exigences des patients en termes d'esthétique. Mais le lecteur l'aura compris la pose d'un composite dentaire est réellement l'affaire de spécialistes et n'a qu'une ressemblance lointaine avec la pose d'un amalgame. Mal maîtrisée la restauration dentaire, avec un composite, peut évoluer rapidement vers des complications (caries secondaire, libération de monomères...) et limiter sérieusement la durée de vie de la réparation. Tout cela bien sûr quelles que soient les performances élevées du matériau *in vitro*. Concernant la biocompatibilité, la présence de monomères « toxiques » ainsi que l'incertitude sur les nanoparticules ont orienté les recherches, dans le domaine, vers d'autres approches. Les ormocers ont été développés dans ce sens ainsi que de nouveaux matériaux de restauration dentaire à base minérale. Une autre voie explorée est la mise au point de produits dentaires biogéniques. En théorie, ils permettent de reconstruire les dents et de soigner des caries en s'affranchissant des traitements à base de matériaux synthétiques [73].

Glossaire

Adhésif ; *Adhesive*

Biomatériau d'interface qui contribue à former un lien adhérent et étanche entre les tissus dentaires (émail et dentine) et les biomatériaux de restauration.

Amalgame ; *Amalgam*

Alliage de mercure et d'autres métaux utilisé depuis plus de 150 ans comme matériau de restauration dentaire, principalement pour l'obturation des molaires.

Carie ; *Tooth decay*

Affection de la dent, qui subit une altération de l'émail puis de la dentine. Elle entraîne la formation de cavités et la destruction progressive de la dent avec des conséquences potentiellement graves.

Cuspide ; *Cusp*

Éminence des molaires et des prémolaires, sur la face qui est en contact avec la dent opposée.

Facteur C ; *C-factor*

Il représente le rapport du nombre de surfaces du composite collées par rapport au nombre de surfaces non collées dans une cavité.

Inlay/onlay ; *Inlay/onlay*

Pièces prothétiques qui se posent, comme leur préfixe l'indique, sur ou dans la dent. Leur rôle est d'aider à la reconstruction d'une dent qui a souffert de problèmes d'hygiène bucco-dentaire, de caries ou de fissures.

Mordançage ; *Etching*

Attaque acide des tissus dentaires, principalement la partie minérale, pour faciliter l'adhésion des restaurations.

Taux de conversion ; *Degree of Conversion (DC)*

Il correspond au nombre de moles de doubles liaisons carbone-carbone ayant réagi par rapport au nombre de moles total de doubles liaisons carbone-carbone initialement présentes.

Tenon dentaire ; *Dental post*

Pièce de fixation en composite fibré implantée dans une dent dévitalisée dont le rôle est de maintenir en place une couronne dentaire.

Valence du motif monomère ;

Elle correspond au nombre de liaisons covalentes que le monomère peut établir avec les motifs voisins [AM 3040 V1].

Composites dentaires

par **Frédéric CHAPUT**

Docteur en science des matériaux céramiques, Directeur de Recherche au CNRS

Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure de Lyon, France

Anne-Charlotte FAURE

Docteur en chimie inorganique

Responsable Recherche et développement

ITEN, Dardilly, France

Sources bibliographiques

- [1] BOWEN (R.L.) - The Journal of the American Dental Association, 66, p. 57-64 (1963).
- [2] Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate – US Patent 3066112 (1962).
- [3] SOFAN (E.) et al. - Annali di Stomatologia, VIII, p. 1-17 (2017).
- [4] BAYNE (S.C.) - The Journal of the American Dental Association, 144, p. 42S-46S (2013).
- [5] BLACK (G.V.) - A work on operative dentistry, vol. I and II, Chicago: The Medico-Dental Publ.Co, (1908).
- [6] <https://dentodontics.com/2015/02/26/g-v-blacks-classification-of-cariou-lesions/comment-page-1/#comment-674>
- [7] LASFARGUES (J.J.) - EMC (Elsevier SAS, Paris), Odontologie, 23-069-A-10, p. 1-19 (2006).
- [8] <https://www.dentalespace.com/praticien/formationcontinue/guide-decision-therapeutique-lesions-carieuses/> (Illustrations Dr. Franck Decup) ;
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:06-10-06smile.jpg> ;
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:MandibularLeftFirstMolar08-15-06.jpg> ;
<https://www.studiodentaire.com/fr/glossaire/cuspide.php> (Illustration Dr. Anto Youssef).
- [9] <https://www.dentaly.org/inlay-core-ou-onlay-le-guide-complet/>
- [10] <http://proyectoshm.com/style/time-saving-esthetic-restorations> (Illustration Dr. Gaetano Paolone).
- [11] LASFARGUES (J.J.) - *Les résines composites : Applications en dentisterie restauratrice*. SNPMD (2007).
- [12] SIDERIDOU (I.D.) - Dental polymer composite, 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).
- [13] VAIDYANATHAN (T.K.) et al. - Dental Materials, 33, p. 1-11 (2017).
- [14] https://en.wikipedia.org/wiki/Dental_composite
- [15] Site internet « STYLEITALIANO » : <http://proyectoshm.com/style/>
- [16] PEUTZFELD (A.) - European Journal of Oral Sciences, 105, p. 97-116 (1997).
- [17] MILETIC (V.) - *Dental Composite Materials for Direct Restorations*, Springer

(2018).

[18] STANSBURY (J.W.) - Dental Materials, 28, p. 13-22 (2012).

[19] MOSZNER (N.) et al. - Composites for Dental Restoratives dans *Polymers for Dental and Orthopedic Applications*, CRC Press Taylor and Francis Group, p. 13 (2007).

[20] TRUJILLO-LEMON (M.) et al. - Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 44, p. 3921–3929 (2006).

[21] Dental filling materials – US Patent 3825518 (1974).

[22] MOSZNER (N.) et al. - Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 50, p. 4369-4402 (2012).

[23] ILIE (N.) et al. - Australian Dental Journal, 56, p. 59-66 (2011).

[24] Compositions for Dental composites with tricyclo[5.2.1.02.6]decane derivatives - US Patent 2010/0076115 (2010).

[25] Dimer acid-derived dimethacrylates and use in dental restorative compositions - US Patent 11568383 (2004).

[26] BOARO (L.C.) et al. - Dental Materials, 29, p. 398-404 (2013).

[27] STANSBURY (J.W.) - Journal of Dental Research, 71, p.1408-1412 (1992).

[28] WEINMANN (W.) et al. - Dental Materials, 21, p. 68-74 (2005).

[29] SAKAGUCHI (R.L.) et al. - *Craig's restorative dental materials*, 13th edition, Elsevier (2012).

[30] MOSZNER (N.) et al. - Macromolecular Materials and Engineering, 292, p. 245-271, (2007).

[31] CANCEILL (T.) et al. - Biomatériaux Cliniques, 2, p. 14-16 (2017).

[32] <https://www.isc.fraunhofer.de/en/fields-of-activity/applications/dental-applications.html> ; <https://www.ormocere.de/en.html>.

[33] WOLTER (H.) et al. - Materials Research Society Symposium Proceedings, 346, p. 143-149 (1994).

[34] PAGES (P.) - Concept et applications des Ormocers en odontologie : Une véritable alternative aux résines d'obturation conventionnelles ? Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier (2018).

[35] RANDOLPH (L.D.) et al. – Dental Materials, 32, p. 1586–1599 (2016).

[36] MITRA (S.B.) et al. – JADA, 134, p. 1382-1390 (2003).

[37] British Dental Journal, 220, p. 213 (2016).

[38] <http://polydispensing.com/products/melangeurs-planetaires/>.

[39] https://fr.wikipedia.org/wiki/Composite_dentaire.

[40] RANDOLPH (L.D.) et al. - Developing a more appropriate classification system for modern resin-based composite technologies, chapitre dans Dental Composite Materials for Direct Restorations, Springer (2018).

[41] <https://www.mathcurve.com/fractals/baderne/baderne.shtml>, Illustrations Robert FERRÉOL.

[42] FERRACANE (J.L.) - Dental Materials, 27, p. 29-38 (2011).

[43] MANHART (J.) et al. - Swiss Dental Journal, 124, p. 29-37 (2014).

[44] KLAPDOHR (S.) et al. - Monatshefte für Chemie, 136, p. 21-45 (2005).

[45] ZE BING (L.) et al. – Microporous and Mesoporous Materials, 175, p. 1-7 (2013).

[46] ANTONUCCI (J.M.) et al. - Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 110, p. 541-558 (2005).

[47] DE MONREDON-SENANI (S.) - Interaction Organosilanes / Silice de précipitation, du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (2004).

[48] TANAKA (R.) - Journal of Dental Research, 87, p. 666-670 (2008).

[49] TELITEL (S.) - Des systèmes amorceurs hautes performances pour les photopolymérisations radicalaires, cationiques ou radicalaires contrôlées, Thèse de Doctorat de l'Université de Haute Alsace (2015).

- [50] Method of repairing teeth using a composition which is curable by irradiation with visible light - US Patent 4,089,763 (1978).
- [51] STANSBURY (J.W.) – Journal of Esthetic Dentistry, 12, p. 300-308 (2000).
- [52] SINGH (S.) - International Journal of Applied Dental Sciences, 3, p. 17-20 (2017).
- [53] CHEN (Y.C.) - Dental Materials, 23, p. 655-664 (2007).
- [54] TEHFE (M.A.) - Etude de nouveaux systèmes amorceurs pour des polymérisations radicalaires ou cationiques, Thèse de Doctorat de l'Université de Haute Alsace (2011).
- [55] MOSZNER (N.) - Dental Materials, 24, p. 901-907 (2008).
- [56] HAAS (M.) - Chem. Eur. J., 24, p. 8258-8267 (2018).
- [57] Ivoclar Vivadent R&D Report, N°19, (2013).
- [58] RANDOLPH (L.D.) et al. - Composition of dental resin-based composites for direct restorations chapitre dans Dental Composite Materials for Direct Restorations, Springer (2018).
- [59] VREVEN (J.) et al. - EMC (Elsevier SAS, Paris), Odontologie, 23-065-E-10, 2005.
- [60] LEE (Y.K.) - Dental Materials Journal, 35, p. 845-854 (2016).
- [61] SPANGE (S.) et al. - Angew. Chem. Int. Ed., 41, pp. 1729-1732 (2002).
- [62] FERRACANE (J.L.) - Dental Materials, 29, p. 51–58 (2013).
- [63] BAYNE (S.C.) - Dental Materials, 28, p. 52-71 (2012).
- [64] FERRACANE (J.L.) et al. - Dental Materials, 33, p.1171-1191 (2017).
- [65] ILIE (N.) et al. - Dental Materials, 33, p.880-894 (2017).
- [66] FERRACANE (J.L.) - Dental Materials, 22, p. 211–222 (2006).
- [67] CAZALAS (T.) - Traitement des lésions d'usure : survie des restaurations par méthodes directes et indirectes en matériaux composite. Revue systématique de la littérature, Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux (2017).
- [68] JAGER (S.) - Les résines composites fluides : données actuelles, Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine (2011).
- [69] ALESSANDRI (M.) - Propriétés physico-mécaniques comparées des composites Bulk à travers une revue systématique de la littérature, Thèse de Doctorat de l'Université de Nice-Sofia Antipolis (2017).
- [70] ILIE (N.) et al. - Operative Dentistry, 38-6, p.618-625 (2013).
- [71] ILIE (N.) et al. - Clinical Oral Investigations, 17, p.185–193 (2013).
- [72] NGUYEN (P.) - Les polymères utilisés dans les composites dentaires : concept, développement et perspectives, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes (2006).
- [73] DOGAN (S.) et al. - ACS Biomater. Sci. Eng., 4, p.1788-1796 (2018).

À lire également dans nos bases

- DECKER Christian. - *Polymérisation sous rayonnement UV*. [AM3044 V1], Plastiques et composites (2000).
- FELDER Eric et MONTMITONNET Pierre. - *Théorie de l'usure -Mécanismes d'usure* [TRI501 V1], Frottement, usure et lubrification (2016).
- FONTANILLE Michel et VAIRON Jean-Pierre. - *Polymérisation* [AM3040 V1], Plastiques et composites (2009).
- FRANCOIS Dominique. - *Essais de mesure de la ténacité - Mécanique de la rupture* [M4166 V1], Etude et propriétés des matériaux (2007).
- HAMAIDE Thierry. - *Polymérisations en chaîne- Mécanismes* [J5830 V2], Plastiques et composites (2017).

Ouvrages

DIETSCHI (D.) et al. - *Restaurations esthétiques collées*. Quintessence International, Paris (1997).

LASFARGUES (J.J.) - *Les résines composites : Applications en dentisterie restauratrice*. SNPMD (2007).

MILETIC (V.) - *Dental Composite Materials for Direct Restorations*. Springer (2018).

MOUNT (G.J.) et al. - *Préservation et restauration de la structure dentaire*. DeBoeck Université (2002).

RASKIN (A.) - *Les résines composites*. Université Médicale Virtuelle Francophone, support de Cours (2010).

Événements

Salon : International Dental Show (IDS), le plus grand salon dentaire européen, a lieu tous les deux ans à Cologne (Allemagne) (années impaires) <http://english.ids-cologne.de/>

Congrès et salon : ADF, tous les ans à Paris. <http://www.adfcongres.com/fr/>

Normes et standards

ISO Art dentaire : Produits de restauration à base de polymères ISO 4049 : 2009 ISO, 2009.

ISO Dispositifs médicaux ISO 13485 : 2016 ISO, 2016.

ISO Plastiques : Détermination de la ténacité à la rupture (GIC et KIC). Application de la mécanique linéaire élastique de la rupture (LEFM) ISO 13586 : 2018 ISO, 2018.

ISO Produits dentaires : Lignes directrices sur les essais de résistance à l'usure. Partie 1 : Usure par brosse des dents ISO/TS 14569-1 : 2007 ISO, 2007.

ISO Produits dentaires : Lignes directrices sur les essais de résistance à l'usure. Partie 2 : Usure par contact entre deux et/ou trois corps ISO/TS 14569-2 : 2001 ISO, 2001.

ISO Médecine bucco-dentaire : Rétraction à la polymérisation. Méthode de détermination de la rétraction à la polymérisation des matériaux de restauration à base de polymères ISO 17304 : 2013 ISO, 2013.

ASTM Standard test method for tensile properties of plastics ASTM D638 – 14, ASTM International, 2014.

ASTM Standard test Method for compressive properties of rigid plastics ASTM D695 - 15, ASTM International, 2015.

ASTM Standard test method for strain-controlled fatigue testing ASTM E606/E606M-12, ASTM International, 2012.

Brevets

Polysiloxane compound and dental materials that can be prepared from it
US9532931B2

Annuaire

Fabricants de composites dentaires :

3M : https://www.3mfrance.fr/3M/fr_FR/dentisterie/

Bisco : <https://www.bisco.com/>

Centrix : <https://www.centrixdental.com/>

Coltène : <https://www.coltene.com/fr/>

DMG : <http://fr.dmg-dental.com/>

Denmat : <https://www.denmat.com/>

Dentsply : <http://www.dentsply.fr/>

GC Europe: <https://www.gceurope.com/fr/>

Ivoclar Vivadent : <http://www.ivoclarvivadent.fr/fr/>

J. Morita : <https://www.jmoritaeurope.de/>

Kerr : <https://www.kerrdental.com/>

Kulzer : <https://www.kulzer.fr/>

Kuraray : <https://kuraraydental.com/>

Septodont : <http://www.septodont.fr/>

Tokuyama : <http://www.tokuyama-dental.com/>

Shofu : <http://www.shofu.com/>

Ultradent : <https://www.ultradent.com/>

Voco : <https://www.voco.dental/fr/accueil.aspx>