



HAL
open science

Étude expérimentale et numérique de l'infiltration de la dentine déminéralisée en surface par des résines composites

Elsa Vennat

► **To cite this version:**

Elsa Vennat. Étude expérimentale et numérique de l'infiltration de la dentine déminéralisée en surface par des résines composites. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Centrale Paris, 2009. Français. NNT : 2009ECAP0034 . tel-00441341v2

HAL Id: tel-00441341

<https://theses.hal.science/tel-00441341v2>

Submitted on 16 Mar 2010

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.

Étude numérique et expérimentale de l'infiltration de la dentine déminéralisée en surface par des résines composites

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 19 Octobre 2009

pour l'obtention du

Doctorat de l'Ecole Centrale Paris
(spécialité mécanique)

par

Elsa Vennat

Composition du Jury

Président : Henri Vandamme (LCPC, ESPCI)

Rapporteurs : Jacques Huyghe (Materials Technology Institute, Université d'Eindhoven)
Jacques Déjou (I.M.E.B, Université de la Méditerranée)

Examineurs : Denis Aubry, directeur de thèse (MSSMat, ECP)
Michel Degrange, co-directeur de thèse (URB2I, Université Paris Descartes)

Remerciements

Merci déjà à ceux qui vont lire ces lignes et les chapitres qui suivent.

Merci aux membres du jury d'avoir porté un regard intéressé et intéressant sur mes travaux.

Merci à Denis Aubry et Michel Degrange, qui m'ont appris à aimer la recherche.

Merci à mes co-bureaux qui ont toujours été là quand il fallait. C'était dur de sortir de la capsule mais on l'a fait !

Merci à Laurent, à Moune et à Ninou d'avoir été près de moi.

Merci aux membres du laboratoire MSSMat et de l'URB2I pour leur accueil.

Un merci particulier à Martine Paleczny, Françoise Garnier, Stéphane Legoff, Nadège Ols, Hélène Tardieux, Francis Armand pour leur aide et soutien dans différents domaines.

Table des matières

| | |
|---|-------------|
| Remerciements | i |
| Introduction | vii |
| Abréviations | xiii |
| 1 Problématique de l'adhésion à la dentine en dentisterie restauratrice | 1 |
| 1.1 La perte de substance dentaire et les moyens de restauration | 2 |
| 1.1.1 Quelques éléments sur la carie | 2 |
| 1.1.2 La restauration : les composites, une alternative aux amalgames | 5 |
| 1.2 La dentine | 10 |
| 1.2.1 Les tubules | 12 |
| 1.2.2 La dentine péritubulaire | 16 |
| 1.2.3 La dentine intertubulaire | 16 |
| 1.3 Principe de l'adhésion à la dentine dans le cadre de la restauration au composite | 25 |
| 1.3.1 Les systèmes mordantage-rinçage (M&R) | 27 |
| 1.3.2 Les systèmes auto-mordançants (SAM) | 28 |
| 1.3.3 Quelques données sur la chimie des adhésifs dentaires | 29 |
| 1.3.4 Le rôle du primaire | 31 |
| 1.3.5 Dégradations du joint | 32 |
| 1.3.6 Conclusion partielle : position du problème | 33 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1.4 | État actuel des connaissances du milieu poreux à infiltrer et de la couche hybride | 34 |
| 1.4.1 | Morphologie de la zone de dentine déminéralisée en surface | 34 |
| 1.4.2 | La dentine déminéralisée en surface puis infiltrée par une résine | 41 |
| 1.5 | Synthèse | 47 |
| 2 | Porosimétrie au mercure | 49 |
| 2.1 | Bibliographie | 50 |
| 2.1.1 | Les techniques d'observation et leurs apports | 51 |
| 2.1.2 | Les techniques de séchage | 53 |
| 2.1.3 | Intérêt de la porosimétrie par intrusion de mercure | 55 |
| 2.2 | Étude au porosimètre du réseau poreux à infiltrer | 55 |
| 2.2.1 | Principe | 56 |
| 2.2.2 | Préparation des échantillons | 56 |
| 2.2.3 | Analyse de la structure poreuse | 59 |
| 2.3 | Étude parallèle : évaluation de la lyophilisation | 70 |
| 2.3.1 | Comparaison des deux techniques de séchage à l'aide de l'imagerie MEB | 70 |
| 2.3.2 | Rappel des résultats obtenus en porosimétrie et évaluation de la lyophilisation | 76 |
| 2.3.3 | Fiabilité de la lyophilisation | 76 |
| 2.4 | Bilan des essais au porosimètre | 77 |
| 3 | Effets capillaires dans le réseau de fibres de collagène | 79 |
| 3.1 | Le réseau de fibres de collagène | 81 |
| 3.1.1 | Le choix d'un modèle où les fibres sont matérialisées implicitement | 81 |
| 3.1.2 | Validation du modèle : écoulement autour d'une fibre | 84 |
| 3.1.3 | Validation du modèle : étude de la perméabilité | 92 |
| 3.2 | L'importance des phénomènes capillaires | 99 |
| 3.2.1 | Motivation | 99 |
| 3.2.2 | Définitions | 102 |
| 3.2.3 | Applications numériques dans le cas du réseau de fibres de collagène | 106 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.2.4 | Résolution numérique de l'équation de Laplace généralisée | 107 |
| 3.3 | Synthèse | 120 |
| 4 | Infiltration du réseau : mise en équations | 121 |
| 4.1 | Modélisation du front d'infiltration dans la dentine : étude bibliographique | 122 |
| 4.1.1 | Modéliser l'avancement d'un front, le choix de la méthode level set | 122 |
| 4.1.2 | La méthode level set | 125 |
| 4.1.3 | La prise en compte de la tension de surface dans les équations | 127 |
| 4.2 | L'infiltration de ce réseau par capillarité : les équations du problème | 128 |
| 4.2.1 | Le principe des puissances virtuelles | 129 |
| 4.2.2 | Couplage avec la méthode level set | 131 |
| 4.3 | Résultats intermédiaires | 132 |
| 4.3.1 | Montée capillaire dans un tube | 132 |
| 4.3.2 | Montée capillaire autour d'une fibre implicite entourée de parois explicites ou implicites | 135 |
| 4.3.3 | Influence de la viscosité des fibres sur l'évolution du front | 138 |
| 4.4 | Synthèse | 139 |
| 5 | Infiltration : résultats | 141 |
| 5.1 | Rappels : formulation faible et modélisation des fibres | 141 |
| 5.2 | Influence de certains paramètres sur l'infiltration du réseau fibreux | 142 |
| 5.2.1 | Influence de l'angle de contact | 144 |
| 5.2.2 | Influence de l'espace interfibrillaire | 148 |
| 5.2.3 | Influence de l'orientation des fibres | 151 |
| 5.2.4 | Bilan | 154 |
| 5.3 | Infiltration du réseau fibreux et des tubules | 155 |
| 5.3.1 | Les deux porosités de la dentine déminéralisée et leur modélisation | 155 |
| 5.3.2 | La dentine déminéralisée infiltrée par une résine (rappels) | 156 |
| 5.3.3 | Temps d'infiltration | 157 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.3.4 | Infiltration du réseau | 158 |
| 5.3.5 | Simulation d'un essai de porosimétrie | 164 |
| 5.4 | Synthèse | 168 |
| 6 | Perspectives | 169 |
| 7 | Conclusion | 175 |
| A | Volet expérimental | 179 |
| A.1 | Préparation des échantillons | 179 |
| A.2 | Porosimétrie : calcul de la porosité | 181 |
| A.3 | Observation des échantillons (matériel) | 183 |
| A.4 | Viscosité de différentes résines dentaires | 184 |
| A.5 | Préparation des échantillons pour observation de la couche hybride | 185 |
| B | Volet numérique | 187 |

Introduction

Contexte

Dans cette thèse, nous nous plaçons dans le contexte de la dentisterie restauratrice. Encore aujourd'hui, le praticien peut choisir d'utiliser un amalgame comme matériau d'obturation (après élimination d'une zone de dent cariée par exemple). Mais la restauration à l'amalgame entraîne une perte conséquente de dent saine. C'est pourquoi la thérapeutique des pertes de substances dentaires fait de plus en plus appel à des biomatériaux adhésifs à base de polymères. Ces biomatériaux constituent une bonne alternative aux matériaux d'obturation classiques, notamment aux amalgames, car ils permettent des traitements moins mutilants, plus esthétiques et surtout plus biocompatibles. Il s'agit donc de passer d'un modèle chirurgical invasif à un modèle médical préventif.

L'adhésion de ces biomatériaux à l'émail ne pose aujourd'hui plus de problème majeur (dans le cadre des systèmes classiques mordantage et rinçage, M&R) alors que l'adhésion à la dentine est mal maîtrisée. Mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans le processus de restauration à base de biomatériaux est donc un enjeu majeur de santé publique. L'adhésion des systèmes composites à la dentine immédiatement après fraisage est peu satisfaisante. C'est pourquoi la dentine est déminéralisée avant application du système de restauration : la partie minérale constituée de cristaux d'hydroxyapatite est éliminée. Cette déminéralisation permet de dénuder un réseau de fibres de collagène de type I dont l'infiltration va piloter l'adhésion (et donc la durabilité du joint scellé). Or, la durabilité des restaurations à base de résine composite n'est pas suffisante

donc une connaissance des phénomènes ayant lieu pendant l'infiltration notamment du réseau fibreux est cruciale afin de savoir comment améliorer celle-ci. Pour cela, un modèle de l'infiltration dentinaire est proposé dans cette thèse et nous nous restreindrons :

- au substrat dentinaire,
- aux systèmes de restauration à base de résine composite car ils présentent des avantages non négligeables face aux amalgames,
- aux systèmes dits M&R2 (c'est-à-dire mordantage et rinçage en deux temps) car ce sont les plus performants de nos jours en matière de résistance mécanique.

Contribution

L'infiltration de la dentine déminéralisée par une résine est un point sensible de l'adhésion à la dentine. La dentine déminéralisée tout comme la dentine restaurée ont beaucoup été observées alors que la dynamique de l'avancement du front de résine à travers le réseau poreux est mal connue. Dans cette thèse, nous proposons un modèle géométrique de la dentine déminéralisée à partir de données de la littérature et de données complémentaires obtenues expérimentalement. Le modèle géométrique construit, son infiltration est simulée afin de déterminer les paramètres influents.

Des essais de porosimétrie par intrusion de mercure sont réalisés sur la dentine déminéralisée afin d'obtenir des informations sur la porosité, les tailles de pores et leur distribution. Deux familles de tailles de pores sont obtenues : la première, correspondant aux tubules et microbranches, autour de $1\mu\text{m}$ et la deuxième, correspondant aux espaces interfibrillaires, autour de 50nm . La porosité de la dentine déminéralisée est estimée à 70% avec une contribution égale des deux familles de pores à la porosité totale. La porosité du réseau de fibres de collagène est déduite : elle est de 55%. Ces données n'avaient jamais été estimées à notre connaissance et sont utilisées pour construire le modèle géométrique de la dentine déminéralisée. De plus, la lyophilisation, une technique de séchage peu utilisée en odontologie est évaluée et semble très adaptée au séchage avant des essais de porosimétrie par intrusion de mercure et pour des observations au microscope

électronique à balayage (MEB).

Un modèle géométrique particulier est construit. Les fibres sont matérialisées par une zone de viscosité élevée. Le modèle est validé par le biais de tests préalables. La perméabilité du réseau de fibres de collagène de la dentine est déterminée, elle est de l'ordre de 10^{-18}m^2 . La prise en compte du milieu poreux n'a jamais été réalisée de cette façon à notre connaissance pour l'estimation de la perméabilité. Cette méthode est intéressante car le milieu poreux n'est pas maillé et est uniquement pris en compte par une viscosité hétérogène.

La géométrie particulière aux espaces interfibrillaires de l'ordre de grandeur nanométrique du réseau de fibres de collagène nous a poussé à s'interroger sur la prépondérance des forces capillaires. Nous montrons donc son importance à l'aide d'applications numériques en utilisant des équations classiques de montée capillaire et en mettant en place un dispositif expérimental pour observer les ménisques autour de réseaux fibreux à l'échelle du visible. De plus, la résolution de l'équation de Laplace généralisée nous permet d'obtenir la montée capillaire autour de fibres verticales.

Les équations d'infiltration capillaire d'un fluide dans un milieu poreux sont mises en place en couplant les équations de Navier Stokes et la méthode level set. Ces équations sont valables pour tout milieu poreux et sont appliquées au cas de la dentine déminéralisée. La montée capillaire d'un fluide mouillant dans la dentine déminéralisée est simulée. La principale conclusion est que l'augmentation du temps d'application de la résine n'améliore pas l'infiltration du réseau fibreux. Ensuite, la simulation d'un essai de porosimétrie est réalisée. L'infiltration par le liquide non mouillant nécessite l'application d'une pression et pour simuler un essai de porosimétrie, une pression croissante est appliquée. La courbe du volume infiltré en fonction de la pression est obtenue et deux tailles de pores distinctes apparaissent correspondant aux tubules et aux espaces interfibrillaires. Un outil de simulation d'un essai de porosimétrie a donc été mis en place bien qu'il nécessite encore un ajustement pour que les courbes expérimentale et numérique correspondent parfaitement.

Organisation du mémoire

Dans un premier chapitre, le cadre global de notre étude est mis en place. Une étude bibliographique sur les pertes de substances dentaires, les méthodes de restauration et en particulier la restauration à base de résine composite est menée. Les avantages des résines composites sont présentés ainsi que les défis à relever pour les rendre plus performantes quant à leur adhésion sur la dentine. Comme l'adhésion à la dentine pose aujourd'hui encore des problèmes, nous nous sommes intéressés par le biais d'une étude bibliographique ainsi qu'une étude au microscope électronique à balayage (MEB) au substrat dentinaire minéralisé, déminéralisé et enfin déminéralisé infiltré. Cette étude montre que le substrat dentinaire a fait l'objet de nombreuses études qualitatives et que sa morphologie avant et après infiltration par une résine est bien connue. Mais, aucune étude dynamique du passage de la dentine de l'état déminéralisé à l'état infiltré n'a encore été réalisée, ce qui justifie l'objectif de cette thèse qui est de modéliser cette infiltration pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et surtout souligner les facteurs qui perturbent l'infiltration. De plus, aucune étude quantitative sur la porosité, les tailles de pores de la dentine déminéralisée et leur distribution n'a été menée, ce qui montre l'intérêt d'une étude au porosimètre.

Dans le deuxième chapitre, une étude au porosimètre par intrusion de mercure est menée afin de déterminer la porosité, les tailles de pores de la dentine déminéralisée (et séchée) et leur distribution. Les deux tailles de pores de la dentine déminéralisée correspondant aux tubules et aux espaces interfibrillaires sont bien retrouvées. La porosité totale de la dentine déminéralisée est estimée à 70%. La porosité du réseau fibreux est déduite (55%). Cette étude a aussi permis de comparer deux techniques de séchage : le séchage à l'héxaméthylsilazane et la lyophilisation. La lyophilisation est plus adaptée aux essais de porosimétrie.

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation géométrique du réseau de fibres de collagène et aux conséquences de la géométrie sur les effets capillaires. Les données des chapitres 1 et 2 sont utilisées afin de reproduire au mieux la géométrie du réseau fibreux. Les fibres sont modélisées par des zones cylindriques de viscosité élevée (modélisation dite "implicite"), elles ne

sont donc pas des solides rigides (modélisation dite "explicite"). Nous comparons l'écoulement autour d'une fibre implicite à celui autour d'une fibre explicite. Les écoulements sont comparables validant ainsi notre choix de modélisation. La perméabilité intrinsèque est ensuite estimée, elle est de l'ordre de 10^{-18}m^2 . Les effets capillaires sont ensuite définis et quantifiés à l'aide des équations classiques de la capillarité dans le cadre de la géométrie du réseau de fibres de collagène. Il est montré que ces effets sont prépondérants sur les autres phénomènes. Une première approche pour la détermination de la position de la membrane capillaire (interface entre le fluide infiltrant et le fluide initialement présent dans le réseau) est abordée. Il s'agit de mettre en place l'équation de Laplace généralisée et de la résoudre dans le cadre de fibres verticales. Ici l'état final du front d'infiltration est déterminé mais son évolution n'est pas connue.

Dans le quatrième chapitre, les équations pour déterminer la dynamique de l'avancée du front sont mises en place. Il a été choisi d'utiliser les équations de Navier Stokes couplées avec une méthode de type level set pour suivre le front. En écrivant le principe des puissances virtuelles apparaît un terme fixant l'angle de contact de la membrane capillaire avec les fibres et les autres parois. Ce terme engendre la traction de la membrane et fait avancer le front. La formulation ainsi obtenue est alors testée sur des exemples simples : la montée ou descente dans un tube capillaire et la formation d'un ménisque autour d'une fibre implicite. Ces exemples montrent la nécessité de prendre en compte la fibre non plus comme une zone de haute viscosité mais uniquement comme le lieu de la tension capillaire (à l'intersection avec une paroi).

Le cinquième chapitre est consacré aux résultats. L'effet de différents paramètres sur l'infiltration de réseaux fibreux simples est investigué. Puis, le modèle complet de la dentine déminéralisée est infiltré par un liquide mouillant et par un liquide non mouillant. Un essai de porosimétrie est simulé et la courbe du volume infiltré en fonction de la pression est obtenue.

Abréviations

AFM : Microscope à force atomique

DEJ : Jonction amélo-dentinaire

EDTA : Acide éthylène diamine tetra acétique

HAP : Hydroxyapatite

HMDS : Hexaméthylsilazane

MEB : Microscope (ou microscopie) électronique à balayage

MET : Microscope (ou microscopie) électronique à transmission

M&R : Mordançage et rinçage

SAM : Système auto-mordançant

SAXS : Diffusion de rayons X aux petits angles (small angle X-Ray scattering)

US : Ultra-son

VER : Volume élémentaire représentatif

Chapitre 1

Problématique de l'adhésion à la dentine en dentisterie restauratrice

La carie reste encore aujourd'hui la maladie chronique la plus répandue dans le monde ([SIP07]) et constitue donc une des causes de perte de substance dentaire avec les lésions non carieuses et les traumatismes. La longévité et la biocompatibilité¹ de la restauration de la dent sont donc des enjeux de santé publique. Des nouveaux systèmes de restauration à base de biomatériaux² sont de plus en plus utilisés en dentisterie restauratrice et remplacent petit à petit les amalgames. Ces biomatériaux représentent en dépit de certains défauts l'alternative la plus attractive à l'amalgame ([Las98]). Le but est de passer d'un modèle chirurgical invasif où le matériau de restauration est non-adhésif, inerte et inesthétique au modèle médical préventif où le matériau de restauration est adhésif, bioactif et invisible ([Las98]). La carie et différentes techniques de restauration directe sont discutées dans la partie 1.1 et l'intérêt de l'utilisation de **résines composites** est mis en avant.

Comme l'adhésion des résines composites de type "mordançage-rinçage" à l'émail est maîtrisée

1. Biocompatibilité : Capacité d'un matériau de provoquer une réponse biologique appropriée dans une application donnée ([WH97])

2. Biomatériaux : Matériaux non vivants utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques

Chapitre 1. Problématique de l'adhésion à la dentine en dentisterie restauratrice

par les praticiens et ne pose aujourd'hui plus de problème ([MMHT02]) et que l'adhésion à la dentine est encore problématique, nous nous intéressons en particulier à la **dentine** (partie 1.2). Ensuite, nous présentons les différents systèmes adhésifs à base de résine qui permettent l'adhésion à la dentine sans mutilation tissulaire excessive. Nous présentons leur principe d'adhésion basé sur la formation d'une **couche dite hybride** ([Nak82]) et les défauts éventuels de la restauration.

La modélisation de l'infiltration d'un réseau de fibres de collagène semble un moyen intéressant pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans la formation de la couche hybride. En effet, la couche hybride qui pilote l'adhésion est le résultat de l'infiltration d'un réseau de fibres de collagène de la dentine déminéralisée. Pour modéliser l'infiltration de ce réseau fibreux, certaines caractéristiques du réseau fibreux doivent être connues : le diamètre des fibres, leur orientation et la porosité du réseau. Ces caractéristiques sont examinées à travers une étude bibliographique et une étude MEB (menée pour confirmer et compléter la connaissance actuelle du réseau de fibres de collagène de la dentine). À travers cette étude, il est montré qu'une étude au porosimètre permettrait de quantifier la porosité de la dentine déminéralisée et de son réseau fibreux (qui n'a à notre connaissance jamais été quantifiée).

1.1 La perte de substance dentaire et les moyens de restauration

Nous évoquons brièvement la lésion carieuse dans cette partie mais il faut néanmoins noter que les lésions non carieuses (dues à des traumatismes par exemple) sont aussi des causes non négligeables de perte de substance dentaire.

1.1.1 Quelques éléments sur la carie

La carie dentaire est la pathologie la plus répandue dans le monde ([BR04]). La carie naît d'un déséquilibre physiologique entre les phases minérales des tissus dentaires et les fluides buccaux. Pour comprendre comment naît une carie, il est nécessaire de connaître les phénomènes qui se produisent à la surface de la dent. L'hydroxyapatite carbonatée, le composant minéral de l'émail,

1.1 La perte de substance dentaire et les moyens de restauration

la dentine et le cément est dans un environnement à pH neutre en équilibre avec l'environnement aqueux local. Si une diminution de pH se produit, alors l'hydroxyapatite de la dent se dissout (voir [MMHT02] pour plus de détails). C'est la phase de déminéralisation. Cette phase peut être inversée dans certaines conditions et c'est alors la phase de reminéralisation (voir figure 1.1).

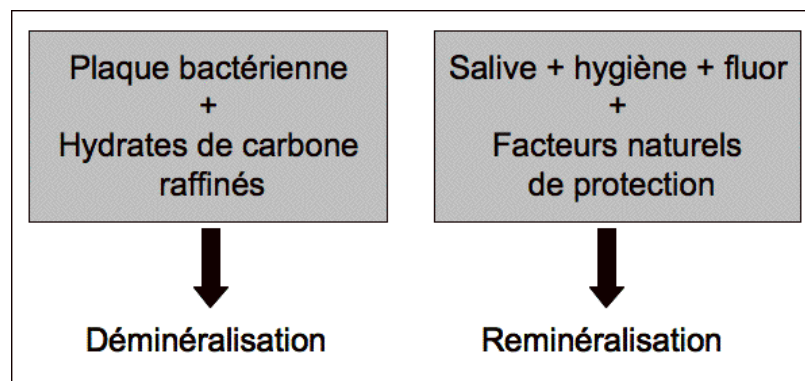


Figure 1.1 – Interaction des facteurs étiologiques dans la cavité buccale (d'après Mount et Humes [MMHT02])

La carie résulte du déséquilibre de ce cycle de déminéralisation-reminéralisation. La plaque dentaire ou biofilm est un film microbien se formant à la surface de la dent ([Fea00]). Différentes souches bactériennes polymorphes peuvent coloniser la surface de la dent dont certaines pathogènes comme les streptocoques mutans. La plaque bactérienne induit la fermentation d'hydrates de carbone (provenant de certains aliments et boissons) conduisant à la production d'acides organiques à la surface de la dent. Si le pH descend en dessous du seuil critique de 5,5 on observe une déminéralisation superficielle des tissus dentaires. Toutefois un flux salivaire normal a un effet tampon et permet quelques minutes de remonter le pH au dessus de ce seuil critique en induisant un reminéralisation. Si le pouvoir tampon salivaire est trop faible, la reminéralisation n'a pas lieu et la lésion carieuse progresse. La carie apparaît essentiellement dans les zones anfractueuses c'est-à-dire les parties sinueuses et profondes de la couronne dentaire (partie superficielle de la dent qui est visible par rapport à la racine qui est sertie dans la gencive). Ces zones sont particulièrement difficiles à nettoyer, ce qui favorise la survenue de carie.

Chapitre 1. Problématique de l'adhésion à la dentine en dentisterie restauratrice

La carie débute donc au niveau de l'émail et, en créant une petite cavité, elle va progresser de manière centripète et gagner les structures sous-jacentes, c'est-à-dire la dentine. Une fois la dentine atteinte, les bactéries pathogènes trouvent un environnement propice à leur croissance et à leur diffusion, à l'abri des défenses immunitaires de la salive. Les seuls moyens de défense du complexe dentino-pulpaire sont le flux centrifuge des fluides dentinaires intratubulaires sous l'effet de la pression intrapulpaire, d'une part, et, d'autre part, l'aptitude qu'a la pulpe d'accélérer un processus de minéralisation en regard de la lésion carieuse, formant une dentine moins perméable appelée dentine réactionnelle (voir figure 1.2). L'évolution des lésions carieuses est fonction de la cinétique de l'invasion et de la défense. Lorsque la propagation l'emporte, la lésion peut atteindre la pulpe, l'organe vital de la dent, générant son inflammation puis sans traitement son infection et sa nécrose. Une telle pathologie peut avoir une implication plus large, affectant les tissus de soutien de la dent (ligament, os) voire des répercussions systémiques.

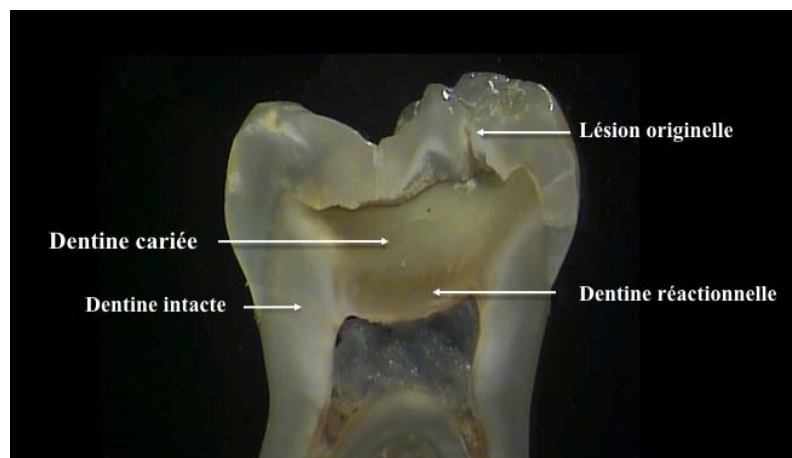


Figure 1.2 – Lésion carieuse

Il est important de traiter la carie au stade le moins avancé possible. Mais lorsque la lésion carieuse a dépassée l'épaisseur de l'émail, la reminéralisation devient impossible ; alors la perte de substance doit être remplacée par un matériau de restauration ([MMHT02]). Mount et Humes ([MMHT02]) proposent une classification des lésions carieuses en fonction du site et de la taille

1.1 La perte de substance dentaire et les moyens de restauration

de la carie qu'il est possible de faire correspondre à une classification plus ancienne celle de G.V. Black couramment utilisée dans la littérature. Pour chaque type de carie, il s'agit de bien choisir la technique de réparation car ces techniques présentent toutes des avantages et des inconvénients.

Les techniques de restauration sont abordées dans la partie suivante et nous verrons l'intérêt du composite comme matériau de restauration pour certains types de lésions carieuses.

1.1.2 La restauration : les composites, une alternative aux amalgames

La phase restauratrice est la phase réparatrice qui permet de corriger les séquelles de la maladie (la carie) ou du traumatisme en restaurant les fonctions originelles de l'organe lésé. En dentisterie restauratrice, il existe deux grandes familles de restauration : les restaurations directes et les restaurations indirectes. Nous restreindrons ici aux restaurations directes qui ne nécessitent pas de séquence de réalisation au laboratoire de prothèse. Dans cette partie, seront présentés différents types de restaurations directes et leurs indications. Nous nous sommes essentiellement basés sur l'ouvrage de Mount et Humes ([MMHT02]).

Le cahier des charges

Il est tout d'abord nécessaire de dégager les caractéristiques que doit vérifier la restauration pour remplir pleinement son rôle. Mount et Humes proposent de considérer les aspects suivants :

- La rétention du matériau dans la structure de la dent
- Sa capacité à protéger la structure résiduelle de la dent soumise aux contraintes de la mastication de manière immédiate et à long terme
- Sa capacité à prévenir la récurrence du processus carieux en formant un joint étanche au contact de la dent à restaurer, ou, en possédant un potentiel bio-actif
- L'esthétique

Mais, outre ces critères spécifiques, un matériau de restauration doit être **biocompatible** [GPMG08]. C'est une condition pré-requise de tout biomatériau. Cette qualité implique au mini-

Chapitre 1. Problématique de l'adhésion à la dentine en dentisterie restauratrice

Il n'y a aucun effet néfaste du biomatériau pour le patient porteur (absence de toxicité, de potentiel allergisant, mutagénicité voire de potentiel cancérigène). Idéalement, le biomatériau devrait induire une réponse biologique favorable du site où il est implanté. Pour un biomatériau de restauration, sa biocompatibilité est liée à son potentiel d'étanchéité³ ([DGPM08]). En effet, la perméabilité de la restauration produirait une sensibilité accrue et la possibilité aux bactéries de recoloniser la dent. Il est habituellement admis que la restauration doit être étanche à l'échelle du micromètre (celle de la bactérie) mais en fait c'est à une dimension bien plus faible (celle du nanomètre) que l'interface adhésif/tissu dentaire doit s'établir pour éviter la pénétration de fluides générateurs de sensibilités postopératoires ([Deg05a]).

Le cahier des charges étant établi, nous allons brièvement présenter les types de restaurations directes de la dent (amalgames, verres ionomères et résines composites) et montrer l'intérêt des résines composites.

Les amalgames dentaires

Un amalgame est un alliage composé d'un ou de plusieurs métaux associés à du mercure. L'amalgame dentaire est le produit d'une réaction d'amalgamation entre du mercure et des particules d'un alliage, contenant de l'argent, du cuivre et de l'étain en différentes proportions. C'est le matériau de restauration le plus ancien et encore le plus communément utilisé en dentisterie restauratrice ([MMHT02]).

Mais aujourd'hui, le problème du potentiel toxique éventuel des amalgames qui contiennent du mercure divise et ceux-ci tendent à être de moins en moins utilisés bien que leur effet néfaste sur la santé n'ait pas été prouvé ([Rou97]). Un des problèmes majeurs de l'amalgame est que le principe de rétention est mécanique plus qu'adhésif, le praticien procède à un encastrement mécanique qui nécessite une cavité volumineuse entraînant une perte de tissus non affectés (voir figure 1.3). De plus, une obturation à l'amalgame peut engendrer des phénomènes d'électrolyse buccale,

3. Etanchéité : Qualité de ce qui est étanche. L'interface entre une paroi dentinaire et un matériau de restauration ou d'obturation est dite étanche lorsque le joint matériau/dent s'oppose à toute infiltration de fluides et/ou de bactéries

1.1 La perte de substance dentaire et les moyens de restauration

générateur de corrosion donc de dégradation du matériau avec des conséquences potentielles sur le plan de la biocompatibilité. Paradoxalement, on explique aujourd'hui la remarquable longévité des amalgames par le biais de la corrosion qui se produit à l'interface dent-alliage ; les produits de corrosion comblant les défauts interfaciaux, d'une part, et possédant pour certains, des propriétés bactéricides, d'autre part.

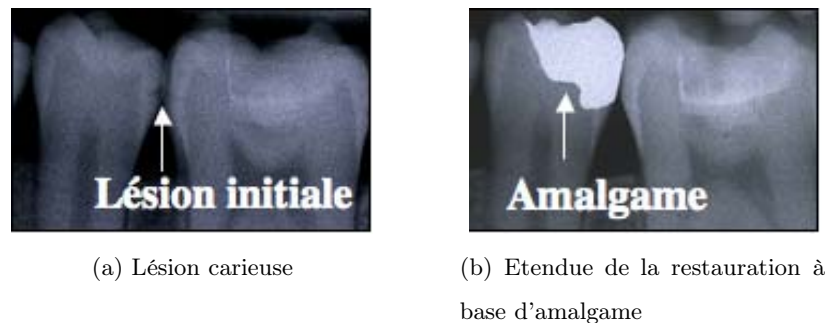


Figure 1.3 – Cliché radiographique avant et après une restauration à base d'amalgame. Le sacrifice tissulaire nécessaire à l'obturation à l'amalgame est considérable

Les résines composites et les verres ionomères

Les avantages des matériaux plastiques de restauration directe dont font partie les résines composites et les verres ionomères sont la conservation de la structure résiduelle de la dent, la facilité de mise en place, de réparation et de remplacement et leur esthétique. Les résines composites et les verres ionomères ont comme principe de rétention l'adhésion (micro-mécanique pour les résines composites, voir paragraphe 1.3, chimique pour les verre-ionomères et les deux pour les ciments verre-ionomère modifiés par adjonction de résine).

Les recommandations de Mount et Humes quant au choix de la restauration par rapport au type de lésion montrent que les verres ionomères sont recommandés pour de nombreux types de lésion. Mais sur certains types de lésion le **choix doit se faire entre amalgame et résine composite.**

Comparaison amalgame/résine composite : l'intérêt des composites

Le tableau 1.1 résume les avantages et inconvénients des résines composites et des amalgames en fonction du cahier des charges.

Tableau 1.1 – Avantages et inconvénients des résines composites et des amalgames

| Propriétés | Résine composite | Amalgame |
|-----------------------------------|------------------|----------|
| Conservation des tissus | ++ | - |
| Comportement biomécanique | ++ | - |
| Prévention des caries récurrentes | - | + |
| Longévité | +- | + |
| Biocompatibilité | +- | +- |
| Etanchéité à court terme | + | - |
| Mise en œuvre | - | ++ |
| Esthétique | ++ | - |
| Coût | +- | + |
| Total des + | 10 | 6 |

À la lecture de ce tableau, les résines composites ont donc plus de points positifs que les amalgames. Et leur intérêt majeur est de **conserver un maximum de tissus sains** ce qui les place dans le schéma médical préventif (voir [Las98]) ou "a minima" ([TVC⁺06]). L'adhésion micro-mécanique de la résine composite couplé à un adhésif est performant à court terme mais la liaison à long terme adhésif/dentine doit être améliorée ([MMHT02], [BCMW99], [CPMHDD⁺99], [MM98]). Mjör et Moorhead estiment la longévité médiane d'un amalgame à 15 ans et d'une résine composite à 8 ans. Le caractère esthétique est bien sûr à prendre en compte surtout pour les restaurations qui vont être visibles et ce sont les résines composites qui sont les plus esthétiques (voir figure 1.4). Sur cette figure, bien que la restauration composite soit récente et celle

1.1 La perte de substance dentaire et les moyens de restauration

à l'amalgame ancienne, il ne peut y avoir de comparaison esthétique. On note, par ailleurs, la présence de fissures sur les dents porteuses d'amalgame, preuve d'un mauvais comportement biomécanique.

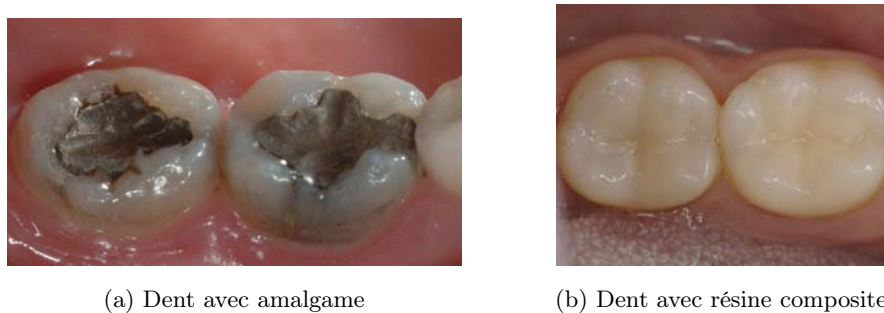


Figure 1.4 – Restaurations de deux molaires mandibulaires à l'amalgame (a) et au composite (b)

Un schéma de synthèse est proposé figure 1.5 illustrant le contexte global et l'intérêt des résines composites.

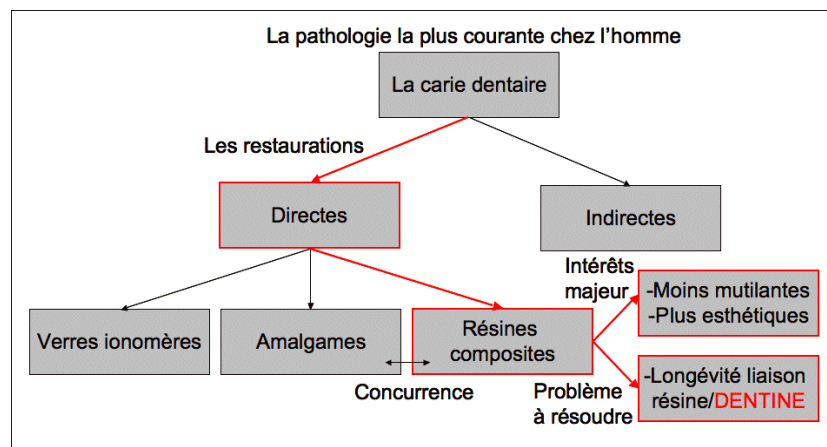


Figure 1.5 – Schéma illustrant le contexte et l'intérêt d'étudier les résine composites

1.2 La dentine

Nous venons de voir que les résines composites peuvent être un matériau de choix pour restaurer les dents mais il existe un problème de longévité lié à la liaison résine/dentine (voir synthèse figure 1.5 et [MMHT02], [BCMW99], [CPMHDD⁺99], [MM98]). Donc avant de décrire plus en détail le principe d'adhésion des restaurations à base de résines composites, rappelons les caractéristiques du substrat dentinaire.

La dentine est un tissu calcifié poreux et hétérogène présentant une physiologie propre. Elle présente une hétérogénéité tant structurale que chimique ou topographique. Les différentes zones la constituant sont définies sur la figure 1.6 (DEJ désigne la zone de jonction entre l'émail et la dentine).

Remarque : c'est dans la zone de dentine coronaire que sont prélevés les échantillons de la partie expérimentale (chapitre 2)

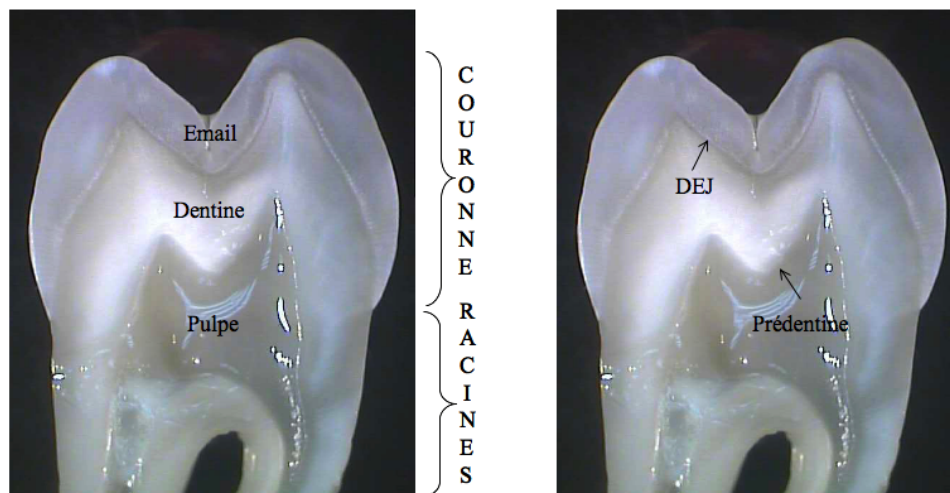


Figure 1.6 – Micrographies optiques d'une section longitudinale médiane d'une prémolaire maxillaire avec ces différentes entités structurales

La dentine est un composite biologique hydraté complexe. Minéralisée à 50% en moyenne volumique, elle est composée pour le reste de 20% de fluide et de 30% de matières organiques

1.2 La dentine

(principalement du collagène de type I auquel sera consacrée la partie 1.2.3) ([DV90]). Il est possible d'y distinguer différents éléments structurels principaux ([Mar93]) (voir figure 1.7) : les tubules (T sur la figure 1.7), la dentine péri-tubulaire (DP sur la figure 1.7), entourée de dentine intertubulaire (DI sur la figure 1.7). Les deux types de dentine (péri-tubulaire ou intertubulaire) sont constituées d'une matrice de fibres de collagène dans laquelle sont encapsulés des cristaux d'hydroxyapatite et diffèrent par leur taux minéral. Ces différents éléments sont décrits dans ce qui suit.

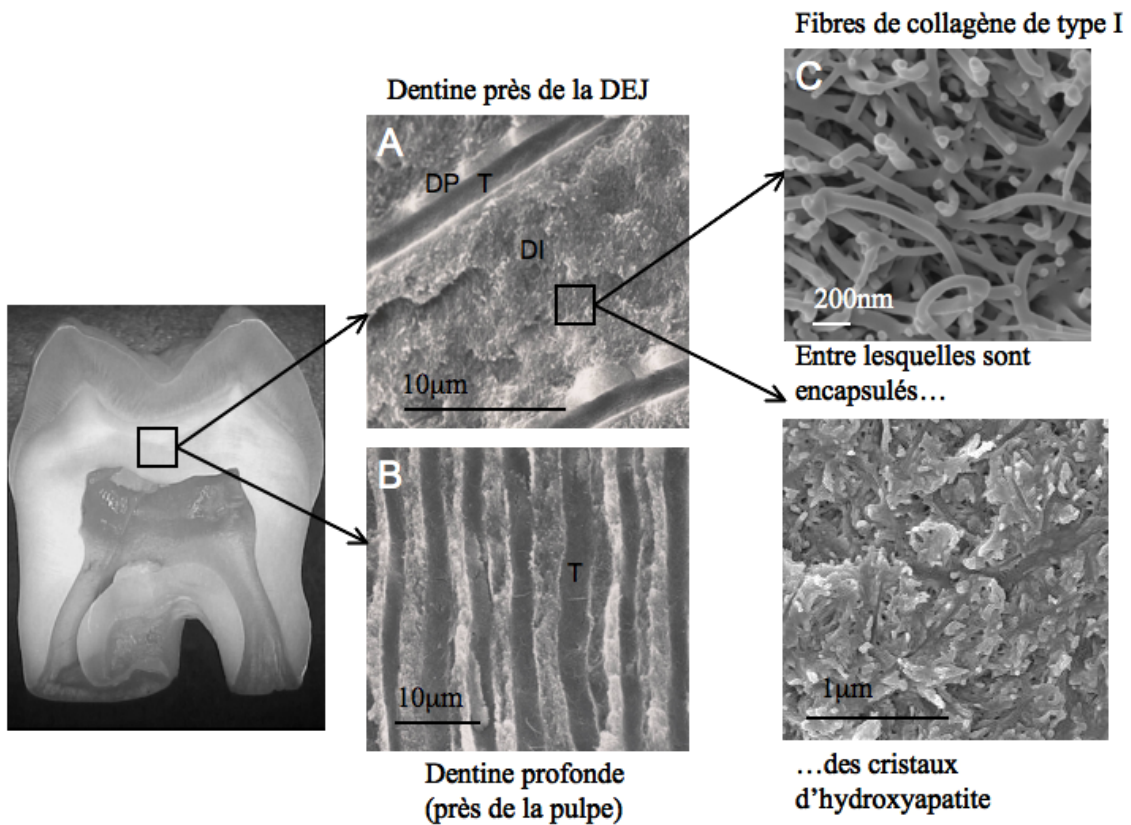


Figure 1.7 – Structure dentinaire : du macroscopique au nanoscopique

Il y a bien sûr de nombreux facteurs de variations de la structure notamment le type de dent (forme, taille), son âge, son passé pathologique.

1.2.1 Les tubules

La dentine est parcourue de micros tubes ou tubules. Chaque tubule a la forme d'un cône de petit diamètre $0,8\mu\text{m}$ à la jonction dentine-émail (notée DEJ) et de grand diamètre $3,0\mu\text{m}$ au contact de la pulpe. La densité de tubules varie d'environ $1,9 \cdot 10^6$ tubes/ cm^2 à la DEJ à $6,5 \cdot 10^6$ tubes/ cm^2 vers la pulpe (voir table 1.2). Cette variation de densité est illustrée figure 1.7 où sont distinguées dentine près de la DEJ (A) et dentine profonde (B) : la densité est nettement plus élevée en dentine profonde.

Tableau 1.2 – Porosité due aux tubules

| Auteur | Localisation | Diamètre tubule (μm) | Densité (tubules/ mm^2) | Porosité % |
|-----------------------|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------|
| [GB76] | Près de la pulpe | 2,5 | 45 000 | 7 |
| [GB76] | Dentine centrale | 1,2 | 29 500 | 1 |
| [GB76] | Dentine coronaire | - | - | 10 |
| [FSE92] | DEJ | - | 17 000 | - |
| [FSE92] | Dentine centrale | - | 29 000 | - |
| [FSE92] | Près de la pulpe | - | 51 500 | - |
| [KNW ⁺ 08] | | - | 13 700-32 300 | - |
| [NP98] | - | - | 19 000-45 000 | - |

De plus, il existe des canaux intermédiaires entre les tubules appelés branches (voir figure 1.8). Mjör et Nordhall font une description précise de ces canaux auxiliaires ou branches et les classent en trois familles ([MN96]). Les branches principales dont les diamètres varient de $0,5\mu\text{m}$ à $1\mu\text{m}$ forment typiquement des branchements en Y (comme sur la figure 1.8), ces branchements sont surtout présents dans les zones périphériques. Les branches dites fines dont les diamètres varient entre $0,3$ et $0,7\mu\text{m}$ forment un angle d'environ 45 degrés avec les tubules, elles sont abondantes dans les zones radiculaires où la densité des tubules est faible (près du cément). Les microbranches, de diamètre $25\text{-}200\text{nm}$ forment plutôt des angles droits avec les tubules et sont observées partout dans la dentine.

1.2 La dentine

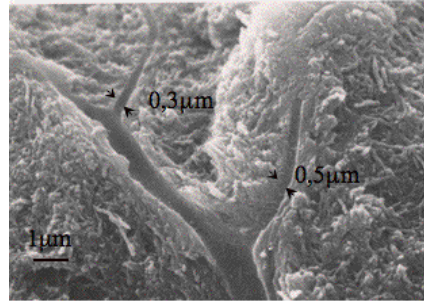


Figure 1.8 – Image électronique de canaux auxiliaires aux tubules

Ces tubules sont occupés par des fluides (liquide extracellulaire ou intercellulaire), des prolongements odontoblastiques et éventuellement de prolongements nerveux (en dentine profonde, près de la pulpe). Scott ([SS82]) indique que la composition des fluides dentinaires à celle du sérum. Le fluide dentinaire a été analysé par Coffey *et al.* ([CIB70]). Le fluide extrait de la dentine a un aspect transparent, jaune pâle et contient du sodium, du potassium et de la chlorure. Mais ces fluides dentinaires restent peu connus car ils ne peuvent être extraits qu'après préparation de la cavité impliquant des pollutions externes ([Gar03]). Il existe aussi une entité observée uniquement après déminéralisation (élimination de la partie minérale) appelée lamina limitans. Cette structure fibreuse et dense enveloppant les prolongements odontoblastiques n'est pas considérée par certains auteurs comme une singularité structurale ([Gar03]). Le contenu des tubules est illustré figure 1.9.

Les prolongements odontoblastiques sont les prolongements des cellules odontoblastiques ou odontoblastes (figures 1.10 et 1.11). Les odontoblastes sont à l'origine de la formation de la matrice collagénique appelée pré-dentine (voir sa localisation dans la dent figure 1.6) qui ensuite se minéralise pour donner la dentine. Pendant la dentinogénèse, les odontoblastes produisent les fibres de collagène en partant de la DEJ (jonction amélo-dentinaire) et se retirent de la DEJ laissant une extension cytoplasmique (un prolongement odontoblastique) dans chaque tubule ([Slo07], voir figure 1.12). Les prolongements odontoblastiques se séparent pour créer les branches ou canaux auxiliaires aux tubules ([SS82]) que nous avons évoqués précédemment.

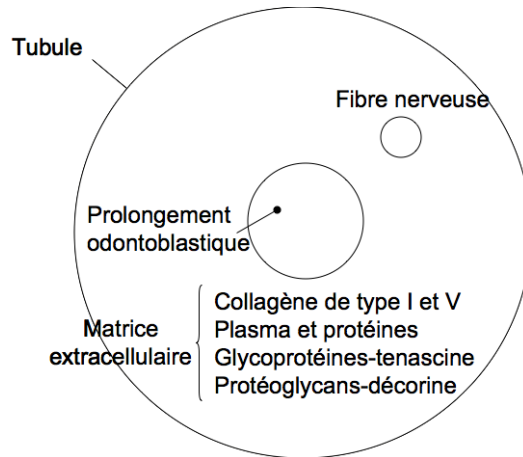


Figure 1.9 – Schéma illustrant le contenu des tubules ([Gar03])

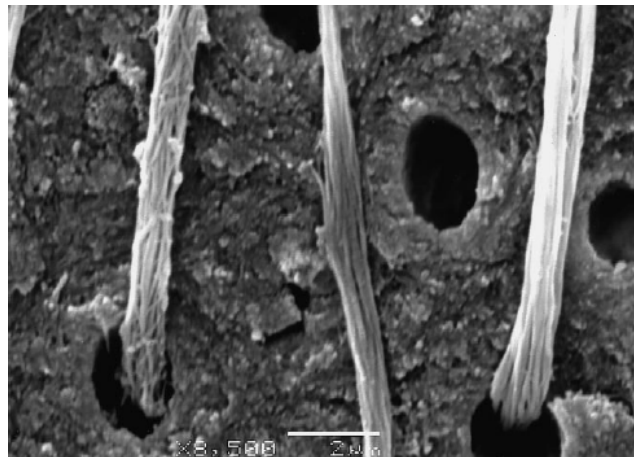


Figure 1.10 – Image électronique de prolongements odontoblastiques ([MSL00])

1.2 La dentine

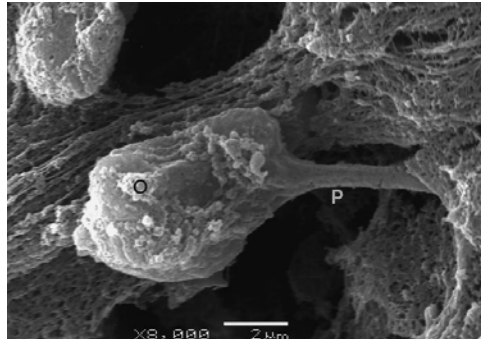


Figure 1.11 – Image électronique d'un odontoblaste (O) et de son prolongement (P) ([MSL00])

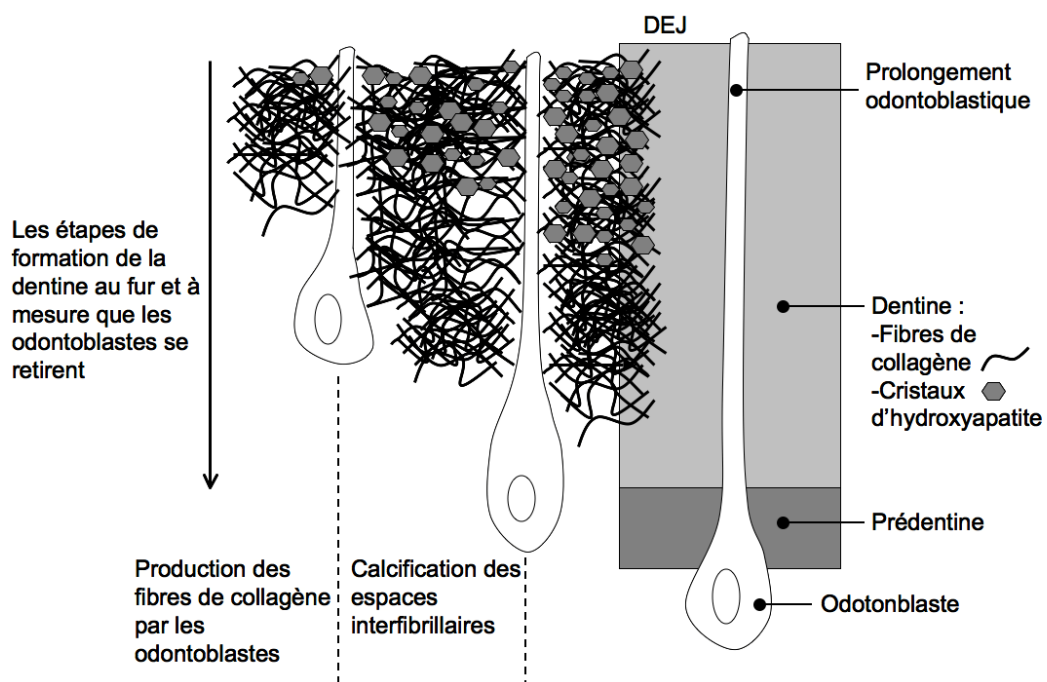


Figure 1.12 – Schéma illustrant les odontoblastes et leurs prolongements dans la dentine pendant la formation de celle-ci

Autour des tubules, il est possible de distinguer deux types de dentine : la dentine intertubulaire et la dentine péri-tubulaire qui sont décrites dans ce qui suit.

1.2.2 La dentine pérítubulaire

La dentine pérítubulaire est une zone située autour des tubules sur une épaisseur d'environ $1\mu\text{m}$ (notée DP sur les figures 1.7 et 1.13). La dentine pérítubulaire forme un collier autour des tubules et se distingue de la dentine intertubulaire par sa forte densité de minéralisation.

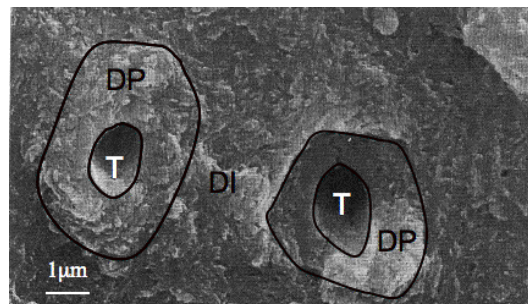


Figure 1.13 – Image MEB de dentine coronaire fracturée ([PCSH93]). DI=dentine intertubulaire. DP=dentine pérítubulaire

1.2.3 La dentine intertubulaire

La dentine intertubulaire est constituée principalement de collagène de type I et de cristaux d'hydroxyapatite carbonatée. Le composite naturel constitué par ces deux éléments crée une zone intermédiaire entre l'émail et la pulpe aux propriétés mécaniques très différentes ([Fra05]). Le réseau fibreux et les cristaux d'hydroxyapatite sont décrits dans ce qui suit.

Le réseau de fibres protéiques

La partie organique de la dentine est essentiellement du collagène de type I (90% selon Marshall [Mar93]). Lors de la dentinogénèse, le réseau de fibres de collagène est déposé par les odontoblastes au fur et à mesure que ceux-ci se retirent de la dentine (voir figure 1.12).

Pour présenter le réseau de fibres de collagène de la dentine nous nous sommes basés sur des considérations générales tirées du livre de Scott ([SS82]) et d'observations au MEB (microscope

1.2 La dentine

électronique à balayage), au MET (microscope électronique à transmission), à l'AFM (microscope à force atomique) et au synchrotron (méthode de diffusion aux petits angles, SAXS) de la littérature mais aussi sur une étude MEB que nous avons menée personnellement. L'étude s'intéressera particulièrement aux diamètres des fibres de collagène, aux espaces interfibrillaires et à l'orientation des fibres qui sont des paramètres utiles à la modélisation future.

Quelques éléments sur les fibres de collagène de type I

Avant de s'intéresser aux fibres de collagène de la dentine, nous rappelons brièvement certains éléments plus généraux sur les fibres de collagène.

Les collagènes sont les protéines les plus répandues chez les vertébrés. Le plus abondant est le collagène de type I que l'on retrouve dans les tendons, la peau, les os, les ligaments, la cornée et la dentine. Les collagènes constituent une superfamille de macromolécules constituées par une trentaine de génotypes différents. Le collagène fibrillaire est formé de fibrilles constituées de trois longues hélices alpha reliées entre elles par des ponts disulfures (voir figure 1.14). L'assemblage des 3 hélices alpha constitue une molécule de tropocollagène qui fait 300nm de longueur pour 1,5nm de diamètre. Les monomères de tropocollagène s'assemblent longitudinalement et latéralement de manière très régulière, formant une striation périodique de 67nm. Il est important de noter que ce qui est ici appelé fibrille (de diamètre environ 50nm) correspond à ce que l'on a appelé fibre de collagène. Sa minéralisation est discutée par Landis et Silver ([LS02]) et illustrée figure 1.15.

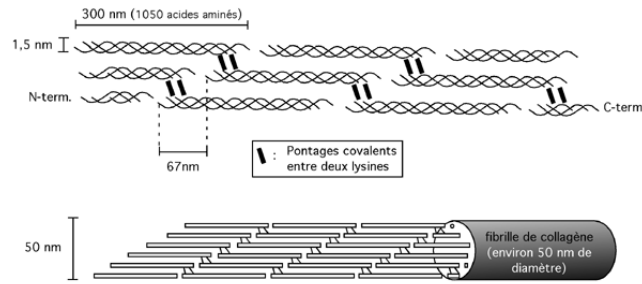


Figure 1.14 – Des molécules de tropocollagène aux fibrilles (d'après [Pot09])

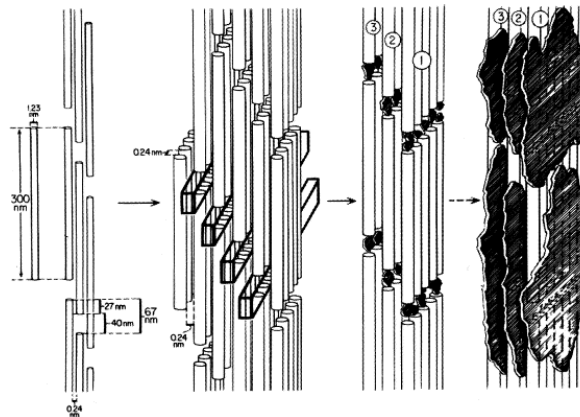


Figure 1.15 – Schéma de la structure et de la minéralisation d'une fibre de collagène formée de molécules de tropocollagène entre lesquelles sont encapsulés des cristaux d'hydroxyapatite (d'après [LS02])

1.2 La dentine

Étude MEB

Pour observer au MEB le réseau de fibres de collagène de la dentine il faut éliminer la partie minérale qui est constituée de cristaux d'hydroxyapatite. Pour cela, il faut déminéraliser la dentine et cette déminéralisation est usuellement réalisée à l'aide d'un agent chélatant, l'EDTA (acide éthylène diamine tetra acétique) ou d'un acide, comme l'acide phosphorique (voir par exemple, [Per95]). Une étude sur des échantillons totalement déminéralisés à l'EDTA et séchés suivant le protocole HMDS (technique de séchage à base d'hexaméthylsilizane ou HMDS, voir [VBFD09] et annexe A.1) a été menée. La surface présente les caractéristiques suivantes : des tubules élargis (rétraction de la matrice péritubulaire), un réseau fibreux constitué de fibres de collagène de type I (figure 1.16). Nous nous intéressons ici au réseau fibreux et particulièrement aux diamètres des fibres, leur orientation et aux espaces interfibrillaires.

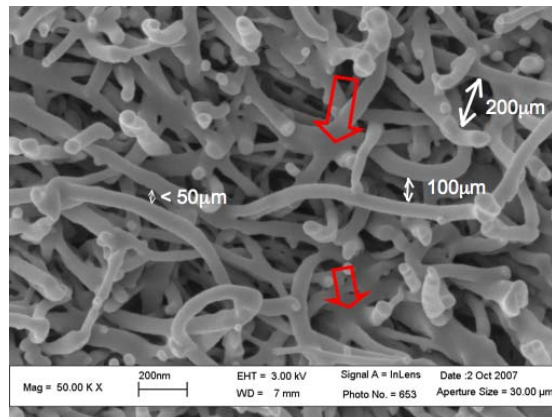


Figure 1.16 – Image électronique du réseau fibreux de la dentine totalement déminéralisée séchée à l'HMDS. Flèches rouges : fusion des fibres de collagène. Doubles flèches blanches : distances interfibrillaires

Le diamètre des fibres (du tissu sec) varie entre 50 et 80nm. Le diamètre réel des fibres est vraisemblablement plus élevé car le séchage avant observation, bien qu'une attention particulière lui soit portée, engendre du retrait dans le matériau et un éventuel effondrement. Il est aussi à noter une fusion entre fibres (voir les flèches rouges sur la figure 1.16 par exemple) qui est

Chapitre 1. Problématique de l'adhésion à la dentine en dentisterie restauratrice

peut-être due au procédé de séchage. La périodicité des fibres de collagène n'a pas été observée.

Les fibres ne semblent pas orientées dans une direction particulière (voir figure 1.16) à part sur la paroi tubulaire : les fibres forment un collier péritubulaire. En effet, dans le plan de la section, les fibres sont arrangées circulairement mais ne semblent pas montrer d'orientation préférentielle dans les autres directions (voir figure 1.17).

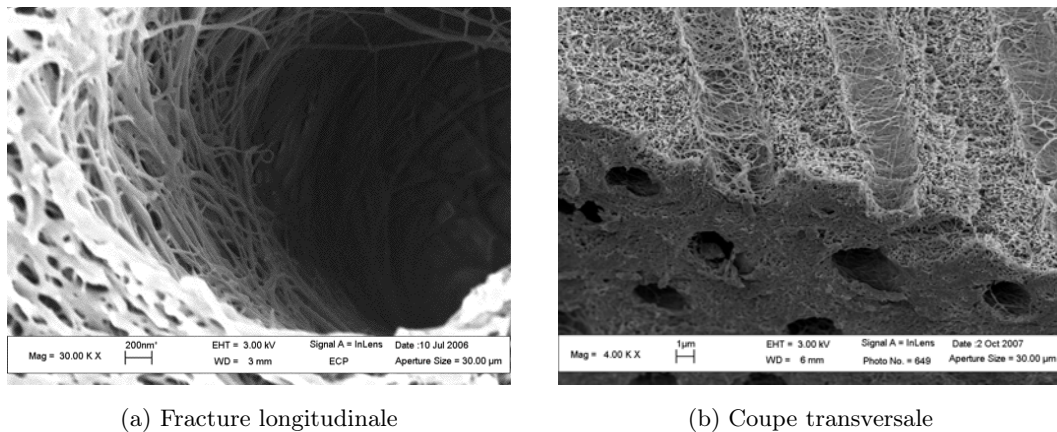


Figure 1.17 – Images électroniques du réseau fibreux des parois tubulaires

Les espaces interfibrillaires varient de quelques nanomètres à environ 200nm (quelques valeurs d'espaces interfibrillaires sont notées à titre indicatif sur la figure 1.16). Les valeurs d'espaces interfibrillaires trouvées ici sur de la dentine déminéralisée pourront être comparées aux tailles des cristaux d'hydroxyapatite (voir la section 1.2.3) car les vides laissés par la déminéralisation sont le lieu initial de ces cristaux. Il est aussi possible de distinguer des zones appelées interglobulaires (voir [SS82] p.236-238) où un défaut de minéralisation est rencontré (figure 1.18).

1.2 La dentine

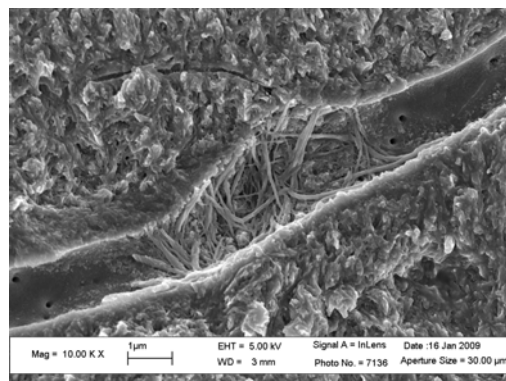


Figure 1.18 – Image électronique d'une zone de dentine interglobulaire

Étude bibliographique

Le réseau de fibres de collagène de la dentine a été l'objet de nombreuses études. Le diamètre des fibres, les espaces interfibrillaires et l'orientation des fibres ont aussi été investigués par de nombreux auteurs grâce à d'autres techniques d'observations. Le réseau fibreux de la dentine déminéralisée a été observé à l'AFM, l'avantage de cette technique d'observation étant qu'elle ne nécessite pas de séchage préalable. En effet, les observations peuvent être faites dans une cellule liquide (voir [MHG⁺01], [HBM⁺02] et [BBH⁺04] par exemple, voir figure 1.19). Un diamètre de 75 à 105nm (pour des fibres hydratées ou déshydratées d'après [HBM⁺02]) et une structure périodique de période 67nm ont été observées.

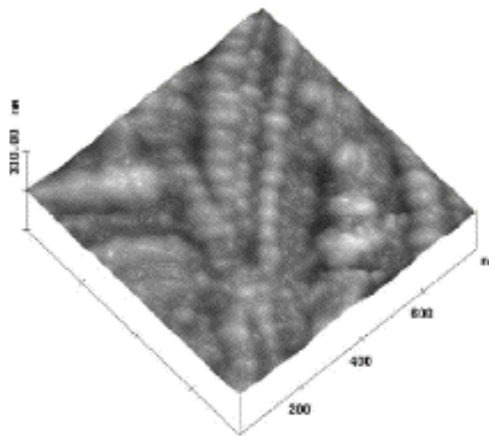


Figure 1.19 – Image AFM de fibres de collagène obtenue en mode tapping dans une cellule liquide ([HBM⁺02]). Périodicité caractéristique de 67nm

La taille de ces espaces interfibrillaires a été estimée par des études au MET sur des réseaux infiltrés de résine ([VDGN⁺93], [TMP99]) : elle est de l'ordre de 20nm (voir figure 1.20). En effet, les fibres sont les zones blanches (voir la flèche blanche sur la figure 1.20) et les espaces interfibrillaires imprégnés par la résine sont les zones plus sombres (voir la flèche rouge sur la figure 1.20).

1.2 La dentine

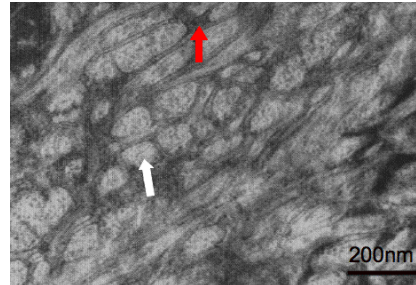


Figure 1.20 – Image MET de dentine déminéralisée puis infiltrée de résine (d’après [VDGN⁺93])

Une étude sur l’orientation des fibres a été menée par Kinney *et al.* ([KPMM01]) : les fibres sont orientées isotropiquement dans les plans du front de minéralisation (c’est-à-dire les plans perpendiculaires aux axes des tubules) près de la pulpe et l’orientation devient de plus en plus anisotrope en s’écartant de la pulpe (cette anisotropie atteint son maximum à 1-1,5 mm de la pulpe). La description de Scott ([SS82]) est en accord avec ces observations. En effet, on distingue la zone externe de la dentine où les fibres sont arrangées perpendiculairement à la surface de la DEJ ou de la jonction avec le cément, cette zone est peu étendue. Dans le reste de la dentine, les fibres semblent entremêlées aléatoirement.

Bilan : caractéristiques principales du réseau fibreux

D’après l’étude MEB que nous avons menée et les données de la littérature, nous pouvons résumer les principales caractéristiques du réseau de fibres de collagène de la dentine par le tableau 1.3.

Tableau 1.3 – Les caractéristiques du réseau fibreux

| Caractéristique | Valeur |
|---------------------------|--|
| Diamètre des fibres | 50-105nm |
| Espaces interfibrillaires | 20-200nm |
| Orientation des fibres | aléatoire ou perpendiculaire aux tubules |

Les cristaux d'hydroxyapatite

Les cristaux d'hydroxyapatite apparaissent après l'apposition des fibres de collagène par les odontoblastes. Leur formule chimique approchée est $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ([SS82]). Driessens ([DV90]) fait la moyenne des taux rapportés par différents auteurs des différents constituants des cristaux d'hydroxyapatite, ces valeurs sont reportées dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 – Concentration moyenne des différents constituants des cristaux d'hydroxyapatite de la dentine selon Driessens ([DV90])

| Constituants | Concentration moyenne (% de poids sec) |
|---------------------|---|
| Ca | 26,9 |
| P | 13,2 |
| CO ₃ | 4,6 |
| Na | 0,6 |
| Mg | 0,8 |
| Cl | 0,06 |
| K | 0,02 |

Dans une étude au synchrotron (diffusion aux petits angles), Kinney *et al.* ([KPMM01]) évaluent les tailles des cristallites d'hydroxyapatite selon la localisation dans la dentine. Les formes de cristallites sont reportées comme étant allongées près de la pulpe pour devenir plus aplaties vers l'émail (grande dimension : 50nm) avec une plus petite dimension constante autours de 5nm. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les dimensions proposées par Scott ([SS82]) où la grande dimension des cristallites est de 20 à 100nm et la plus petite de 3nm.

La structure de la dentine étant mieux connue, intéressons-nous à l'adhésion des matériaux de restauration à ce tissu.

1.3 Principe de l'adhésion à la dentine dans le cadre de la restauration au composite

1.3 Principe de l'adhésion à la dentine dans le cadre de la restauration au composite

Dans les parties précédentes, le problème de la longévité des restaurations à base de résine composite a été soulevé : c'est la liaison résine/dentine qui fait défaut ([MMHT02], [BCMW99], [CPMHDD⁺99], [MM98], [BMR⁺]). Le substrat dentinaire a été décrit (partie 1.2). Dans cette partie nous décrirons le principe d'adhésion des résines composites à la dentine. Les composites n'ayant aucun potentiel intrinsèque d'adhésion aux tissus dentaires calcifiés, leur adhésion à l'émail et à la dentine est réalisée via l'emploi d'adhésifs spécifiques qui se lient au substrat dentaire qui polymérisent avec les matrices composites. L'infiltration de ces adhésifs dans la dentine va très fortement influencer la longévité de la restauration. Nous nous restreindrons dans cette étude à l'interface dentine/adhésif car c'est celle-ci qui pose problème. Donc dans la suite, ce que nous appelons résine fait référence à la résine adhésive ou adhésif.

L'adhésion de la résine à la dentine se fait par ancrage micromécanique via la formation d'une couche hybride ([Nak82]). En effet, l'adhésion au substrat dentinaire nécessite le mordantage (ou déminéralisation) superficiel de la dentine (sur quelques microns) pour éliminer la boue dentinaire due au fraisage et pour dénuder superficiellement le réseau de fibres de collagène décrit dans la partie 1.2.3. La dentine présente alors deux types de porosité : la porosité naturelle faite des tubules élargis par déminéralisation et une porosité "thérapeutique" constituée du réseau de fibres de collagène découvert par mordantage (voir figure 1.21). Ces deux porosités vont être infiltrées pour former des brides résineuses (résultant de l'infiltration des tubules) et une couche hybride (résultant de la pénétration du réseau fibreux) (voir figure 1.22). Dans la couche hybride, les cristaux d'hydroxyapatite ont été remplacés par la résine adhésive qui est polymérisée. C'est l'ancrage micromécanique entre le réseau de fibres de collagène et la résine après polymérisation et copolymérisation avec le composite qui permet de réaliser le joint dentine-biomatériau.

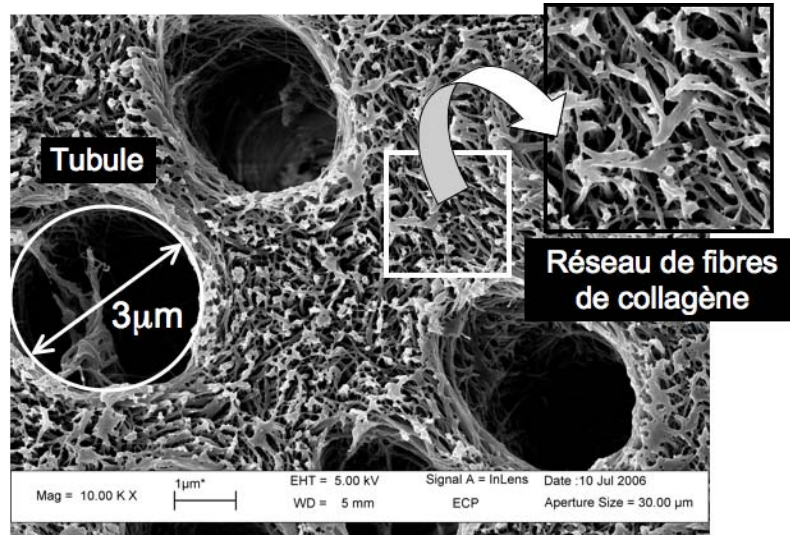


Figure 1.21 – Image électronique des deux porosités de la dentine déminéralisée

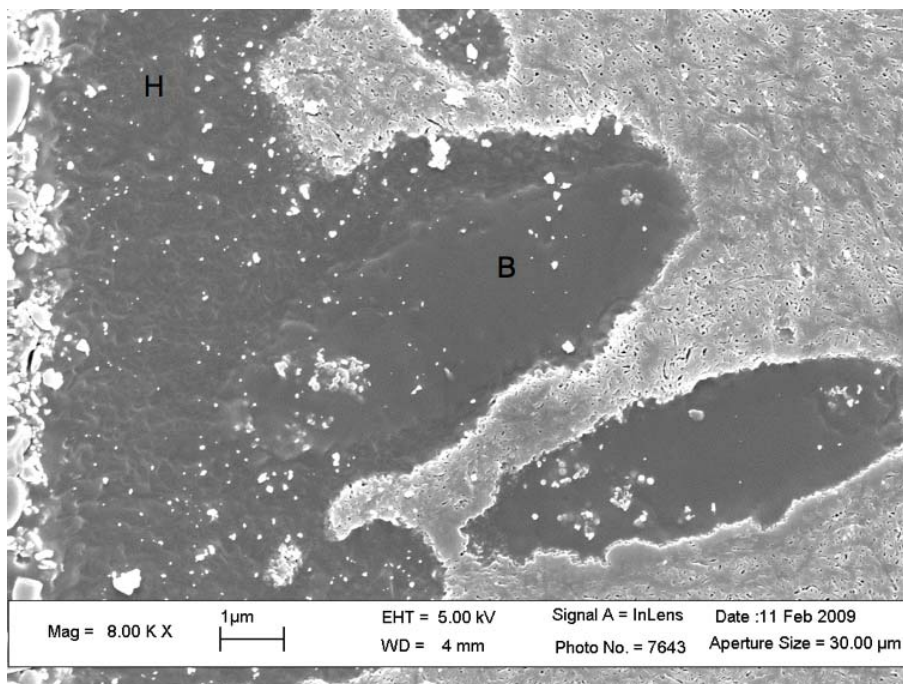


Figure 1.22 – Couche hybride (H) et bride résineuse (B)

1.3 Principe de l'adhésion à la dentine dans le cadre de la restauration au composite

Sur ce principe de base, différents types de systèmes adhésifs ont été proposés. Les différents procédés de restauration au composite peuvent être classifiés en deux catégories : les systèmes mordantage-rinçage (M&R) et les systèmes auto-mordants (SAM) (voir [Deg05b] et figure 1.23). Dans chacune de ces catégories, deux subdivisions peuvent être distinguées selon le nombre de séquences de mise en œuvre : 3 ou 2 temps, pour les adhésifs classiques nécessitant un pré-mordantage, 2 temps et une seule étape pour les adhésifs auto-mordants ou tout-en-un (figure 1.23). Il est important de noter que la restauration au composite met en jeu deux interfaces : l'interface dentine-résine (ou adhésif) et l'interface résine-composite. L'interface résine-composite ne sera pas abordée dans le cadre de cette thèse.

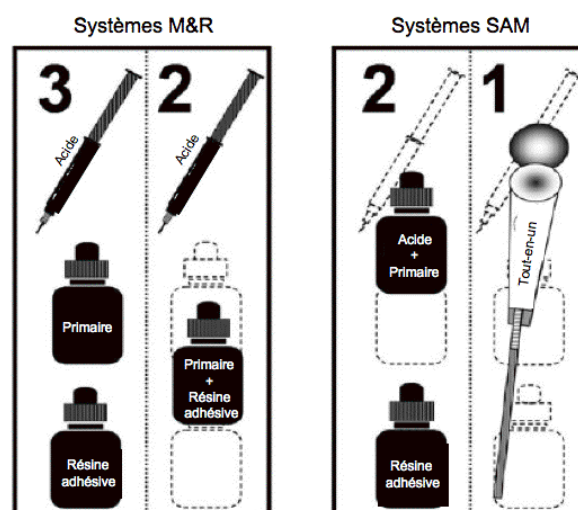


Figure 1.23 – Classification des systèmes adhésifs : les M&R3 et 2, les SAM2 et 1 ([DMVLP⁺05])

1.3.1 Les systèmes mordantage-rinçage (M&R)

Les systèmes M&R comportent un agent de mordantage (généralement de l'acide phosphorique à 30-40%) qui, après application et rinçage, permet d'éliminer la boue dentinaire et de révéler un réseau de fibres de collagène sur quelques microns. Après le rinçage, suit l'application d'un primaire permettant le maintien du réseau fibreux avant infiltration ou sa ré-expansion s'il

Chapitre 1. Problématique de l'adhésion à la dentine en dentisterie restauratrice

s'est effondré. La troisième et dernière étape est l'application de la résine. Les résines sont des esters méthacryliques qui, après polymérisation, assurent l'essentiel de la cohésion du joint collé. Pour les systèmes M&R3, les trois étapes se succèdent alors que pour les systèmes M&R2, les étapes d'application du primaire et de la résine sont confondues (figure 1.23). L'élimination de l'étape d'application du primaire rend la mise en œuvre plus simple mais pose le problème de l'évaporation de l'eau indispensable à une bonne adhésion car la résine présente un caractère hydrophobe.

Les différentes étapes de l'application d'un tel système sont présentées figure 1.24 de manière schématique.

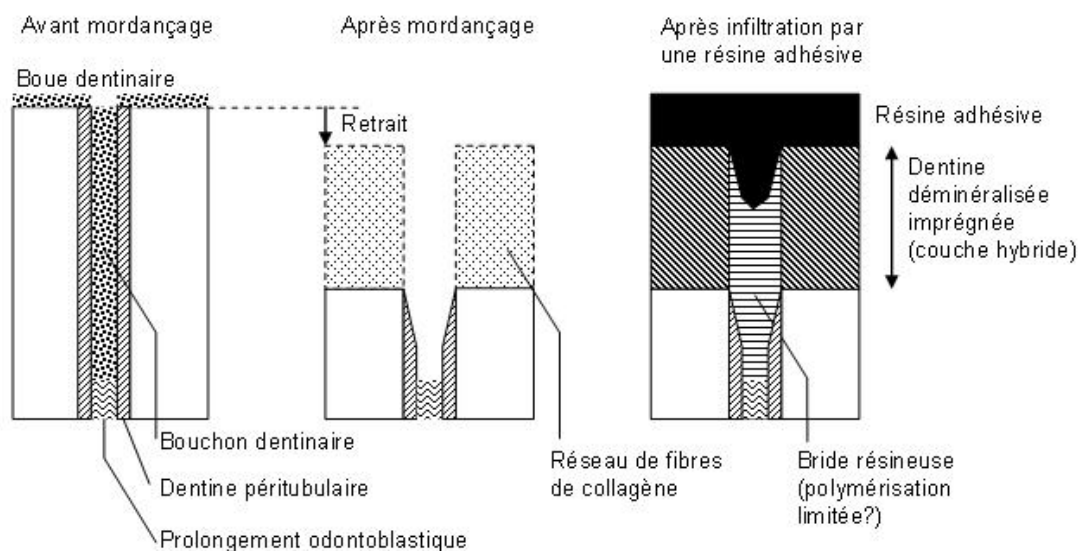


Figure 1.24 – Illustration schématique de la formation de la couche hybride dans le cas d'un système M&R (d'après [IHHS93])

1.3.2 Les systèmes auto-mordançants (SAM)

Les systèmes auto-mordançants contiennent tous de l'eau (nécessaire pour activer le potentiel acide des monomères hydrophiles qu'ils renferment). Pour les systèmes auto-mordançants, l'étape

1.3 Principe de l'adhésion à la dentine dans le cadre de la restauration au composite

de rinçage est éliminée : des monomères acides déminéralisent et infiltrent simultanément la dentine. La boue dentinaire n'est pas éliminée mais infiltrée. Pour les systèmes auto-mordants en deux temps (SAM2), un primaire acide est appliqué dans un premier temps. Il déminéralise et infiltre simultanément les tissus dentaires calcifiés. Après évaporation de l'eau qu'il contient par séchage, il est recouvert d'une résine adhésive. Les systèmes auto-mordants en un temps (SAM1) combinent un seul produit qui joue le rôle de mordant, primaire et adhésif. Limitant les erreurs pratiques possibles ces systèmes font néanmoins coexister des composants aux caractéristiques très différentes risquant la séparation de phase. Par la suite, nous nous intéresserons uniquement aux systèmes M&R.

1.3.3 Quelques données sur la chimie des adhésifs dentaires

Une étude approfondie de la chimie des systèmes adhésifs amélo-dentaires ne rentre pas dans le cadre de notre travail. Il est toutefois nécessaire de rappeler schématiquement les grandes lignes de leur composition et les singularités qui sont pour partie à l'origine des défauts de la couche hybride dentinaire. On pourra trouver des informations plus précises sur leur nature dans l'article de synthèse de Van Landuyt *et al.* ([VLSDM⁺07]). Quels que soient leurs types, les adhésifs dentaires sont des formulations qui contiennent tous :

- des monomères méthacrylates fonctionnels
- des monomères ou oligomères diméthacrylates
- des solvants
- des amorceurs et co-amorceurs de polymérisation
- parfois des charges inorganiques

Les monomères sont les éléments majeurs même s'ils ne constituent pas toujours la fraction volumique la plus importante du mélange (certains adhésifs contiennent plus de 50% de solvants). Ces monomères sont les liens entre les tissus dentaires et les résines composites avec lesquelles ils co-polymérisent, car les matrices des composites sont constituées de méthacrylates. On en distingue de deux types qui font l'objet des paragraphes suivants.

Les monomères fonctionnels qui répondent à la formule générique M-R-X

M est un groupement méthacrylate qui est le site de la polymérisation par sa double liaison C=C et X est un groupement fonctionnel polaire (hydrophile) susceptible de générer des liaisons avec le collagène ou l'hydroxyapatite. Généralement X est soit une fonction hydroxyle, carboxyle, phosphate ou phosphonate acide. R est la chaîne d'espacement séparant les deux groupements. C'est un enchaînement de liaisons C-C. Sa longueur régule le caractère plus ou moins hydrophile/hydrophobe de la molécule. L'agent de couplage de ce type le plus employé dans les formulations est l'hydroxy éthyl méthacrylate (HEMA) de masse molaire $MM=130$. Ce monomère très hydrophile est totalement miscible à l'eau.

Les monomères di-méthacrylates de formule M-R'-M

Par leur double fonction acrylique, ils assurent la réticulation du réseau macromoléculaire lors de la polymérisation, conférant ainsi à la matrice de l'adhésif sa résistance. Il convient de noter que ces monomères présentent un caractère hydrophobe car la polymérisation des méthacrylates est une réaction hydrophobe. Cette caractéristique est importante car la présence d'eau dans la dentine superficiellement déminéralisée pourra affecter la qualité de la polymérisation ([JS95]). La présence de monomères non polymérisés ou d'îlots de monomères mal polymérisés au sein de la couche hybride est propice sa dégradation par hydrolyse. La chaîne d'espacement R' va paramétrer la qualité de la polymérisation, le retrait volumique induit par cette réaction et la résistance de l'adhésif. La nature de cette chaîne est conséquente sur l'infiltration des monomères dans le réseau de collagène. Ainsi, il a été montré que l'un des principaux oligomères que l'on retrouve dans la composition de nombreux adhésifs, le méthacrylate de glycidyle - bis phénol A (BisGMA) ne pouvait infiltrer que très superficiellement le réseau de collagène dentinaire dégagé par mordantage ([WS03]), en raison de sa masse molaire élevée ($MM=512$ g) et également, à cause du cœur de sa structure constituée des 2 noyaux aromatiques rigides du bis phénol A. Si le BisGMA permet de réduire le retrait de polymérisation et d'assurer une bonne ténacité à l'adhésif, il est associé généralement à des monomères plus mobiles, à plus faible masse molaire comme le tri

1.3 Principe de l'adhésion à la dentine dans le cadre de la restauration au composite

éthylène glycol di méthacrylate (TEGDMA) (MM=286g) pour optimiser le degré de conversion des monomères. On comprend mieux ainsi pourquoi le réseau protéique de la dentine, compte tenu de sa porosité, peut jouer le rôle de filtre et induire la démixion des différents constituants de la formulation, en ne laissant pénétrer dans sa profondeur que les petites molécules mobiles et hydrophiles du type HEMA.

Les solvants employés dans la formulation sont principalement de l'éthanol et de l'acétone. Ils contribuent à l'homogénéisation et à la stabilité des formulations. Ils mettent en solution les monomères notamment hydrophobes et permettent leur transport au sein du réseau de collagène humide car ils sont miscibles à l'eau. Ils facilitent également la nécessaire évaporation de l'eau avant polymérisation, et ce plus ou moins facilement en fonction de leur pression de vapeur. L'eau qui peut être également considérée comme un solvant, est présente dans la composition de tous les adhésifs auto-mordants et même parfois dans celle des autres types d'adhésifs. Elle permet l'ionisation des fonctions acides des monomères fonctionnels.

Les amorceurs et co-amorceurs de polymérisation associent généralement une molécule photo sensible à une amine. La polymérisation de la grande majorité des adhésifs dentaires actuels est d'ordre photo-chimique. Elle est initiée par l'irradiation du matériau avec de la lumière dans la gamme de longueur d'onde du bleu. L'énergie lumineuse transmise est absorbée par l'agent photosensible (généralement de la camphoroquinone) qui réagit alors avec une amine pour former un radical libre amorceur de la réaction.

Les charges sont parfois ajoutées à la composition des adhésifs pour ajuster leur viscosité et améliorer leurs propriétés mécaniques après prise. Ce sont des charges inorganiques de petite taille. Le type le plus commun est une silice colloïdale (Aerosil[®]) de 40nm de diamètre. Il va de soi que le réseau de collagène dentinaire peut également jouer le rôle de barrière à la diffusion de ces charges et générer une séparation de phase.

1.3.4 Le rôle du primaire

Quel que soit le système choisi (M&R ou SAM), un primaire est utilisé. Le rôle du primaire est crucial, il permet au réseau de fibres de collagène dénudé par déminéralisation de ne pas

s'effondrer et donc de garder une porosité suffisante pour que l'ancrage micromécanique dentine déminéralisée-résine soit réalisé. La mouillabilité du substrat est pilotée par le primaire ([HBD02]) et donc ce paramètre varie en fonction de ses composants. Malgré toutes les précautions prises pour maintenir le réseau, des défauts sont observés dans la couche hybride qui est donc sujette à des dégradations (c'est l'objet de la partie 1.3.5).

1.3.5 Dégradations du joint

Dans la pratique, les restaurations au composite posent des problèmes de durabilité ([DMVLP⁺05], [SS82], [BMR⁺]). L'infiltration est souvent incomplète et hétérogène ([Nak82],[SSTH94],[SWW⁺00]) du fait de la nature des porosités du réseau de fibres de collagène et de la masse molaire des différents monomères. Le réseau fibreux joue un rôle de filtre séparant les monomères de masses molaires différentes (Spencer et Wang [SW02] observent bien une séparation de phase dans la couche hybride). Seul les monomères de faible masse molaire diffusent dans la profondeur du réseau.

Hélas ces monomères, qui pénètrent le réseau poreux en profondeur, sont des petits monomères hydrophiles type HEMA qui sont hydrolysables. Une fois ces monomères hydrolysés (mal polymérisés, en présence d'eau), les fibres de collagènes ne sont plus protégées et sont susceptible de subir une attaque enzymatique par des enzymes protéolytiques ([HOS⁺03], [BMR⁺]).

Ces défauts dans la couche hybride engendrent des dégradations préjudiciables à la durabilité du scellement. La figure qui suit montre une couche hybride poreuse et donc défectueuse (figure 1.25). Les défauts de la couche hybride seront détaillés dans la partie 1.4.2 après s'être intéressé plus en détail au substrat dentine déminéralisée.

Les dégradations rendant la restauration peu durable, un défi de taille est d'améliorer l'infiltration de la dentine. Pour cela, deux études vont être menées dans cette thèse : une étude expérimentale visant à mieux caractériser le substrat poreux puis la couche hybride et une étude numérique ayant pour but de mieux comprendre l'infiltration de la dentine déminéralisée.

1.3 Principe de l'adhésion à la dentine dans le cadre de la restauration au composite

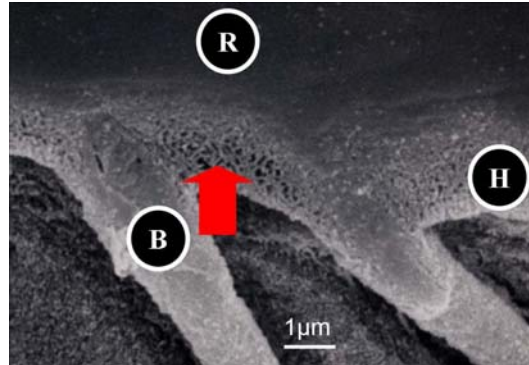


Figure 1.25 – Image électronique de défaut de la couche hybride. R=résine ; B=bride résineuse ; H=couche hybride

1.3.6 Conclusion partielle : position du problème

L'adhésion à la dentine par des composites par le biais de résines adhésives pose des problèmes de longévité aux praticiens. Il a été montré que l'adhésion à la dentine se fait via une couche dite hybride qui est constituée d'un réseau de fibres de collagène imprégné de résine (la partie minérale de la dentine a donc été remplacée par la résine dans la couche hybride). Celle-ci présente des défauts qui engendrent une durabilité réduite du joint. C'est pourquoi il est intéressant de modéliser le substrat dentinaire et son infiltration pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'infiltration de ce réseau. Dans cette étude, nous nous limiterons aux cas des systèmes M&R décrits précédemment.

La dentine minéralisée a été décrite précédemment. Des informations concernant la dentine déminéralisée en surface peuvent en être déduites car la dentine déminéralisée en surface correspond à la dentine minéralisée privée des cristaux d'hydroxyapatite. Une étude plus précise du substrat dentine déminéralisée en surface et du substrat infiltré semble néanmoins indispensable, ce qui est l'objet de la partie suivante.

1.4 État actuel des connaissances du milieu poreux à infiltrer et de la couche hybride

La dentine déminéralisée en surface est le substrat à infiltrer : celle-ci doit être suffisamment poreuse pour permettre la création d'un joint étanche et résistant. Sa caractérisation (en particulier celle du réseau fibreux car il pilote la qualité du joint selon Nakabayashi et Pashley, [Nak82]) est cruciale.

Il est aussi important de s'intéresser au résultat de l'infiltration de la dentine déminéralisée en surface par une résine composite. Nous connaissons alors l'état initial et final de ce que nous voulons modéliser (l'infiltration de la dentine déminéralisée par une résine).

1.4.1 Morphologie de la zone de dentine déminéralisée en surface

Étude MEB

Nous avons mené une étude MEB afin de mieux connaître le substrat dentine déminéralisée. Nous retrouverons bien sûr certaines caractéristiques décrites dans la partie consacrée à la dentine minéralisée. Dans la pratique, la dentine est déminéralisée superficiellement sur une profondeur de 1 à 10 μ m. Cette déminéralisation est réalisée en mordantant la dentine à l'acide phosphorique comme cela est recommandé dans la pratique. Il est donc important d'étudier la dentine partiellement déminéralisée et c'est l'objet de cette partie.

Les échantillons ont été polis jusqu'au papier 800 et mordancés en surface (H_3PO_4 à 37% pendant 15 secondes) pour être ensuite fracturés (à l'aide d'une encoche préalablement réalisée) ou bien observés en surface. La figure 1.26 illustre l'effet de la déminéralisation superficielle. Les tubules sont élargis (la dentine périlitubulaire est presque totalement éliminée par la déminéralisation, voir les doubles flèches blanches) montrant un élargissement maximum en surface. Sur une vue en surface (figure 1.27), l'élargissement des tubules et des canaux auxiliaires est observé.

Une profondeur de 2 à 5 μ m est déminéralisée (doubles flèches rouges sur la figure 1.26), la profondeur de déminéralisation est donc variable pour un même échantillon. Des prolongements

1.4 État actuel des connaissances du milieu poreux à infiltrer et de la couche hybride

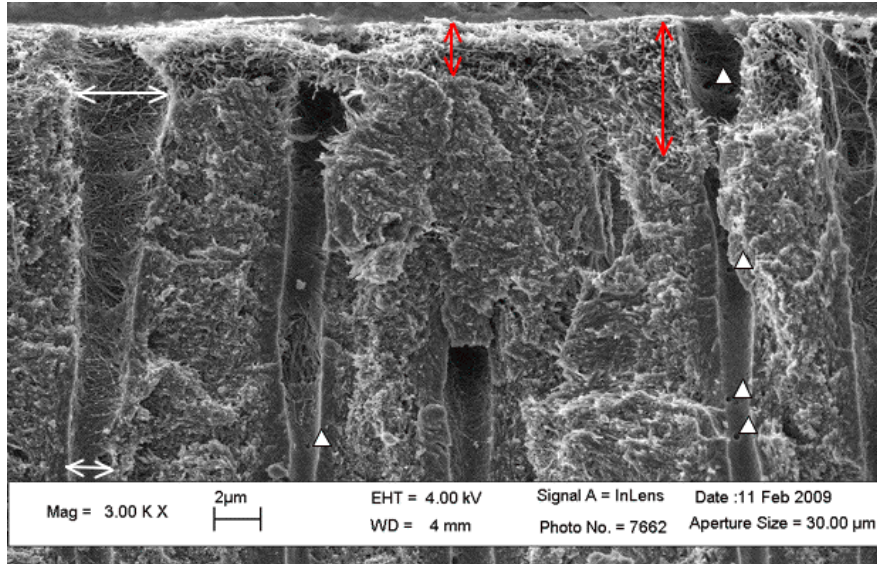


Figure 1.26 – Image électronique de dentine déminéralisée en surface à l'acide phosphorique H_3PO_4 (à 37%). Élargissement des tubules. Profondeur variable de la zone déminéralisée

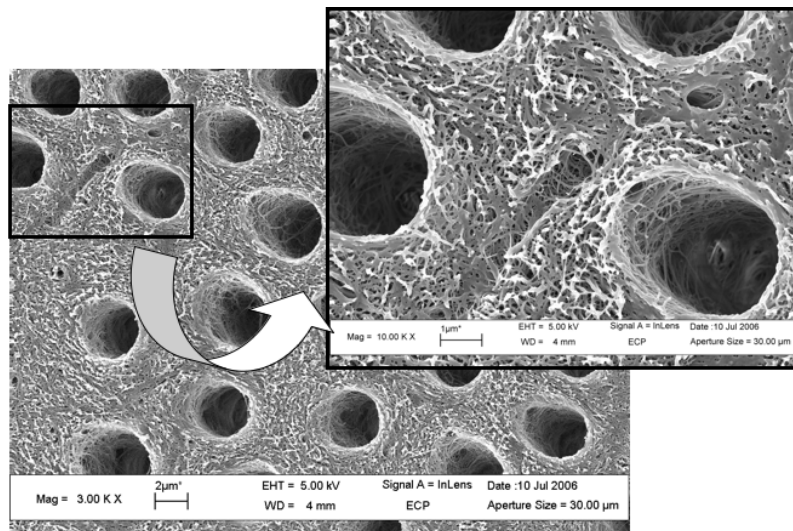


Figure 1.27 – Image électronique de dentine déminéralisée en surface à l'acide phosphorique H_3PO_4 (à 37%). Élargissement des tubules et des canaux auxiliaires

odontoblastiques sont encore présents dans les tubules (figure 1.28).

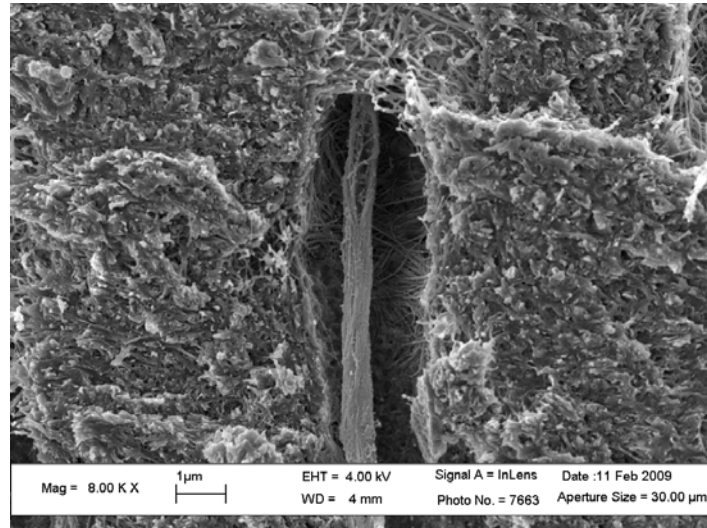


Figure 1.28 – Image électronique de dentine déminéralisée en surface à l'acide phosphorique H_3PO_4 (à 37%). Présence de prolongements odontoblastiques

Il est aussi important de noter que le réseau semble par endroit effondré en surface (astérisque sur la figure 1.29). Cet effondrement est préjudiciable car il empêche l'infiltration des monomères adhésifs (baisse de la porosité surfacique) et compromet ainsi l'efficacité de la restauration (ancrage micro-mécanique non assuré).

La densité tubulaire est variable selon la profondeur dans la dentine (voir partie 1.2) mais il y a aussi des zones hétérogènes sur une même section. La figure 1.30 présente une zone sans tubule au centre de l'image. Cette hétérogénéité illustre bien toute la complexité du tissu biologique dentinaire.

Remarque : le réseau fibreux qui est dénudé par déminéralisation à l'acide phosphorique sur une épaisseur variable est semblable à celui des échantillons totalement déminéralisés à l'EDTA (voir figure 1.31).

1.4 État actuel des connaissances du milieu poreux à infiltrer et de la couche hybride

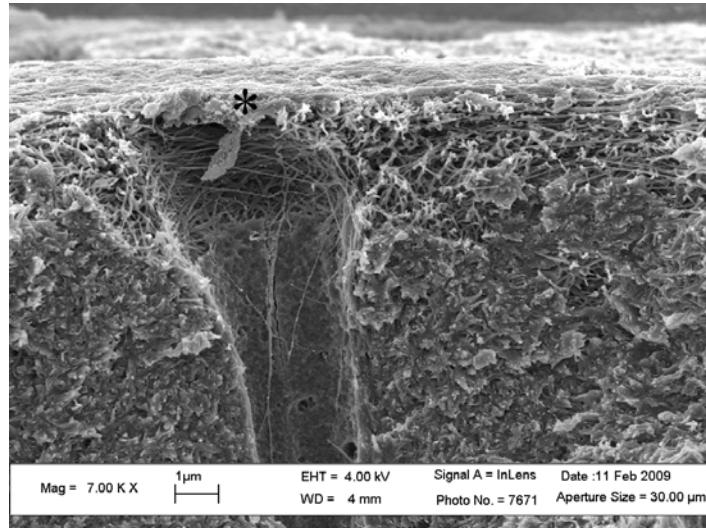


Figure 1.29 – Image électronique de dentine déminéralisée en surface à l'acide phosphorique H_3PO_4 (à 37%). Réseau fibreux effondré en surface (astérisque)

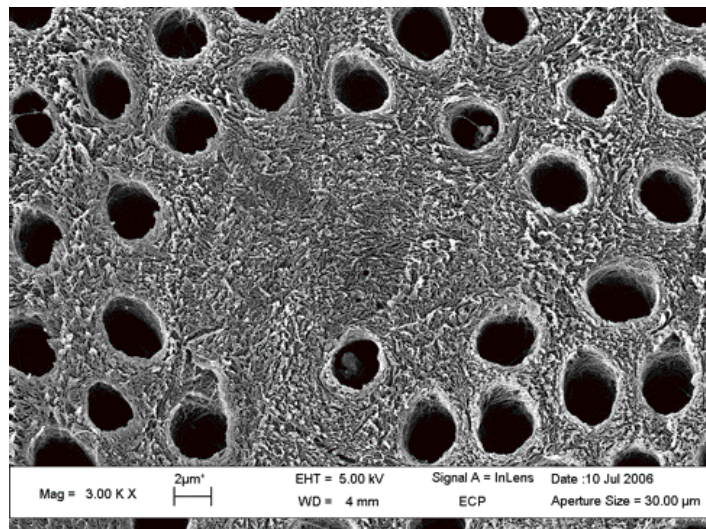
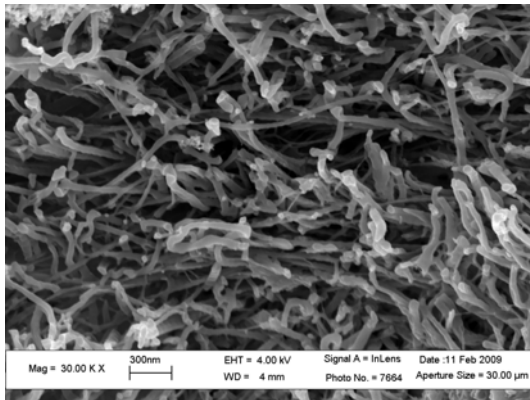
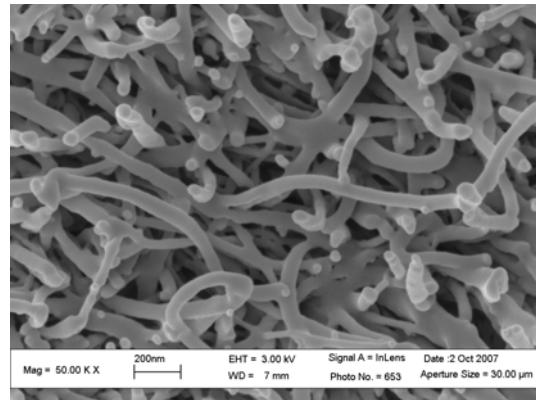


Figure 1.30 – Image électronique montrant l'hétérogénéité de densité tubulaire



(a) Image électronique de dentine déminéralisée en surface



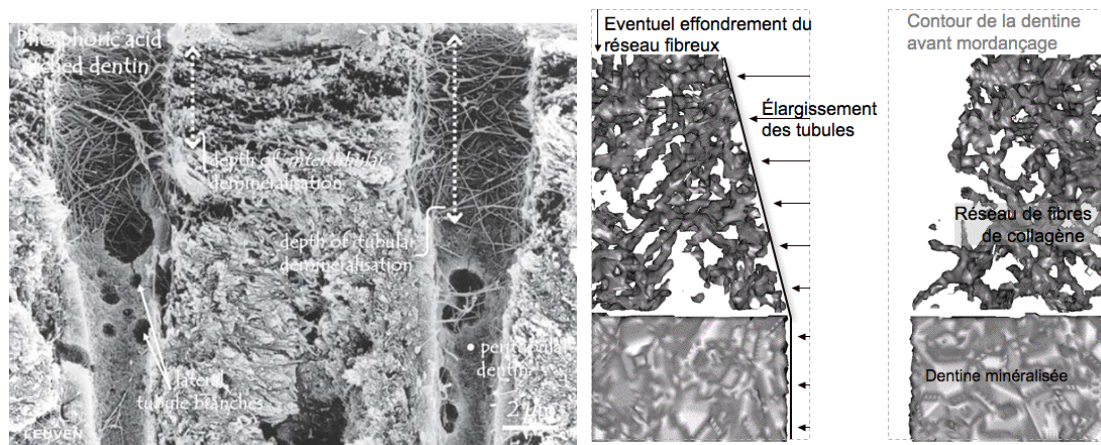
(b) Image électronique de dentine totalement déminéralisée

Figure 1.31 – Comparaison des réseaux fibreux obtenus par déminéralisation en surface (à l'acide phosphorique, (a)) ou totale (à l'EDTA, (b)) : il n'y a pas de différence notable

1.4 État actuel des connaissances du milieu poreux à infiltrer et de la couche hybride

Étude bibliographique

La dentine déminéralisée en surface présente des caractéristiques micromorphologiques influençant la pénétration de la résine. Il existe une zone de fibres de collagène plus ou moins effondrée, des tubules élargis et la dentine intacte (c'est-à-dire déminéralisée) sous jacente (voir figure 1.24, après mordançage) comme nous l'avons vu dans la partie précédente. Cette zone a été bien décrite par Perdigão ([Per95], voir la figure 1.32a).



(a) Coupe de dentine mordancée en surface (d'après [Per95])

(b) Modèle de dentine mordancée

Figure 1.32 – Dentine déminéralisée en surface : image MEB et modèle possible

Elle comprend :

- ❑ Une zone en surface contenant des débris de boue dentinaire et du collagène dénaturé
- ❑ Une zone intermédiaire de fibres de collagène orientées de manière aléatoire
- ❑ Une zone à la limite de la dentine minéralisée appelée *hiatus* où se trouvent des fibres de collagène et des cristaux d'hydroxyapatite éparses, cette zone rompt la continuité du réseau de fibres de collagène

Une modélisation géométrique utilisant le réseau créé au chapitre 3 est présentée figure 1.32b et reproduit les principales caractéristiques de la dentine déminéralisée idéale (réseau fibreux

Chapitre 1. Problématique de l'adhésion à la dentine en dentisterie restauratrice

sur quelques microns, tubules élargis, dentine péritubulaire éliminée, pas de hiatus ni de boue dentinaire).

Comparaison de notre étude MEB et des observations de Perdigão

Des trois zones décrites par Perdigão ([Per95]), notre étude MEB retrouve les deux premières mais la zone appelée hiatus n'est pas observée dans notre étude. Ceci va dans le sens de l'hypothèse de Sano *et al.* ([SSTH94]) selon laquelle le hiatus serait un artefact. L'étude de Sano *et al.* montre bien la complémentarité des techniques qui permet de révéler les artefacts dus à une technique ou une autre.

Les différentes techniques d'observation nous permettent de mieux connaître le substrat avant infiltration. Dans la partie suivante, ce substrat infiltré par une résine créant un nouveau composite (fibres de collagène-résine adhésive) est observé et décrit.

1.4 État actuel des connaissances du milieu poreux à infiltrer et de la couche hybride

1.4.2 La dentine déminéralisée en surface puis infiltrée par une résine

Il est important de s'intéresser au stade final de la restauration, c'est-à-dire la dentine déminéralisée infiltrée par une résine adhésive, car nous voulons modéliser l'évolution du stade initial "dentine déminéralisée en surface" au stade final "dentine déminéralisée et infiltrée".

La dentine infiltrée et particulièrement la couche hybride ont été observées et caractérisées par de nombreux auteurs (Nakabayashi et Pashley y consacrent un livre, [NP98]). Les mêmes moyens d'observation que pour la dentine déminéralisée sont utilisés : MEB, MET et AFM principalement (voir l'étude de Van Meerbeek *et al.* [VDGN⁺93] en particulier). Ces techniques sont bien sûr complémentaires. Nous verrons dans cette partie les principales caractéristiques de la dentine déminéralisée infiltrée puis les défauts qu'elle peut présenter.

Morphologie de dentine déminéralisée et infiltrée : éléments de bibliographie

Tay *et al.* ([TPK⁺07]) utilisent parallèlement le MEB et le MET (voir figure 1.33) et montrent bien la complémentarité de ces techniques.

Le MEB permet ici une illustration globale de l'interface résine/dentine. Le MET permet à la fois une illustration globale et une caractérisation plus fine de la couche hybride : les fibres et leur périodicité sont observées et il est possible de mesurer les espaces interfibrillaires remplis de résine (environ 20nm).

On distingue sur ces images quatre zones :

- La résine (A)
- La couche hybride (H)
- Les brides résineuses (BR)
- La dentine minéralisée sous-jacente (D)

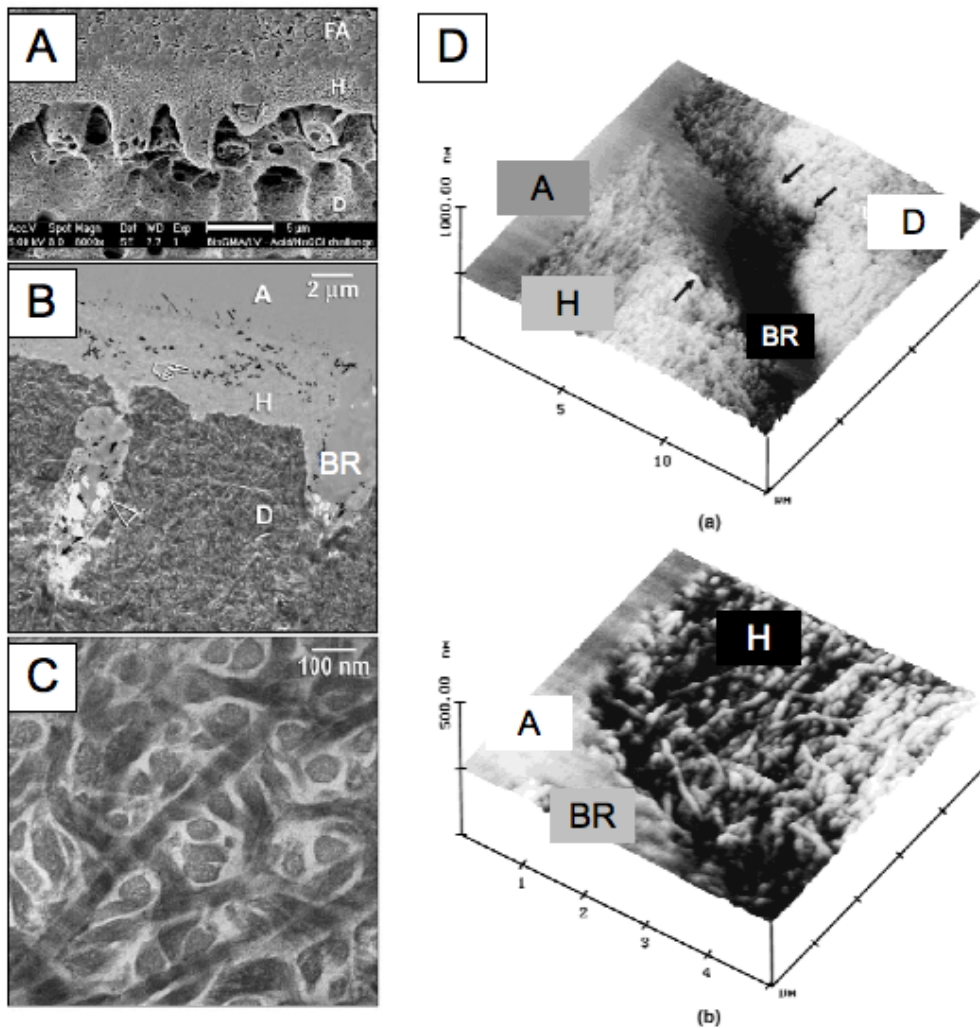


Figure 1.33 – La dentine déminéralisée et infiltrée (A, B et C : [TPK⁺07], D : [YVMS⁺05]). A : image MEB. B : image MET (H : couche hybride, BR : bride résineuse, D : dentine sous jacente minéralisée, A : résine). C : image MET de la couche hybride. D a et b : images AFM

1.4 État actuel des connaissances du milieu poreux à infiltrer et de la couche hybride

La dentine déminéralisée en surface et infiltrée par une résine : étude MEB

Il est important de connaître la morphologie de la dentine après infiltration par une résine pour pouvoir confronter les résultats numériques aux observations expérimentales. C'est pourquoi nous avons observé des échantillons infiltrés par une résine au MEB. Le protocole expérimental suivi pour préparer les échantillons est décrit en annexe A.5. Deux groupes sont distingués en fonction de leur préparation. Les échantillons du groupe P sont polis alors que ceux du groupe B sont polis puis subissent un bombardement ionique.

La figure 1.34 illustre les états avant et après infiltration de la dentine déminéralisée par une résine. Le réseau fibreux F dénudé par déminéralisation ainsi que les tubules T élargis en surface sont observés et constituent le substrat à infiltrer. Après infiltration, les tubules sont remplis jusqu'à plus de 10 microns de profondeur par la résine et constituent des brides résineuses notées B alors que l'ensemble du réseau fibreux semble imprégné de résine sur l'image MEB après infiltration. Cette zone est appelée couche hybride.

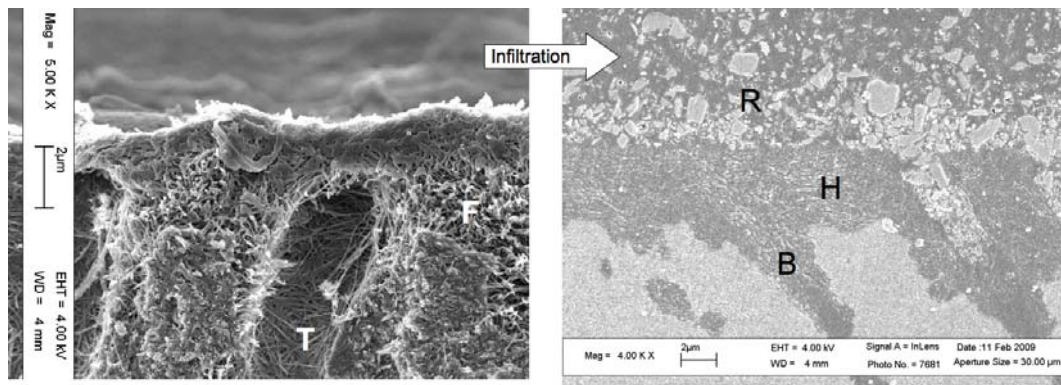


Figure 1.34 – Image électronique de la dentine déminéralisée avant et après infiltration. T : tubules ; F : réseau de fibres de collagène ; B : bride résineuse ; H : couche hybride ; R : résine

L'échantillon du groupe P présente une couche hybride (H) d'environ $4\mu\text{m}$ (voir figure 1.35 où R désigne la résine, H la couche hybride, B une bride résineuse et D la dentine minéralisée sous-jacente). Certaines charges de la résine ne pénètrent pas la couche hybride mais peuvent

Chapitre 1. Problématique de l'adhésion à la dentine en dentisterie restauratrice

infiltrer les tubules (la flèche noire pointe des charges dans une bride résineuse B). En effet, la taille des charges ne permet pas de rentrer dans les espaces interfibrillaires. Il n'y a pas de zone non infiltrée par la résine mais il est possible que le polissage modifie l'aspect de la surface en colmatant des éventuelles lacunes.

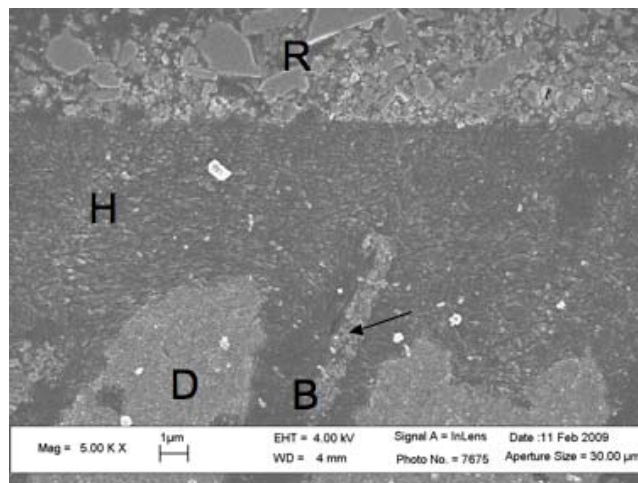


Figure 1.35 – Image électronique de couche hybride et brides résineuses (groupe P)

Une attention particulière est ensuite portée sur la couche hybride (figure 1.36). On distingue des empreintes qui pourraient être celles des fibres de collagène (diamètre de l'ordre de 100nm). Les fibres de collagène étant moins dures que la résine, le polissage révélerait leurs empreintes.

L'échantillon du groupe B présente une allure similaire à celui du groupe P (voir figure 1.37) : la couche hybride fait environ $5\mu\text{m}$, il semble exister des charges dans les brides résineuses (indiquées par des flèches noires).

On remarque aussi que les tubules sont infiltrés très profondément (sur plus de $30\mu\text{m}$). Des canaux intertubulaires sont aussi infiltrés (cercles rouges figure 1.38) et sont susceptibles de jouer un rôle non négligeable dans la résistance mécanique de la restauration du fait de leur géométrie favorable à la rétention mécanique.

Dans les deux groupes, aucune lacune dans la couche hybride n'est observée mais cela est sans doute dû à la préparation des échantillons (poli miroir). Les brides résineuses sont profondes

1.4 État actuel des connaissances du milieu poreux à infiltrer et de la couche hybride

et les canaux auxiliaires sont aussi infiltrés. Ces observations nous guideront pour interpréter nos résultats numériques dans le chapitre 5.

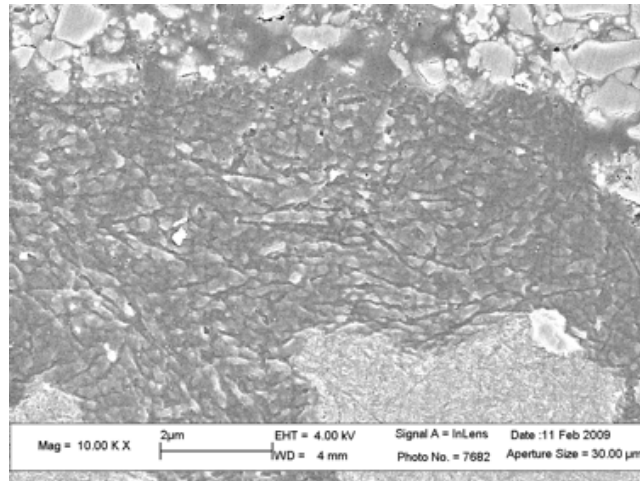


Figure 1.36 – Aspect de la couche hybride qui révèle bien l’entrelacement des fibres protéiques imprégnés de résine (groupe P)

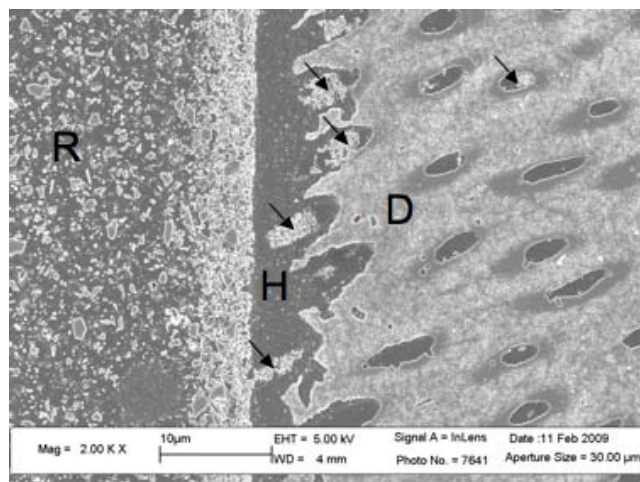


Figure 1.37 – Couche hybride (H) et brides résineuses (B) (groupe B). D : dentine minéralisée sous-jacente. Les flèches noires indiquent des charges infiltrées dans les brides résineuses

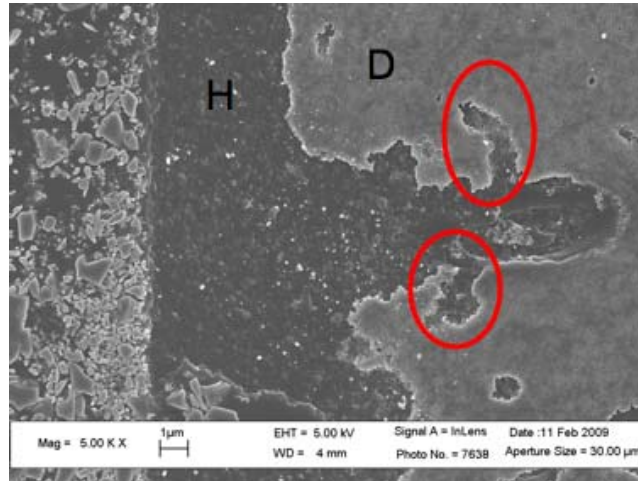


Figure 1.38 – Image électronique de l'infiltration des canaux auxiliaires

Défauts de la couche hybride

Nous avons évoqué le fait que les défauts de la couche hybride mènent à des dégradations de celle-ci et finalement à son manque de longévité problématique en dentisterie restauratrice dans la partie 1.3.5. Ces défauts sont principalement :

- ❑ L'infiltration incomplète ([NP98])
- ❑ L'infiltration hétérogène ([SM91])
- ❑ La porosité de la couche hybride ([CYHP95], [WS04])

En effet, il semble exister une zone où la résine ne pénètre pas ([NP98]). Cette zone ne contenant que des fibres de collagène va bien sûr constituer un point faible de l'interface.

Il existe un gradient dans la concentration en résine de la couche hybride ([SM91]). Suzuki *et al.* ont montré en utilisant un spectroscope laser-Raman, que le degré d'infiltration de la résine dans la dentine déminéralisée décroît graduellement du haut de la dentine déminéralisée à la dentine minéralisée sous-jacente.

De plus, quand les interfaces sont fracturées et non polies, il apparaît que la couche hybride est poreuse ([WS04]).

1.5 Synthèse

Tous ces défauts vont bien sûr jouer un rôle non négligeable sur la durée de vie de la restauration. La modélisation de l'infiltration a pour but de déterminer les paramètres sur lesquels jouer pour éviter de tels défauts.

1.5 Synthèse

Dans ce chapitre, les points suivants ont été soulevés :

- ❑ La carie est la pathologie la plus répandue dans le monde
- ❑ La restauration à base de résine composite semble une bonne alternative aux amalgames
- ❑ Mais son désavantage majeur est sa longévité insuffisante qui est due à la qualité de la liaison résine/dentine
- ❑ Cette liaison est pilotée par la couche hybride qui résulte de l'infiltration de la résine dans le réseau fibreux collagénique de la dentine

Les stades initial et final de l'infiltration sont connus expérimentalement mais les étapes intermédiaires et les phénomènes se produisant entre ces deux stades sont peu connus alors qu'ils pilotent l'infiltration. C'est pourquoi nous allons dans cette thèse présenter **une modélisation du réseau fibreux puis du substrat dentinaire complet**. Pour cela, nous avons eu besoin de réaliser des essais complémentaires de caractérisation du substrat notamment en **porosimétrie par intrusion de mercure** (pour déterminer la porosité du réseau fibreux). Enfin, l'infiltration sera simulée dans le réseau fibreux ainsi que dans la dentine déminéralisée en surface.

Chapitre 1. Problématique de l'adhésion à la dentine en dentisterie restauratrice

Chapitre 2

Porosimétrie au mercure

Nous avons vu dans le chapitre 1 que, dans le cadre de la dentisterie restauratrice, l'utilisation de résine composite est une alternative attractive. Néanmoins, la longévité de ces restaurations reste encore à améliorer. Une meilleure connaissance de la dentine déminéralisée et des processus d'infiltration de la résine dans celle-ci est cruciale pour améliorer la qualité de la restauration à base de résine composite. Il est donc important de s'intéresser à la dentine déminéralisée car elle constitue la surface d'ancrage de la résine.

Nous verrons que les outils de caractérisation, notamment d'observation, permettent souvent uniquement une vision bidimensionnelle d'un problème tridimensionnel. C'est pourquoi dans cette partie, une technique encore jamais utilisée, à notre connaissance, sur la dentine déminéralisée va être utilisée pour caractériser de manière volumique le réseau. Porosité globale, tailles de pores et distribution de celles-ci ont été estimées pour la dentine déminéralisée et séchée à l'aide de la porosimétrie par intrusion de mercure. Pour illustrer, confirmer et discuter nos résultats, des images MEB ont été réalisées en parallèle.

La porosimétrie au mercure est une technique de caractérisation des milieux poreux couramment utilisée en industrie et en recherche dans des domaines divers : l'industrie papetière ([MFF05]) et la géotechnique par exemple. La seule application en odontologie est l'application à des ciments ([MNMV07]).

Les essais permettent de quantifier la porosité, les diamètres des pores (assimilés à des cylindres) et leur distribution. La porosimétrie a permis à Moura *et al.* ([MFF05]) une comparaison des porosités de différents types de papier : la porosimétrie semble être un bon moyen de comparer différents traitements de surface sur la dentine déminéralisée et d'en déterminer l'influence sur la porosité. Mais, il s'agit tout d'abord de vérifier la faisabilité d'une telle méthode sur la dentine déminéralisée et séchée. L'échantillon doit en effet être séché avant l'essai. Les résultats sont donc influencés par la méthode de séchage. Notre étude permet aussi de comparer deux techniques de séchage.

Ainsi, dans ce chapitre, nous étudions la faisabilité de la porosimétrie au mercure sur la dentine (déminéralisée ou non), nous appliquons cette méthode pour quantifier la porosité de la dentine minéralisée et la dentine déminéralisée. Une étude parallèle est menée sur l'évaluation de deux différentes techniques de séchage : la lyophilisation et le séchage à l'hexaméthylidisilazane.

2.1 Bibliographie

Dans cette partie, sont abordées les différentes techniques d'observation et de caractérisation, leur mise en oeuvre et une attention particulière est portée aux apports de celle-ci à la connaissance du réseau de fibres de collagène notamment le diamètre des fibres, la porosité du réseau, les tailles des pores (paramètres nécessaires à la modélisation). Nous en déduisons l'intérêt particulier d'une étude de la porosité du substrat au porosimètre par intrusion de mercure.

La préparation des échantillons est une étape cruciale et très sensible. L'étude bibliographique qui suit permet non seulement de mieux connaître le substrat (et de mettre en avant des essais complémentaires à réaliser) mais aussi de nous guider dans la préparation de nos échantillons afin de mener nos propres investigations, les comparer à la littérature (cela a aussi été fait au chapitre 1 où l'étude bibliographique a été confrontée à nos observations au MEB) et d'apporter une contribution originale à la caractérisation du substrat.

2.1 Bibliographie

2.1.1 Les techniques d'observation et leurs apports

Dans cette partie, nous faisons le bilan des connaissances actuelles de la dentine déminéralisée qui est principalement constituée de tubules et d'un réseau de fibres de collagène.

Le réseau fibreux

Nous avons vu dans le chapitre 1 que différentes techniques d'observation permettaient de caractériser le substrat de manière complémentaire. Le tableau 2.1 résume les différentes caractéristiques du réseau fibreux obtenues par observation tout en mettant l'accent sur la préparation des échantillons. Seule l'observation à l'AFM permet de caractériser le substrat humide (non séché) : les techniques de séchage vont donc jouer un rôle non négligeable pour les autres moyens d'observation. De plus, seule l'étude au synchrotron permet une caractérisation tridimensionnelle en renseignant sur l'orientation des fibres (moyenne sur l'épaisseur de l'échantillon) mais aucune de ces techniques ne quantifie la porosité globale volumique du réseau fibreux.

Tableau 2.1 – Contribution des différentes techniques d'observation

| Technique d'observation | Séchage nécessaire | Caractérisation 3D | Détermination de l'orientation des fibres | Diamètres des fibres (nm) | Dimension des espaces interfibrillaires (nm) | Références bibliographiques |
|-------------------------|--------------------|--------------------|---|---------------------------|--|-------------------------------|
| MET | oui | non | non | 50-100 | 20 | [VDGN ⁺ 93, TMP99] |
| MEB | oui | non | non | 50-80 | 5-500 | [VBFD09] |
| AFM | non | non | non | 83, 91, 100 | - | [HBM ⁺ 02] |
| Synchrotron | oui | oui | qualitative | - | 5-50* | [KPMM01, SM85] |

*taille des cristaux d'HAP

Les tubules et les branchements

Les tubules de la dentine minéralisée ont été décrits dans la partie 1.2 (chapitre 1) et représentent une porosité de 1 à 10% (voir le tableau 1.2 du chapitre 1) selon la localisation dans la dentine. Ces valeurs ont été obtenues par analyse d'image sur des sections de dentine et indiquent donc une porosité surfacique et non une porosité volumique. La porosité due aux canaux auxiliaires ou branchements de la dentine minéralisée ne semble pas avoir été quantifiée bien que

ceux-ci aient été finement décrits par Mjör et Nordhall ([MN96]). À l'aide d'une méthode dont le principe est l'immersion dans du xylol, la porosité de la dentine minéralisée (comprenant donc tubules et branchements) est estimée entre 1,11 et 3,08% par Figueiredo *et al.* ([dMFG08]).

La porosité (surfactive) due aux tubules élargis de la dentine déminéralisée a été estimée par Nakabayashi et Pashley ([NP98]) à partir de données de Garberoglio et Brännström ([GB76]) : elle est comprise entre 12 et 32% avec un diamètre de tubule de 3 à $3,5\mu\text{m}$.

Bilan

Les diverses techniques expérimentales permettent d'évaluer le diamètre des fibres de collagène, les espaces interfibrillaires et la porosité surfactive due aux tubules de la dentine déminéralisée. Mais la porosité globale et particulièrement la porosité du réseau de fibres de collagène n'est pas quantifiée. La porosimétrie au mercure permet donc de confirmer des caractéristiques connues du substrat et de compléter cette connaissance en quantifiant la porosité globale de la dentine déminéralisée et la part due à chaque taille de pores. La porosimétrie au mercure nécessite que les échantillons soient préalablement séchés, c'est pourquoi dans la partie suivante nous nous intéressons aux différentes techniques de séchages possibles. Nous choisissons deux techniques de séchage que la porosimétrie et le MEB nous permettent de comparer.

2.1 Bibliographie

2.1.2 Les techniques de séchage

Avant toute observation, il est nécessaire de préparer les échantillons d'une manière particulière en fonction de la technique d'observation utilisée afin d'éviter les artefacts.

Pour l'observation au MEB et MET, il faut sécher les échantillons. Il existe différentes techniques de séchage notamment :

- ❑ Le séchage à l'hexaméthylsilazane (HMDS)
- ❑ La méthode du point critique
- ❑ La méthode Peldri II
- ❑ La lyophilisation
- ❑ Le séchage à l'air ou au sèche-cheveux

La méthode du point critique, le séchage à l'HMDS, le séchage à l'air et la méthode Peldri II sont comparés par Perdigão *et al.* ([PLVM⁺95]) puis par Carvalho *et al.* ([CYBP96]). L'HMDS semble être une technique de séchage fiable, ne nécessitant pas de matériel particulier et est la méthode la plus rapide. La lyophilisation n'est pas évoquée par Perdigão *et al.* ni par Carvalho *et al.* mais est utilisée par Lin *et al.* ([LDE93]) et permet d'obtenir des images MEB de qualité. De plus, c'est la technique de séchage utilisée par les mécaniciens des sols avant les essais de porosimétrie. Ce sont donc ces deux dernières techniques que nous utiliserons et comparerons pour les essais de porosimétrie et les observations MEB.

La lyophilisation consiste à plonger l'échantillon dans l'azote liquide (l'eau contenue dans les pores passe à l'état solide) puis à faire subir à l'échantillon un chemin de température et de pression telle que l'eau contenue dans celui-ci passe directement de l'état solide à l'état gazeux suivi d'une évacuation des gaz. L'eau de pores est ainsi sublimée et éliminée (voir figure 2.1).

Cette technique a été utilisée par Lin *et al.* ([LDE93]) et la figure 2.2 présente une des images MEB obtenue dans le cadre de l'étude des fibres de collagène à la jonction amélo-dentinaire. Des fibres de collagène d'hypophyse de chèvre ont été observées au MEB par Nishimura *et al.* ([NTNI04]) après avoir été séchées par lyophilisation. Il semble néanmoins que cette méthode de séchage soit peu utilisée pour les observations MEB de tissus dentaires.

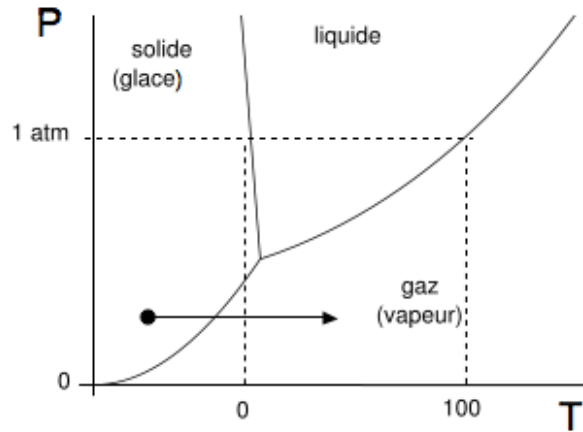


Figure 2.1 – Chemin suivi au cours de la lyophilisation : l'eau est sublimée

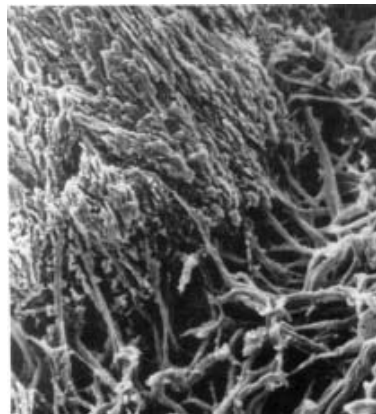


Figure 2.2 – Image MEB de la jonction amélo-dentinaire (d'après [LDE93]) après séchage par lyophilisation

Le procédé de séchage à l'HMDS consiste à réaliser, dans un premier temps, une déshydratation progressive de l'échantillon dans des bains de concentration constante en alcool puis dans un bain d'HMDS pur pour être ensuite déposé sur un papier pétri à l'air libre. La première application du séchage à l'HMDS en microscopie électronique est due à Nation ([Nat83]) qui utilise cette méthode pour sécher des insectes. Ensuite, celle-ci est utilisée sur des tissus rétiniens

2.2 Étude au porosimètre du réseau poreux à infiltrer

([HJP86]) puis sur d'autres tissus biologiques ([BBJK93]). Cette méthode de séchage a pour but d'éviter le retrait ou l'effondrement des tissus. Son avantage est sa rapidité et le fait qu'aucun équipement particulier n'est nécessaire à sa réalisation (hormis une hotte aspirante du fait des vapeurs toxiques). L'action de l'HMDS n'est pas bien connue : il agit en réagissant soit avec les composants du tissu à sécher soit avec l'alcool résiduel ([Nat83]). Il est aussi possible que les protéines soient réticulées engendrant une rigidification du tissu.

2.1.3 Intérêt de la porosimétrie par intrusion de mercure

Les études micromorphologiques ne permettent pas de caractérisation 3D ni de quantification de la porosité globale de la dentine déminéralisée. Les différentes techniques d'observation permettent néanmoins de donner des ordres de grandeur des diamètres de fibres, des tailles de pores, des espaces interfibrillaires (voir tableau 2.1). Les essais de porosimétrie que nous proposons de mener vont donc permettre de compléter la connaissance de la dentine déminéralisée en quantifiant les différentes tailles de pores (du tissu séché), leur distribution et la porosité globale du matériau.

2.2 Étude au porosimètre du réseau poreux à infiltrer

Dans cette section, le réseau poreux après déminéralisation est étudié. Des essais de porosimétrie ont été réalisés sur trois types d'échantillon (dont la préparation est détaillée à la partie 2.2.2) :

- Échantillons minéralisés lyophilisés (IL)
- Échantillons déminéralisés lyophilisés (LYO)
- Échantillons déminéralisés séchés à l'HMDS (HMDS)

Les échantillons minéralisés servent de référence et les échantillons déminéralisés permettent de caractériser le substrat poreux et de comparer deux techniques de séchage. Des observations MEB sont réalisées parallèlement.

2.2.1 Principe

Le principe de la porosimétrie au mercure est d'appliquer une pression au mercure, liquide non mouillant, pour qu'il pénètre dans le réseau poreux. Le très grand angle de contact de 130° du mercure avec la plupart des solides garantit que le mercure ne pénètre les pores du réseau que sous l'application d'une pression. Ainsi, une pression p_{Hg} (Pa) est graduellement appliquée au mercure entourant l'échantillon : les basses pressions permettent d'infiltrer les macropores et les hautes pressions les pores les plus fins. Pour chaque incrément de pression le volume incrémental introduit est mesuré. La pression appliquée permet de connaître le diamètre d (m) des pores infiltrés (assimilés à des cylindres) grâce à la loi de Jurin-Laplace :

$$d = -4 \frac{\gamma_{Hg} \cos \theta_{Hg}}{p_{Hg}} \quad (2.1)$$

γ_{Hg} (N/m) est le coefficient de tension de surface du mercure.

2.2.2 Préparation des échantillons

Soixante-six troisièmes molaires fraîchement extraites (et stockées dans une solution de chloramine T à 1%) ont été utilisées pour cette étude de faisabilité. Des tranches de dentine ont été préparées par abrasion humide à l'aide de disques SiC P600 sur une polisseuse (PEDEMAX-Struers) en prenant un soin particulier à l'élimination totale de l'émail et de la pulpe. Les échantillons ont donc été réduits à des épaisseurs variant de 0,8 à 1,5mm. Les tranches ont été réparties au hasard en 3 groupes et ont subi différents traitements. Le premier groupe de référence est constitué de 11 tranches de dentine minéralisée lyophilisée sans boue dentinaire (groupe IL), le second groupe de 25 tranches de dentine déminéralisée lyophilisées (groupe LYO) et enfin le troisième groupe de 21 tranches de dentine déminéralisée séchées à l'héxaméthylsilazane (groupe HMDS). Les différentes étapes de la préparation des échantillons sont présentées dans les paragraphes qui suivent et résumées dans le tableau 2.2. De chaque groupe, un échantillon a été conservé pour les observations au MEB, ces échantillons ont donc été métallisés (à l'or à l'aide du métalliseur Bio Rad SC 500, Microscience division, Elescience) puis observés au MEB.

2.2 Étude au porosimètre du réseau poreux à infiltrer

Tableau 2.2 – Préparation des échantillons pour les essais de porosimétrie

| Groupe | Mordançage en surface | Déminéralisation | Lyophilisation | Séchage HMDS |
|-------------|-----------------------|------------------|----------------|--------------|
| IL | oui | non | oui | non |
| LYO | non | oui | oui | non |
| HMDS | non | oui | non | oui |

Dans ce qui suit, sont présentées les différentes étapes de préparation des échantillons utilisées dans cette thèse.

Mordançage en surface

Le mordançage en surface est réalisé par application d'acide phosphorique H_3PO_4 à 35% pendant 15s. Cela permet l'élimination de la boue dentinaire et la mise à nu du réseau de fibres de collagène dentinaire sur quelques microns.

Déminéralisation

Les échantillons sont plongés dans un bain d'EDTA (acide éthylène diamine tetra acétique) à 0,5M au pH 7 et à 4°C pendant 3 semaines (ce protocole a été décrit par Nikiforuk et Sreeby [NS53] et est largement utilisé pour la déminéralisation de tissus biologiques). La complète déminéralisation est vérifiée par analyse spectrométrique aux rayons X (l'absence de pic pour le calcium et le phosphore indique la complète déminéralisation).

Lyophilisation

La lyophilisation consiste à faire subir à l'échantillon un chemin de température et de pression tel que l'eau contenue dans celui-ci passe directement de l'état solide à l'état gazeux et les gaz sont évacués. Les échantillons sont plongés dans de l'azote liquide pendant 30 minutes et ensuite transférés sur des plateaux dans l'enceinte du lyophilisateur Alpha-Christ 2-4 L.S.C (Bioblock Scientific, Illkirch, France) où le vide est fait. La température du condenseur est alors maintenue à -43°C et la pression à 10^{-5}bar pendant 24 heures. Ensuite, les échantillons sont chauffés par le biais des plateaux pour atteindre la température de 10°C . Puis, la température est augmentée progressivement jusqu'à 60°C sur une durée de 3 heures, les gaz sont piégés par le condenseur placé entre les échantillons et la pompe à vide.

Séchage à l'HMDS

Ce que nous appelons séchage à l'HMDS (hexaméthylidisilazane) comprend trois étapes : la fixation, la déshydratation, le séchage à l'HMDS.

La fixation consiste à tremper les échantillons dans une solution de Glutaraldéhyde 2,5% - Cacodylate de Na à 0,1M (pH=7,4) pendant 12h à 4°C . Ensuite, les échantillons sont rincés dans un fixateur à 0,2M de Cacodylate de Na (pH=7,4) : 1,6 g de cacodylate dans 50 mL d'eau distillée (3 bains de 20 minutes en lavant aux ultra-sons (US) entre chaque bain, rinçage à l'eau distillée durant 1 minute).

La déshydratation consiste à déshydrater progressivement les dents dans des solutions d'éthanol de concentration croissante (4 bains de 20 minutes en rinçant aux US entre chaque bain) : éthanol à 25%, éthanol à 50%, éthanol à 75%, éthanol à 95%. Suivent deux bains de 10 minutes dans l'alcool absolu (100%) pendant 12h.

Enfin, les échantillons sont baignés pendant 10 minutes dans une solution d'HMDS (séchage HMDS). Les échantillons sont ensuite disposés dans une boîte pétri sur un papier absorbant.

2.2 Étude au porosimètre du réseau poreux à infiltrer

2.2.3 Analyse de la structure poreuse

La structure poreuse des échantillons ainsi préparés a ensuite été investiguée au moyen d'un porosimètre par intrusion de mercure (Micromeritics Autopore IV, Micromeritics, USA).

Protocole d'essai

Le porte-échantillon (ou pénétrromètre, voir figure 2.3) choisi pour cette étude est celui de plus petit volume du fait de la faible quantité d'échantillon mise à notre disposition. Il a été choisi de faire des essais utilisant chacun deux tranches de dentine déminéralisée (LYO et HMDS) ou minéralisée (IL). Comme le volume poreux de deux tranches ne permet de remplir que moins de 10% du volume maximum d'intrusion, cette étude est complétée avec un essai qui se place dans la fourchette recommandée par le constructeur (entre 20 et 80%) et à cette occasion les essais sur deux tranches déminéralisées sont validés (voir partie 2.2.3).

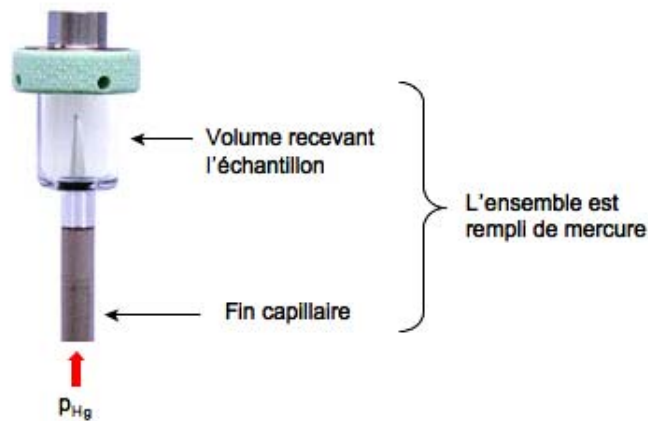


Figure 2.3 – Pénétrromètre ou porte-échantillon

Après avoir pesé l'échantillon (par la suite, "échantillon" désigne le contenu du porte échantillon, quel que soit le nombre de tranches utilisées) à l'aide d'une balance de précision (Sartorius TE214S, Labandco, France), l'échantillon dans son porte échantillon est placé dans la cellule basse pression. Le vide est fait puis l'échantillon est immergé dans le mercure. Ensuite, la pression

appliquée au mercure est augmentée de 0,003 à 0,20MPa. L'ensemble (pénétrömètre-mercure-échantillon) est pesé à la sortie de la cellule basse pression. Cette mesure permet d'obtenir le volume de l'échantillon en utilisant le porosimètre comme un pycnomètre. L'ensemble est alors transféré dans la cellule haute pression ou cette fois des pressions entre 0,20MPa et 200MPa sont appliquées. Pendant l'essai, le volume infiltré est mesuré à l'aide d'un capteur capacitif en fonction de la pression appliquée. A l'aide de l'équation 2.1, les pressions sont converties en diamètre de pores (en faisant l'hypothèse forte des pores cylindriques et, bien sûr, d'un réseau de pores ouverts). L'angle de contact du mercure et le coefficient de tension de surface du mercure sont supposés constants et respectivement égaux à 130° et $485 \cdot 10^{-3} \text{N.m}^{-1}$ pour tous les essais.

Ce protocole a donc été suivi pour les échantillons des groupes IL (5 essais, 10 tranches), LYO (11 essais, 24 tranches) et HMDS (10 essais, 20 tranches). Pour chaque essai, deux tranches de dentine sont utilisées et quatre tranches du groupe LYO sont conservées pour un essai de validation qui constitue le onzième essai du groupe LYO (voir partie 2.2.3). Les courbes de la porosité (soit cumulée, soit incrémentale) en fonction du diamètre d'entrée de pore sont obtenues. Elles sont présentées figures 2.4, 2.5 et 2.6 et les résultats concernant la porosité sont donnés dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 – Résultats de porosimétrie

| Groupe | Porosité moyenne en % (écart type) | Part due aux pores $d < 0,2 \mu\text{m}$ (%) | Part due aux pores $d > 0,2 \mu\text{m}$ (%) |
|-------------|---------------------------------------|---|---|
| IL | 4,1 (0,8) | 0 | 100 |
| LYO | 69,7 (7,5) | 53,5 | 46,5 |
| HMDS | 58,6 (15,9) | 40,2 | 59,8 |

2.2 Étude au porosimètre du réseau poreux à infiltrer

Résultats et analyse groupe IL

Les résultats des essais sur les échantillons minéralisés lyophilisés (groupe IL) montrent un pic autour de $0,6\mu\text{m}$. Les courbes ont toutes une même allure, indiquant une bonne reproductibilité (voir figure 2.4). La légère disparité des courbes obtenues est due au fait que le matériau est biologique et varie selon les individus.

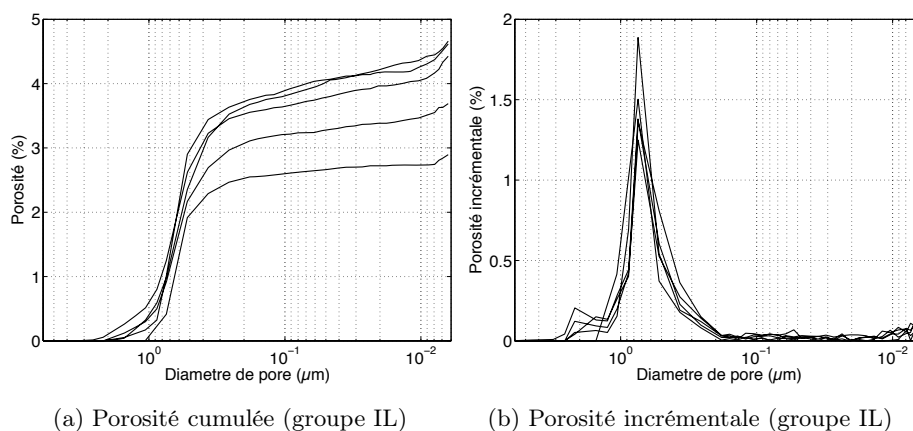


Figure 2.4 – Porosité cumulée et incrémentale en fonction du diamètre de pores du groupe IL

Ces résultats semblent en accord avec la littérature. En effet, les diamètres des tubules de la dentine minéralisée sont autour de $1,2\mu\text{m}$ (valeur donnée par [GB76] pour la dentine coronaire) mais il existe aussi des canaux intertubulaires qui relient les tubules entre eux, ces canaux ont des diamètres variant de 25nm à $1\mu\text{m}$ ([MN96]). Ces canaux, de faibles diamètres par rapport aux tubules sont donc compris dans le pic obtenu ce qui fait diminuer la valeur moyenne de taille de pores. La valeur moyenne de porosité totale est de $4,1\%$ ce qui correspond à une valeur basse dans l'intervalle de 1 à 22% présentée tableau 1.2 du chapitre 1. Ce résultat semble correct car les valeurs de ce tableau ne prennent en compte ni les canaux auxiliaires décrits par Mjör et Norhdall ([MN96]), ni les prolongements odontoblastiques ou leur lamina limitans qui peuvent être encore présents dans les coupes. Les valeurs obtenues sont comparables à la plage de valeurs entre 1,11 et 3,08% trouvée par Figueiredo *et al.* ([dMFG08]) à l'aide d'une méthode dont le principe est l'immersion dans du xylol.

Résultats et analyse groupe LYO

La dentine déminéralisée lyophilisée (LYO) présente deux pics distincts révélant deux familles de pores (figure 2.5b). Le premier pic, centré autour de la valeur $1\mu\text{m}$, compte pour environ la moitié de la porosité totale qui est d'un peu moins de 70% (voir le tableau 2.3 pour plus de détails). Le deuxième pic est centré autour de la valeur 50nm. Pour chaque essai, la courbe obtenue présente une allure similaire aux autres courbes corroborant le fait que le protocole suivi est fiable.

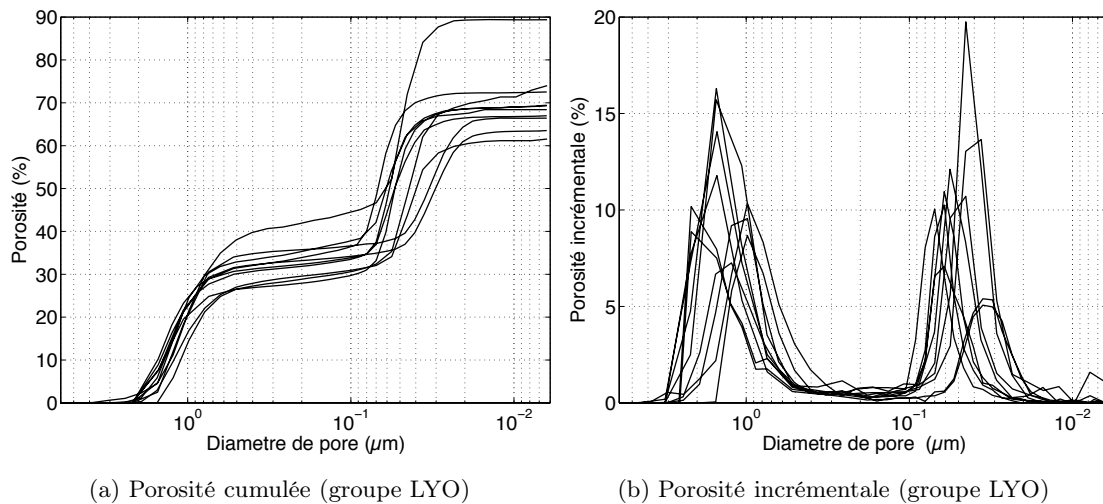


Figure 2.5 – Porosité cumulée et incrémentale en fonction du diamètre de pores du groupe LYO

Le premier pic représente les tubules et canaux intertubulaires de la dentine. Il apparaît autour d'un diamètre de $1\mu\text{m}$, valeur plus élevée que pour la dentine minéralisée du groupe IL. La dentine du groupe LYO a été déminéralisée. Ainsi, la dentine périlitubulaire qui est hautement minéralisée a été éliminée élargissant donc les tubules. Ceci explique cette augmentation du diamètre moyen de l'ensemble tubules et canalicules, avec aussi une possible élimination de leur contenu cellulaire lors du nettoyage des coupes.

2.2 Étude au porosimètre du réseau poreux à infiltrer

Le deuxième pic permet de sonder les espaces interfibrillaires. En effet, la déminéralisation a non seulement élargi les tubules mais a aussi, en éliminant la partie minérale de la dentine, créé un réseau poreux de fibres de collagène. Les diamètres de ces espaces sont donc compris entre 20 et 100nm (figure 2.5a) avec un pic autour de 50nm. Ces espaces, observés par Tay *et al.* [TMP99] et Van Meerbeeck *et al.* [VDGN⁺93] sont d'environ 20nm (images obtenues au MET sur des zones de collagène hybridées). Cette valeur sous-estime sans doute la taille des pores car le réseau est alors imprégné de résine (pression due à l'infiltration causant une éventuelle compression du réseau) et a subi le retrait de polymérisation de l'adhésif. Il paraît ensuite intéressant de comparer les tailles de pores trouvées avec les tailles des cristaux d'hydroxyapatite éliminés par mordantage (déminéralisation par attaque acide). L'étude de Kinney *et al.* [KPMM01] permet notamment de caractériser ces cristaux : ils présentent une forme plutôt allongée près de la pulpe et leur apparence change progressivement en une forme aplatie vers la jonction avec l'émail. La grande dimension et la petite dimension de ces entités géométriques restent néanmoins les mêmes et sont respectivement de 50 et 5nm. Schroeder ([SM85]) reporte une taille de ces mêmes cristaux de $36 \times 25 \times 10$ nm. L'ordre de grandeur des espaces laissés par les cristaux est donc bien similaire à celui des espaces interfibrillaires déterminés par porosimétrie au mercure.

Résultats et analyse groupe HMDS

Tout comme pour le groupe LYO, les résultats du groupe HMDS montrent deux familles de pores : une première famille autour de $0,9\mu\text{m}$ et une autre étalée dont les diamètres de pores varient entre moins de 10nm et 100nm (voir figure 2.6). La porosité totale moyenne est d'environ 60% . L'apport de chaque taille de pores à la porosité totale est inversée par rapport au groupe LYO (voir tableau 2.3) avec un apport plus important des gros pores.

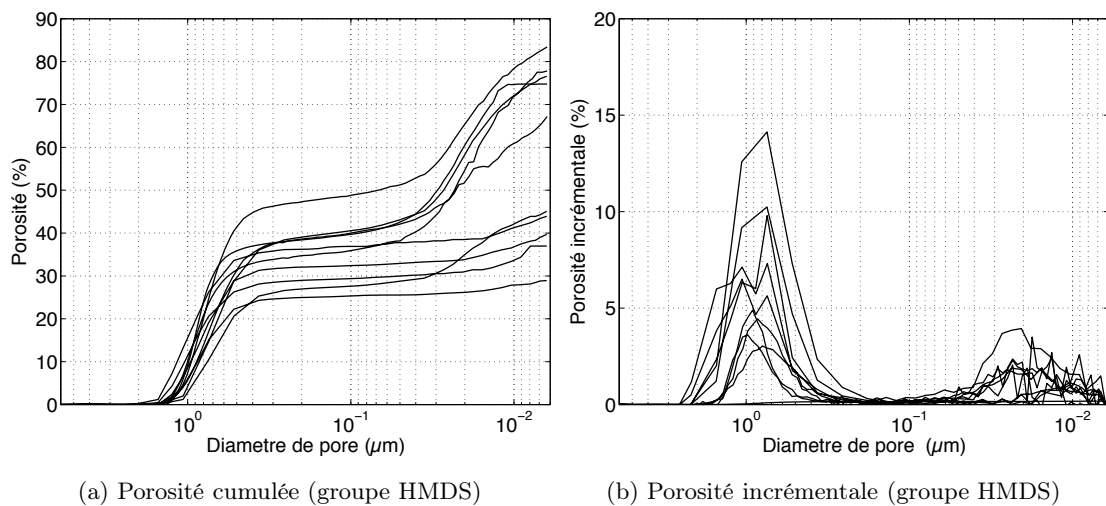


Figure 2.6 – Porosité cumulée et incrémentale en fonction du diamètre de pores du groupe HMDS

Les résultats du groupe HMDS sont plus dispersés. Cette variation peut être due à l'effondrement du réseau de collagène dénudé, l'apport de la deuxième taille de pores devenant moins important et plus étalé. De plus, on se rend compte d'un décalage des tailles de pores de ce groupe (HMDS) par rapport au groupe LYO vers les plus petits diamètres indiquant un retrait plus important pour ces échantillons (voir la figure 2.7).

Malgré cela, les images MEB montrent clairement deux tailles de pores (voir la partie suivante et en particulier la figure 2.8) qui ne sont pas toujours clairement reportées par la porosimétrie par intrusion de mercure. Il est donc possible que cette technique de séchage ne convienne pas à la réalisation d'essai de porosimétrie.

2.2 Étude au porosimètre du réseau poreux à infiltrer

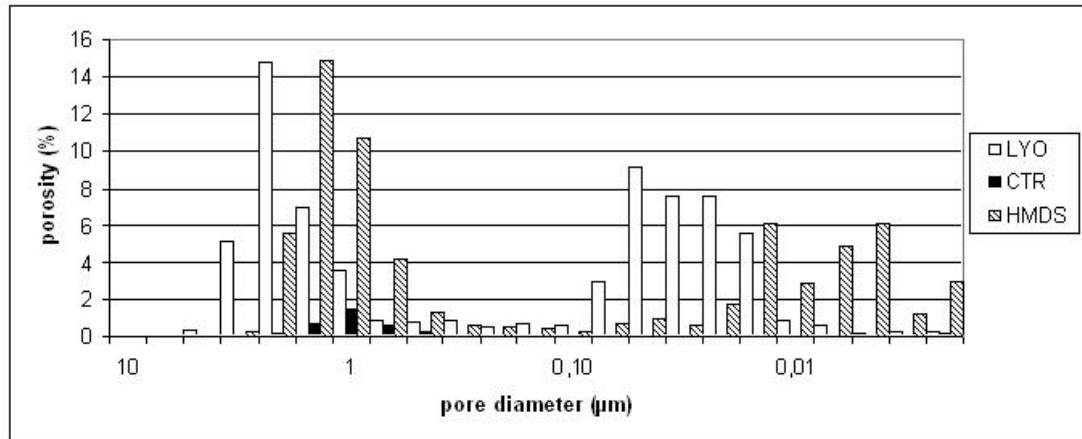


Figure 2.7 – Histogramme comparatif de la porosité incrémentale des différents groupes

Informations issues des images MEB

Les images MEB ne permettent pas de caractérisation tridimensionnelle mais permettent néanmoins d'observer certaines caractéristiques morphologiques (diamètre des fibres, des canaux auxiliaires, structure des fibres de collagène) et de corroborer les résultats de porosimétrie.

Le MEB à effet de champ FEG LEO 1530 (LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Oberkochen, Allemagne) utilisé à faible voltage (1,5 kV) a été employé pour comparer les structures poreuses des échantillons des groupes LYO et HMDS. Les observations ont été faites sur les surfaces des tranches de dentine ou sur des sections après fracturation sous azote liquide. Les échantillons ont été métallisés avec le métalliseur Bio Rad SC 500 (Microscience division, Elscience). Le protocole de préparation est le même que pour les échantillons utilisés en porosimétrie à la différence que les échantillons observés au MEB ont été fracturés pour certains et tous métallisés (voir annexe A.3).

La figure 2.8 nous permet de visualiser et d'estimer les tailles de pores de la dentine déminéralisée. On distingue les tubules, les canaux auxiliaires et les espaces interfibrillaires. Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues par porosimétrie au mercure (tableau 2.4).

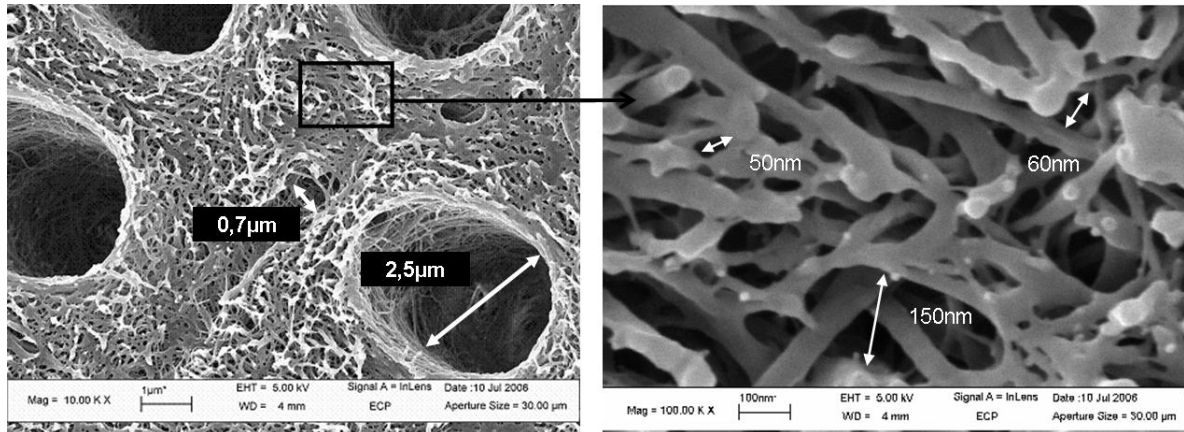


Figure 2.8 – Les tailles des pores de la dentine déminéralisée (groupe HMDS)

Tableau 2.4 – Comparaison des résultats de porosimétrie et des images MEB

| | Diamètre des fibres | Espaces interfibrillaires | Diamètre des tubules | Diamètre des canaux |
|---------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------|
| MEB | 50nm | 50-150nm | 2,5μm | 0,7μm |
| Porosimétrie | - | 20-100nm | 0,2-1,4μm | |

Les tailles de fibres ne sont pas estimées par porosimétrie au mercure car seules les tailles de pores sont investiguées. Les espaces interfibrillaires reportés par les deux études sont en accord. La porosimétrie ne permet pas de distinguer tubules et canalicules réunis en un seul pic entre 0,2 et 1,4μm. Les tubules de 2 voire 3μm ne sont donc pas mis en évidence par la porosimétrie. Cela s'explique sans doute par la présence de ce qui peut être considéré comme des restes de prolongements odontoblastiques dans les tubules (voir figure 2.9) abaissant ainsi le diamètre de pores reporté par porosimétrie. En effet, le contenu des tubules n'est pas encore très bien défini

2.2 Étude au porosimètre du réseau poreux à infiltrer

(voir [Nan07]) mais il est clair que les tubules élargis par déminéralisation ne sont pas vides. De plus, il est possible que le diamètre d'entrée des pores soit plus faible du fait de débris restés en surface et comme c'est uniquement le diamètre d'entrée des pores qui est pris en compte en porosimétrie, le diamètre reporté s'en trouve affecté. Enfin, un retrait global du réseau poreux peut être évoqué.

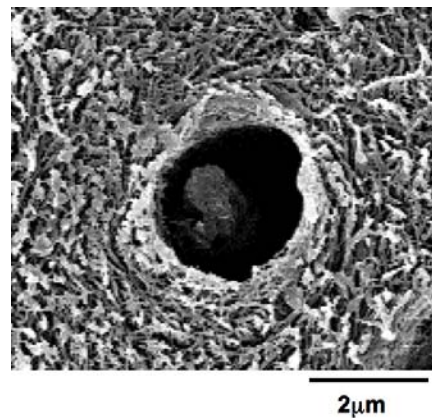


Figure 2.9 – Reste de prolongement odontoblastique occupant le tubule (groupe HMDS)

Calcul de la porosité du réseau fibreux

La topologie et la porosité du réseau fibreux sont cruciaux dans le processus d'infiltration de la dentine déminéralisée (voir le chapitre 1). La porosité n_{dd} de la dentine déminéralisée et séchée vaut environ 70%. L'apport des deux différentes familles de pore est équivalent (voir tableau 2.3). Le volume des espaces interfibrillaires est noté V_{ei} . Ces espaces constituent l'ensemble du volume poreux du réseau fibreux. Le volume des tubules est noté V_t (voir figure 2.10). V_{dd} est le volume apparent total de la dentine déminéralisée.

Nous voulons estimer la porosité n_{rf} du réseau fibreux seul :

$$n_{rf} = \frac{V_{ei}}{V_{rf}}$$

Avec V_{rf} , le volume apparent du réseau fibreux seul ($V_{rf} = V_{dd} - V_t$, voir figure 2.10).

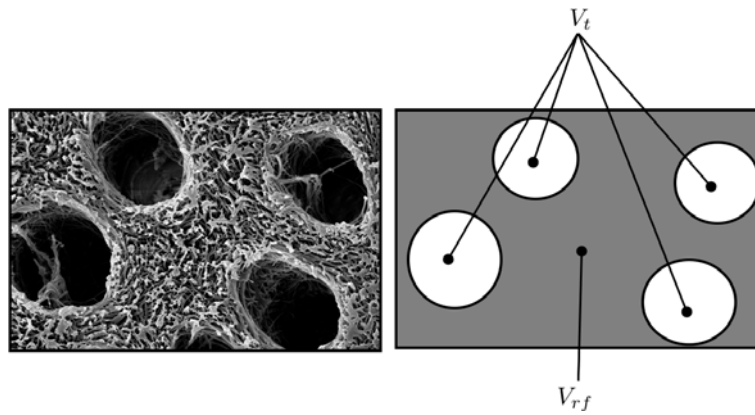


Figure 2.10 – Définition des volumes ($V_{dd} = V_t + V_{rf}$)

L'apport des deux différentes familles de pores est équivalent et implique :

$$\frac{V_{ei}}{V_{dd}} = \frac{V_t}{V_{dd}} = 0,5n_{dd}$$

D'où,

$$n_{rf} = \frac{0,5n_{dd}V_{dd}}{V_{dd}(1 - 0,5n_{dd})}$$

$$n_{rf} = \frac{0,5n_{dd}}{(1 - 0,5n_{dd})}$$

Ce qui donne une porosité de 55% du réseau fibreux.

2.2 Étude au porosimètre du réseau poreux à infiltrer

Essais sur quatre tranches de dentine

Pour estimer la dispersion du protocole réalisé sur deux tranches de dentine, un essai avec quatre tranches de dentine déminéralisée lyophilisée a été réalisé. En effet, l'utilisation de deux tranches de dentine permet de remplir moins de 10% du volume maximum d'intrusion, alors que l'intervalle recommandé par le constructeur est entre 20 et 80%. Avec quatre tranches, la recommandation du constructeur est vérifiée. Les résultats sont comparés à la moyenne des essais du groupe LYO (figure 2.11).

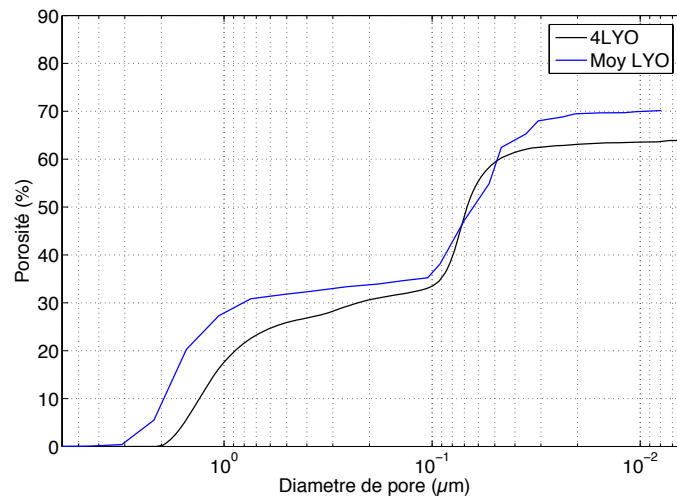


Figure 2.11 – Porosité cumulée en fonction du diamètre de pores

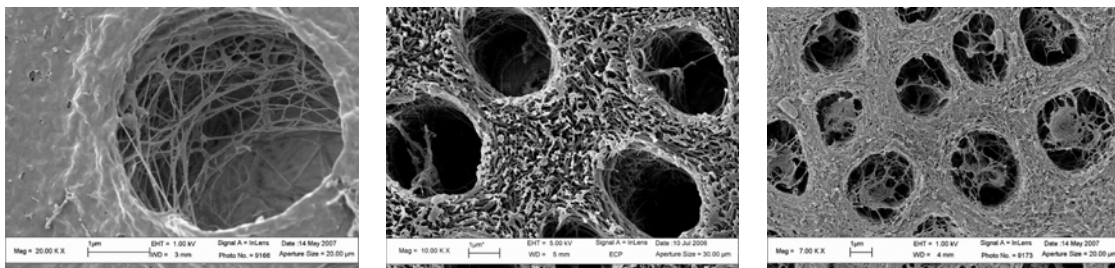
Les résultats semblent en bon accord et donc comme le nombre d'échantillons disponibles n'est pas toujours élevé, il est envisageable de faire les essais sur deux tranches de dentine.

2.3 Étude parallèle : évaluation de la lyophilisation

La lyophilisation est peu utilisée comme technique de séchage en odontologie. Nous avons décidé de tester cette technique car c'est la technique généralement utilisée en mécanique des sols avant des essais de porosimétrie. De plus, elle est relativement rapide (24 heures) et ne nécessite pas d'étapes intermédiaires pour l'opérateur. Ce que nous appelons le séchage à l'HMDS comprend différentes étapes de déshydratation progressive à réaliser par l'opérateur à intervalles de temps réguliers.

2.3.1 Comparaison des deux techniques de séchage à l'aide de l'imagerie MEB

Dans un premier temps, les échantillons ont été observés en surface (échantillons non fracturés, voir figure 2.12).



(a) Porosité surfacique très faible (groupe LYO) (b) Porosité surfacique élevée (groupe HMDS) (c) Porosité surfacique moyenne (groupe HMDS)

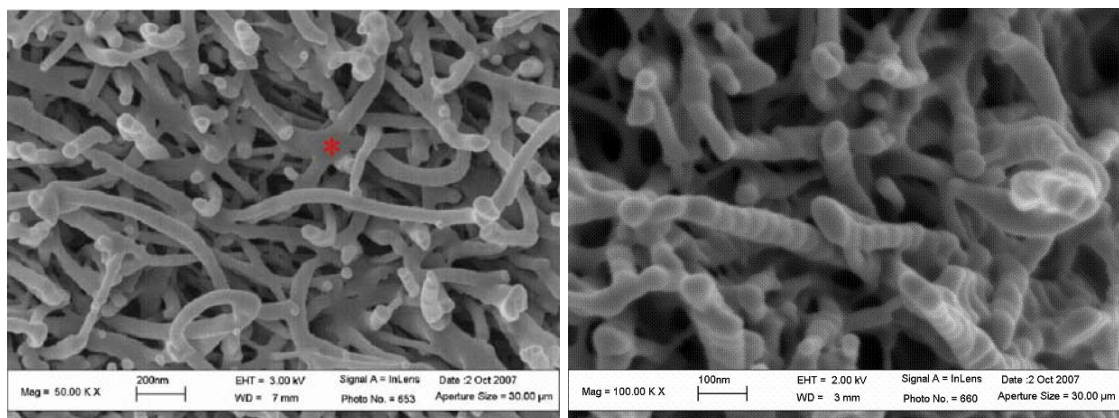
Figure 2.12 – Comparaison des micromorphologies superficielles des échantillons déminéralisés selon la technique de séchage

Les échantillons du groupe LYO présentent tous une porosité intertubulaire quasi-nulle en surface. Une pellicule assez dense de fibres de collagène fusionnées obture la surface. Mais les images permettent d'entrevoir le cœur du matériau à travers la paroi tubulaire, qui elle, a une porosité non négligeable (voir figure 2.12a), ce qui est confirmé par les résultats des essais de porosimétrie. Les échantillons du groupe HMDS ont une porosité en surface plus variable selon

2.3 Étude parallèle : évaluation de la lyophilisation

les échantillons (voir les porosités surfaciques de différents échantillons du groupe HMDS aux figures 2.12b et 2.12c).

Pour investiguer le cœur du matériau, des échantillons ont été fracturés (sous azote liquide pour le groupe LYO) avant métallisation et observation. Les échantillons du groupe LYO présentent une porosité plus élevée au cœur de l'échantillon qu'en surface : le réseau fibreux est révélé par la fracturation qui permet de sonder le cœur du matériau (voir figure 2.13b). Le réseau fibreux des échantillons HMDS fracturé est lui aussi poreux (voir figure 2.13a) et les fibres semblent avoir fusionné en certains points (astérisque rouge) confirmant l'hypothèse de Nation ([Nat83]) selon laquelle des protéines viendraient créer des liens entre les fibres lors du séchage à l'HMDS. Les fibres de l'échantillon du groupe LYO présentent une périodicité caractéristique des fibres de collagène (voir figure 2.13b). La quantification de cette périodicité est difficile à évaluer sur l'image MEB car les fibres ne sont pas parallèles au plan de l'image mais celle-ci semble néanmoins moins grande que la périodicité de 67nm (voir chapitre 1). Cette différence est sans doute due à un retrait global de l'échantillon lors du séchage. La périodicité n'est pas observée sur les échantillons HMDS.



(a) Réseau fibreux (groupe HMDS)

(b) Réseau fibreux (groupe LYO)

Figure 2.13 – Comparaison des réseaux fibreux suivant la technique de séchage

Les parois tubulaires des échantillons HMDS présentent une allure peu poreuse : les fibres de collagène semblent avoir fusionné et il n'est pas possible de distinguer les fibres les unes des autres (voir figure 2.14a). Pour les échantillons du groupe LYO, la porosité de la paroi tubulaire semble comparable mais il est possible de distinguer les fibres et même leur périodicité (voir figures 2.14b et 2.15) : un fin voile semble s'être déposé sur le "collier" de fibres de la paroi tubulaire. Ce voile est aussi observé après la fracturation sous azote liquide par Perdigão ([Per95]). À partir de la figure 2.15, il est possible d'estimer la périodicité des fibres qui est d'environ 50nm donc en dessous de la périodicité des fibres de collagène hydratées qui est de 67nm. La différence est sans doute due au séchage.

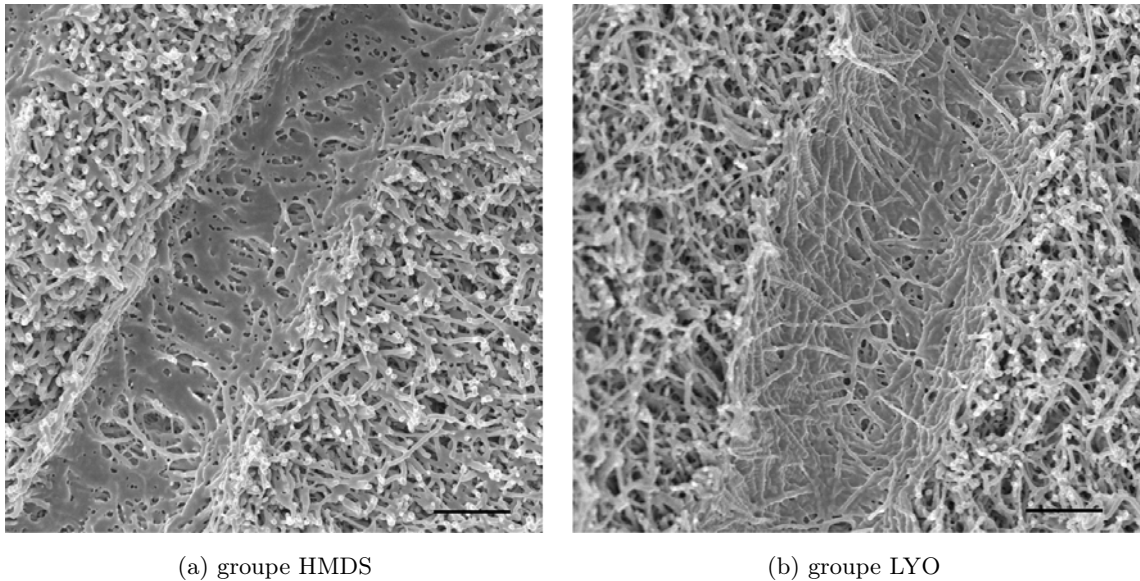


Figure 2.14 – Comparaison des parois tubulaires, allure globale. Le trait correspond à $1\mu\text{m}$

2.3 Étude parallèle : évaluation de la lyophilisation

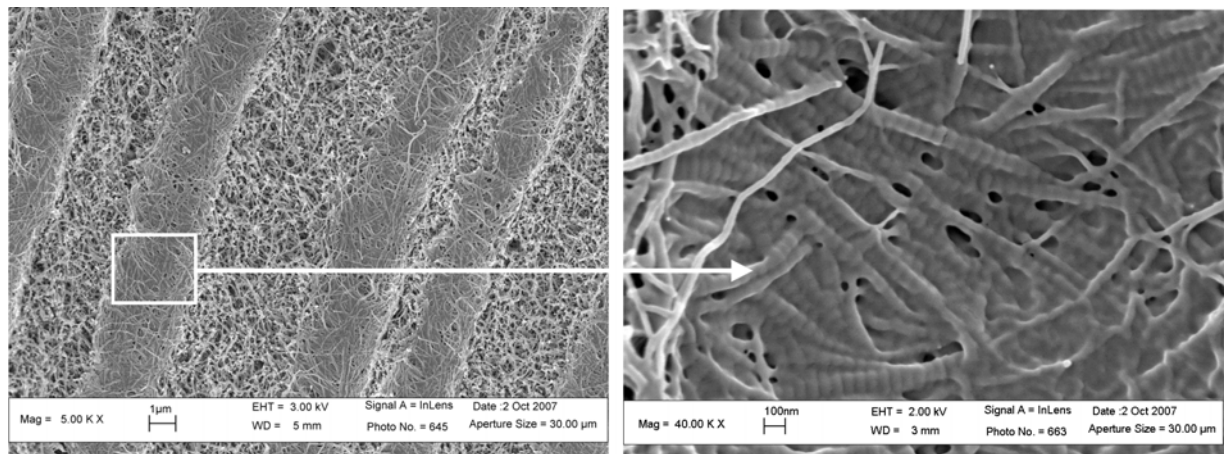
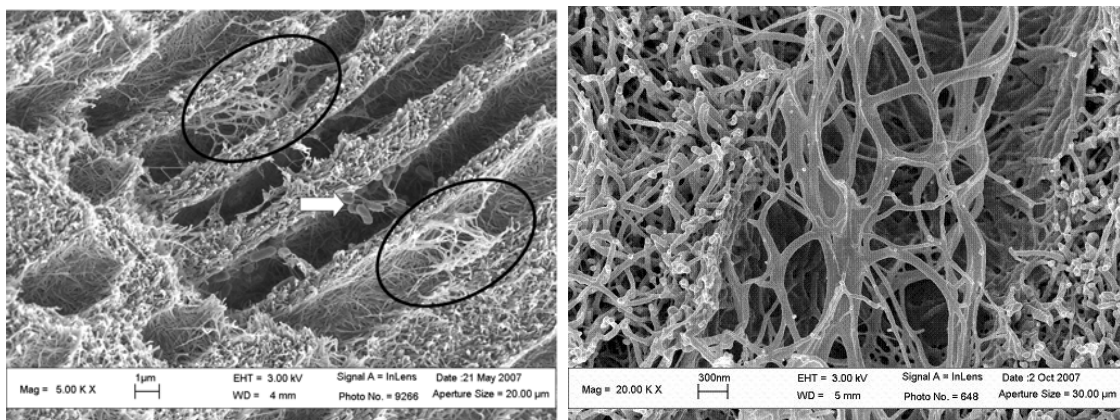


Figure 2.15 – Paroi de tubule, structure des fibres de collagène (groupe LYO)

Les tubules des échantillons des groupes LYO et HMDS ne sont pas vides (voir figure 2.16). Des structures ressemblant à une organisation de fibres de collagène se détachent des parois tubulaires (entourées de cercles noirs sur la figure 2.16a et au centre de la figure 2.16b). Serait-ce ce qui est appelé lamina limitans mais dont Nanci ([Nan07]) doute de l'existence? En effet, ces lamina limitans sont uniquement observées dans la dentine déminéralisée et ne trouvent pas leur pendant en dentine minéralisée. Ce seraient donc soit des artefacts, soit des structures constituées des différents composants organiques intratubulaires. Perdigão ([Per95]) note la présence de structures fibreuses dans les tubules de la dentine déminéralisée et se demande si ce sont des restes de prolongements odontoblastiques ou du collagène intratubulaire. Pour Goracci *et al.* ([GMB99]), les prolongements odontoblastiques ne sont présents que sur 0,5-0,7mm après la pulpe comme l'ont affirmé Brännström et Garberoglio ([BG72]) et les structures fibreuses observées au-delà des 0,5-0,7mm seraient la lamina limitans (voir figure 2.17).



(a) groupe HMDS

(b) groupe LYO

Figure 2.16 – Image MEB de la paroi tubulaire, restes de lamina limitans?

Il est enfin important de noter que les échantillons du groupe LYO présentent par endroit une porosité des parois tubulaires quasi-nulle (voir figure 2.18) et dans ces zones les tubules semblent vides : il est donc possible de se demander si le voile épais présent sur la paroi dans ces zones n'est pas un agglomérat de ce qui occupe normalement les tubules.

2.3 Étude parallèle : évaluation de la lyophilisation

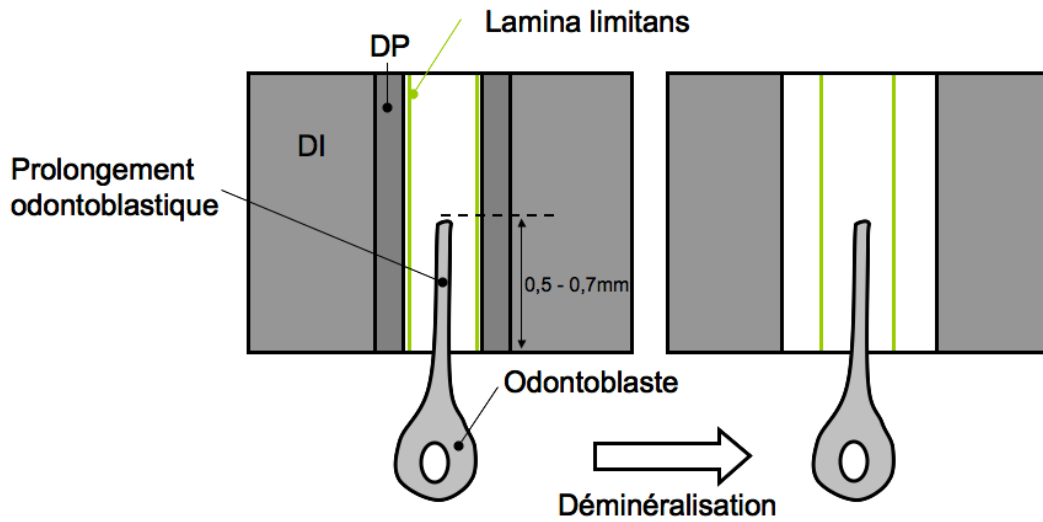


Figure 2.17 – Illustration de l'hypothèse de Goracci *et al.* sur le contenu tubulaire

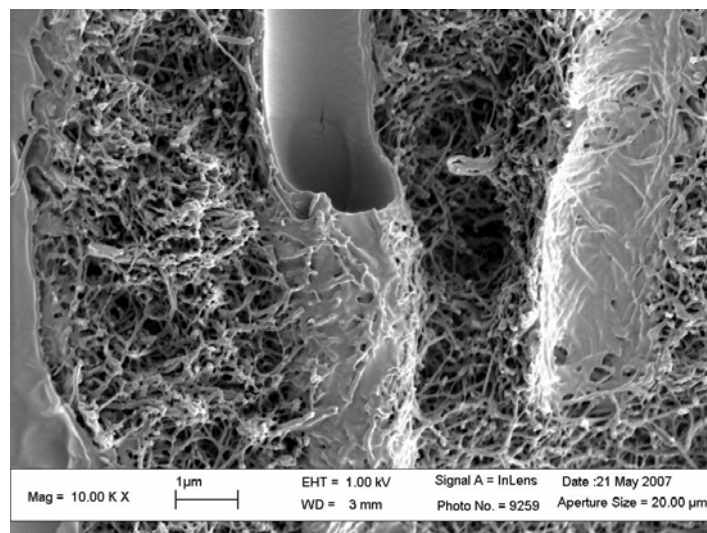


Figure 2.18 – Image MEB groupe LYO : Fusion des fibres sur la paroi tubulaire ou lamina limitans ?

Les échantillons séchés à l'HMDS présentent une porosité surfacique variable alors que les échantillons lyophilisés présentent une porosité surfacique très faible. Donc, la lyophilisation n'est pas une bonne technique de séchage pour une observation en surface. Néanmoins, la porosité du cœur de l'échantillon est similaire à celle du groupe HMDS donc pour une investigation volumique la lyophilisation semble acceptable. De plus, la périodicité des fibres de collagène n'a été observée que pour le groupe LYO (voir figures 2.13 et 2.15) ; le collagène n'est donc pas dénaturé par la lyophilisation. Enfin pour les deux groupes, des structures fibrillaires sont observées dans les tubules : il semble que ce sont, soit des restes de prolongements odontoblastiques, soit des fibres de collagène intratubulaires.

2.3.2 Rappel des résultats obtenus en porosimétrie et évaluation de la lyophilisation

Pour préparer les échantillons avant porosimétrie par intrusion de mercure, nous avons utilisé deux techniques de séchage des échantillons. Les essais de porosimétrie ont mis en évidence deux familles de tailles de pores que ce soit pour les échantillons du groupe LYO ou HMDS. Néanmoins, la deuxième famille de pores est beaucoup plus étalée pour les échantillons HMDS dénotant un possible effondrement du réseau fibreux. De plus, les tailles de pores des deux familles sont décalées vers des valeurs plus petites indiquant un retrait plus important que pour les échantillons LYO. Enfin, les courbes de porosimétrie obtenues sont plus reproductibles malgré la variabilité du matériau étudié sur les échantillons LYO. En effet, la deuxième taille de pores des échantillons HMDS constitue une part très variable de la porosité.

2.3.3 Fiabilité de la lyophilisation

La lyophilisation semble donc plus adaptée que le séchage HMDS en ce qui concerne l'étude au porosimètre par intrusion de mercure. De plus, l'étude MEB a montré que même si la surface des échantillons LYO est très peu poreuse (hormis les tubules), la lyophilisation conserve bien toutes les caractéristiques de la dentine déminéralisée. D'ailleurs, la périodicité des fibres est uniquement visible pour des échantillons du groupe LYO (elle n'a pas été observée sur les échantillons du

2.4 Bilan des essais au porosimètre

groupe HMDS). Ces considérations nous conduisent à penser que la lyophilisation (qui présente l'avantage sur les autres techniques de ne pas nécessiter la présence de l'opérateur tout le long des séquences de déshydratation progressive) est une technique avantageuse et peut être utilisée au même titre que le séchage à l'HMDS.

2.4 Bilan des essais au porosimètre

Le tableau 2.5 permet de mettre en regard les résultats obtenus par porosimétrie au mercure et les résultats d'autres études. Ce tableau montre que l'étude au porosimètre a permis non seulement de retrouver les caractéristiques des pores de la dentine déminéralisée mais aussi de fournir une estimation de la taille des pores et de la porosité due à chaque taille de pores. Les différences concernant les tailles des tubules sont dues au fait que le porosimètre ne permet pas de différencier tubules et canaux intertubulaires (alors que l'observation MEB par exemple le permet).

Tableau 2.5 – Comparaison des caractéristiques obtenues par porosimétrie avec la littérature

| | Dentine minéralisée | | Dentine déminéralisée | | | |
|----------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | Tubules | | Tubules | | Espaces interfibrillaires | |
| | Porosité (%) | Taille (μm) | Porosité (%) | Taille (μm) | Porosité (%) | Taille (μm) |
| Bibliographie | 1-10 | 0,8-3 | 12-32 | 3-3,5 | - | 20-100 |
| Porosimétrie | 4 | 0,2-1,2 | 35 | 0,2-1,4 | 35 | 20-100 |

De plus, les essais de porosimétrie ont permis :

- De montrer la faisabilité de tels essais sur de la dentine déminéralisée et séchée
- De comparer deux techniques de séchage (le séchage à l'HMDS et la lyophilisation)

La porosimétrie au mercure permet bien de caractériser la porosité du milieu et c'est une des seules techniques à quantifier celle-ci de manière tridimensionnelle. La porosité de la dentine déminéralisée séchée est estimée à 70% avec un même apport pour les deux types de porosité.

La porosité du réseau fibreux seul est donc de 55% environ (voir partie 2.2.3).

Néanmoins, cette technique souffre de certaines limitations. En effet, les tailles de pores reportées sont les tailles d'entrée des pores surévaluant ainsi les petits pores par rapport aux plus gros. De plus, dans la réalité clinique, la dentine a un certain degré d'humidité alors que les échantillons testés ici sont secs, ils ont subi du retrait et le réseau fibreux est peut-être localement effondré bien que les images MEB ne le confirment pas.

La méthode de séchage permettant d'obtenir les résultats de porosimétrie les moins dispersés est clairement la lyophilisation. Néanmoins, le séchage à l'HMDs, considéré comme une bonne méthode de séchage pour l'observation MEB par Perdigão *et al.* ([PLVM+95]) et Carvalho *et al.* ([CYBP96]), a confirmé être une méthode de séchage efficace pour l'observation MEB. Pourtant cette technique semble, d'après les essais de porosimétrie, engendrer un retrait plus important des échantillons par rapport aux échantillons lyophilisés et un effondrement du réseau (non confirmé par les images MEB).

Chapitre 3

Effets capillaires dans le réseau de fibres de collagène

Dans les chapitres précédents, l'intérêt des résines composites a été montré (essentiellement par le biais d'une étude bibliographique au chapitre 1), mais elles présentent un problème de longévité. Il a aussi été vu que c'est l'infiltration du réseau fibreux de la dentine déminéralisée en surface qui pilotait l'adhésion des résines adhésives à la dentine. La modélisation de l'infiltration de résine dans la dentine déminéralisée est donc importante pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu et les paramètres améliorant la pénétration de la résine. Le chapitre 1 nous a fourni, soit par notre étude MEB, soit par une étude bibliographique, certains paramètres nécessaires à la modélisation (diamètre des fibres et des tubules par exemple). La porosité du réseau fibreux, paramètre indispensable à la modélisation de celui-ci, a été estimée dans le chapitre 2 par une étude au porosimètre par intrusion de mercure sur la dentine déminéralisée et séchée.

À partir des données présentées aux chapitres 1 et 2 (rappelées dans le tableau 3.1), le substrat dentinaire est modélisé. Une attention particulière est portée au réseau de fibres de collagène car c'est la qualité de son infiltration qui pilote la durabilité du joint.

Chapitre 3. Effets capillaires dans le réseau de fibres de collagène

Tableau 3.1 – Paramètres d’entrée

| Paramètre | Technique | Valeur | Remarque |
|-------------------------------|--------------|------------------------------------|--------------------------------|
| <i>Porosité du réseau</i> | Porosimétrie | 55% | Réseau déshydraté |
| <i>Diamètre des fibres</i> | AFM | 75-105nm | Réseau hydraté ou déshydraté |
| <i>Orientation des fibres</i> | MEB | Aléatoire | Réseau déshydraté |
| | SAXS | Plans perpendiculaires aux tubules | Essais sur dentine minéralisée |

Le modèle géométrique du réseau de fibres de collagène est présenté et le rôle des phénomènes capillaires est mis en avant. Dans notre modèle, les fibres ne sont pas explicitement définies mais matérialisées implicitement par des zones à viscosité élevée pour s’affranchir de problèmes liés au maillage. Le modèle est validé par comparaison avec une modélisation où les fibres sont explicitement représentées par des obstacles rigides et par détermination de la perméabilité de Darcy du réseau. Les paramètres d’entrée décrits dans le tableau 3.1 sont pris en compte de la manière suivante :

- La porosité de 55% est fixée par le nombre de cylindres dans le volume de contrôle
- Les cylindres représentant les fibres sont de diamètre 80nm
- Différentes orientations des fibres ont été considérées

Compte tenu de l’étroitesse des espaces interfibrillaires, les phénomènes de tension de surface sont très importants dans le réseau fibreux. Le deuxième volet de ce chapitre est consacré à ces phénomènes et leurs conséquences dans le cadre de la géométrie du réseau fibreux. À travers l’application de diverses formules classiques, les phénomènes capillaires et leur influence sont investigués. Une étude expérimentale simple et qualitative nous permet aussi de visualiser la montée du front et les ménisques dans divers arrangements de cylindres à l’échelle du visible. Enfin, l’équation de Laplace généralisée est mise en évidence et résolue dans le cas de fibres parallèles. Dans cette étude statique les cylindres considérés sont aux dimensions des fibres de collagène dentinaires. Mais l’aspect dynamique n’est pas traité, l’orientation des fibres est fixe et ne représente pas la réalité du réseau de fibres de collagène. Le chapitre suivant traite de ces aspects.

3.1 Le réseau de fibres de collagène

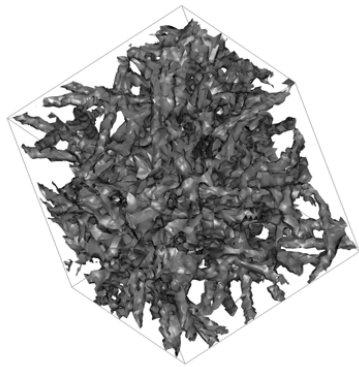
Dans cette partie, nous présentons comment nous avons choisi de modéliser le réseau fibreux de la dentine déminéralisée. La particularité de notre modèle est d'utiliser une modélisation dite "implicite" des fibres qui permet de ne pas mailler les entités géométriques. Nous avons validé cette modélisation implicite en comparant les résultats obtenus avec une fibre modélisée implicitement et une fibre modélisée plus classiquement. De plus, l'estimation numérique de la perméabilité du réseau nous permet de comparer nos résultats à des études numériques et expérimentales de divers réseaux poreux.

3.1.1 Le choix d'un modèle où les fibres sont matérialisées implicitement

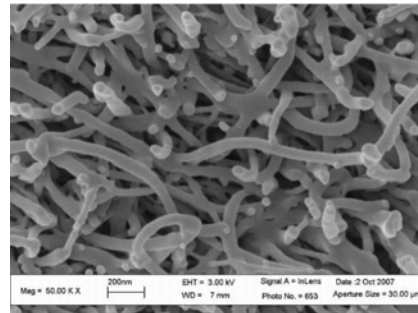
La spécificité de notre modèle est la matérialisation des fibres de manière implicite : les fibres sont considérées comme des zones de viscosité très élevée par l'intermédiaire du coefficient α défini par la suite dans l'équation 3.1. Ce choix permet d'éviter les problèmes de maillage si les fibres s'entrecroisent car l'intersection de plusieurs fibres crée des zones difficiles à mailler. De plus, il ne semble pas nécessaire d'empêcher l'intersection des fibres. Cette idée de modéliser une entité via sa viscosité implicite a été utilisée pour matérialiser des colloïdes par Tanaka et Araki ([TA00]).

Dans notre modèle, nous avons choisi de modéliser les fibres par des cylindres de diamètre 80nm. Le choix de modéliser les fibres de collagène par des cylindres a aussi été fait par Stylianopoulos et Barocas ([SB07]) et semble approprié aux vues des images MEB du réseau présentées aux chapitres 1 et 2. On peut noter que les fibres de collagène sont modélisées à une autre échelle (à l'échelle des molécules) par Vaidyanathan *et al.* ([VVYL01]). Comme nous n'avons pas de données quantitatives concernant l'orientation des fibres, trois types de réseau ont été réalisés : l'un où les fibres sont orientées aléatoirement (réseau noté RAND), un autre où les fibres sont disposées isotropiquement dans des plans parallèles (PAR) et enfin un troisième où les fibres sont dites verticales c'est-à-dire parallèles au sens d'écoulement. Ces trois types de réseau représentent respectivement le réseau non effondré (RAND), le réseau effondré (PAR) et enfin le réseau qui

semble le plus propice à l'infiltration (mais sans doute pas à la rétention micromécanique dont doit faire preuve la couche hybride). La figure 3.1 permet de comparer le réseau observé au MEB et le réseau de type RAND. La porosité cible (55%) fixe le nombre de cylindres contenus dans le volume de contrôle.



(a) Réseau de type RAND



(b) Réseau de fibres de collagène

Figure 3.1 – Comparaison du réseau RAND et du réseau observé au MEB

Le centre X de chaque cylindre est choisi aléatoirement dans le volume de contrôle (voir figure 3.2). Ensuite, la direction a du cylindre est fixée aléatoirement pour les réseaux RAND (voir figure 3.2) alors que pour les réseaux PAR, a vérifie : $a \cdot i_z = 0$ avec i_z troisième vecteur de la base cartésienne dans laquelle nous travaillons. Dans les réseaux PAR, les cylindres sont donc placés dans des plans parallèles qui sont eux-mêmes perpendiculaires à i_z . Enfin, les réseaux VERT vérifient $a \cdot i_z = 1$. Les allures des réseaux RAND, PAR et VERT sont présentées figure 3.3.

L'ensemble des cylindres est donc un espace dont la viscosité est une somme de fonctions d'Heaviside régularisées :

$$\mu(x, y, z) = \mu_f(1 + \alpha H(x, y, z)) \quad (3.1)$$

avec μ_f la viscosité du fluide environnant les fibres, H la fonction caractéristique du réseau (égale à 1 dans les fibres et nulle à l'extérieur des fibres) et α un coefficient de pénalisation. La fonction H sera illustrée dans le cas d'une fibre dans la partie suivante.

3.1 Le réseau de fibres de collagène

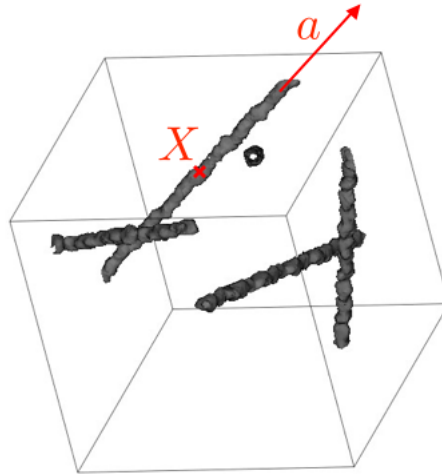


Figure 3.2 – Définition de X et a , centre et vecteur directeur de chaque cylindre (exemple de 5 fibres RAND)

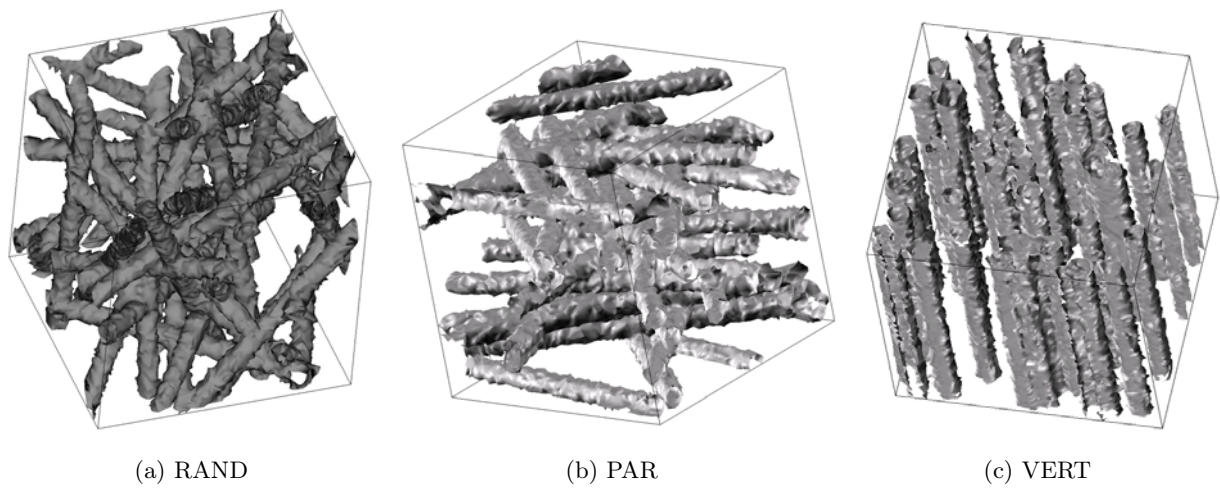


Figure 3.3 – Les trois types de réseau fibreux envisagés. 50 cylindres implicites dans un cube d'un micron de côté

La porosité cible, n , est donc 55% (résultat de l'étude au porosimètre par intrusion de mercure). Elle est calculée en intégrant la fonction H sur le volume V du VER :

$$n = 1 - \frac{1}{V} \int_{VER} H(x, y, z) dV \quad (3.2)$$

3.1.2 Validation du modèle : écoulement autour d'une fibre

Pour valider le modèle, nous avons comparé l'écoulement autour d'une seule fibre construite implicitement c'est-à-dire matérialisée par une haute viscosité (voir partie précédente) et une fibre modélisée explicitement (la fibre est alors un cylindre rigide). Les fibres ont un diamètre de 80nm. Nous avons aussi considéré l'écoulement dans le volume de contrôle sans fibre à titre de référence. Bien sûr les mêmes conditions aux limites seront appliquées dans les trois cas.

La fibre implicite

La fibre implicite de rayon, R (40nm) est décrite à l'aide d'une fonction d'Heaviside régularisée qui correspond à la fonction H . Elle peut donc être représentée comme l'isovaleur 0,5 de la fonction H (voir la figure 3.4). Le passage de la valeur 0 à 1 se fait à l'aide d'une fonction polynomiale de degré 5 continument différentiable. La longueur de cette transition ne varie pas dans notre étude et est fixée à $1 \cdot 10^{-20}$ m.

La fibre est matérialisée par sa viscosité $\mu_f \alpha H(x, y, z)$, la viscosité μ dans tout le volume étant définie par l'équation 3.1. Le coefficient de pénalisation α varie de 10^3 à 10^5 et la viscosité du fluide environnant la fibre μ_f est prise unitaire.

Les conditions aux limites

Un même gradient de pression et les mêmes conditions aux limites sont appliqués dans le volume de contrôle dans les trois cas d'étude. Usuellement, pour déterminer la perméabilité d'un milieu poreux, des conditions aux limites motrices soit de pression, soit de vitesse d'écoulement sont imposées sur deux faces parallèles et des conditions de glissement sont appliquées sur les autres faces, qui sont ici les faces latérales (voir par exemple, [SYD⁺08]).

3.1 Le réseau de fibres de collagène

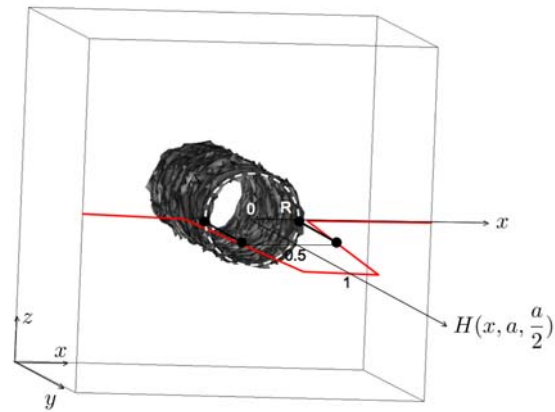


Figure 3.4 – La fonction caractéristique H du cylindre de rayon R dans un volume de contrôle cubique de côté a . Le cylindre est représenté par son isovaleur $0,5$

Dans le cas de la modélisation dite implicite des fibres, il a été remarqué que si une condition de glissement est appliquée sur les faces aux extrémités du cylindre alors le fluide à haute viscosité (c'est à dire la fibre dite implicite) est entraîné par l'écoulement et quitte le volume de contrôle. L'écoulement n'est alors pas perturbé par la fibre implicite et est équivalent à un écoulement sans fibre. La figure 3.5 présente les conditions aux limites et les résultats obtenus en termes de lignes de courant dans le cas où des conditions de non glissement sont appliquées aux faces latérales. La fibre est représentée par son isovaleur $0,5$ en gris foncé et les lignes de courant sont des tubes de rayons proportionnels à la vitesse d'écoulement. Des lignes de courant identiques au cas de référence (sans fibre) sont bien observées. Ainsi, il a été choisi d'appliquer une condition de non glissement sur les faces latérales en plus d'un gradient de pression sur les faces inférieure et supérieure (voir figure 3.6).

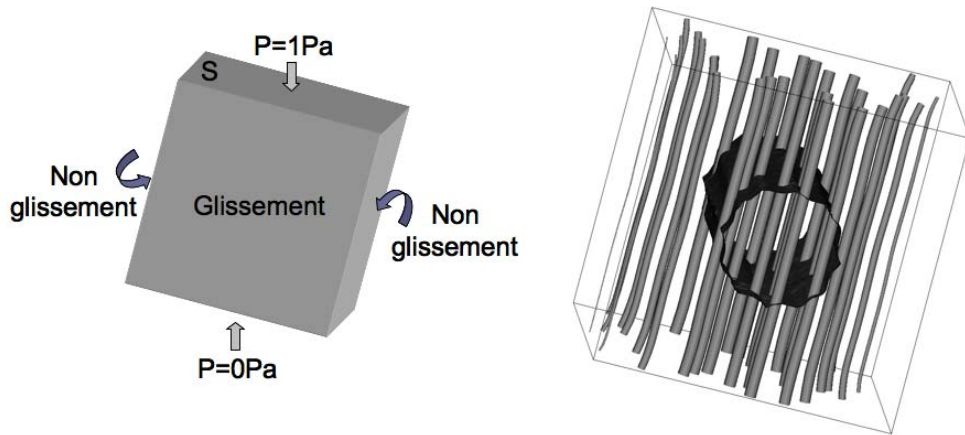


Figure 3.5 – Conditions de glissement aux extrémités de la fibre

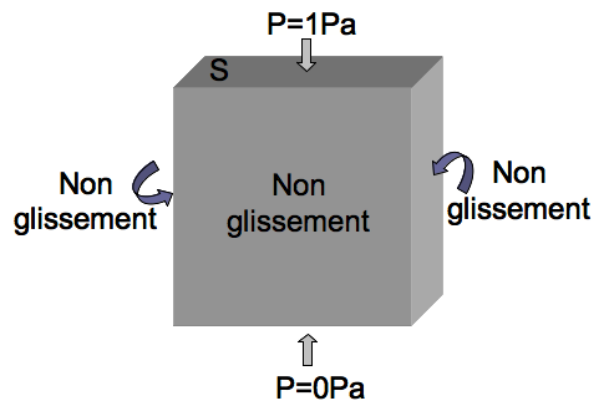


Figure 3.6 – Les conditions aux limites choisies

3.1 Le réseau de fibres de collagène

Comparaison des écoulements

Avec les conditions aux limites décrites et justifiées au paragraphe précédent, les écoulements autour d'un cylindre solide (dit explicite) et autour d'un cylindre implicite sont simulés. La figure 3.7 illustre ces écoulements. Sur la figure 3.7a, le cylindre est représenté via l'isovaleur 0,5 de la fonction H en noir alors que dans la modélisation explicite (illustrée figure 3.7b), le cylindre est un solide rigide. Dans les deux cas, les lignes de courant sont des tubes gris proportionnels à la vitesse. Les écoulements ont la même allure. Il est important de remarquer que la vitesse d'écoulement à travers la fibre implicite (fluide à très haute viscosité) est faible devant la vitesse à l'extérieur de la fibre (voir figure 3.7a). Néanmoins, la fibre dite implicite est perméable (le fluide s'écoule à travers la fibre implicite, voir l'allure des lignes de courant sur la figure 3.7a). C'est en accord avec le fait que les fibres de collagène sont poreuses ([BKT95]).

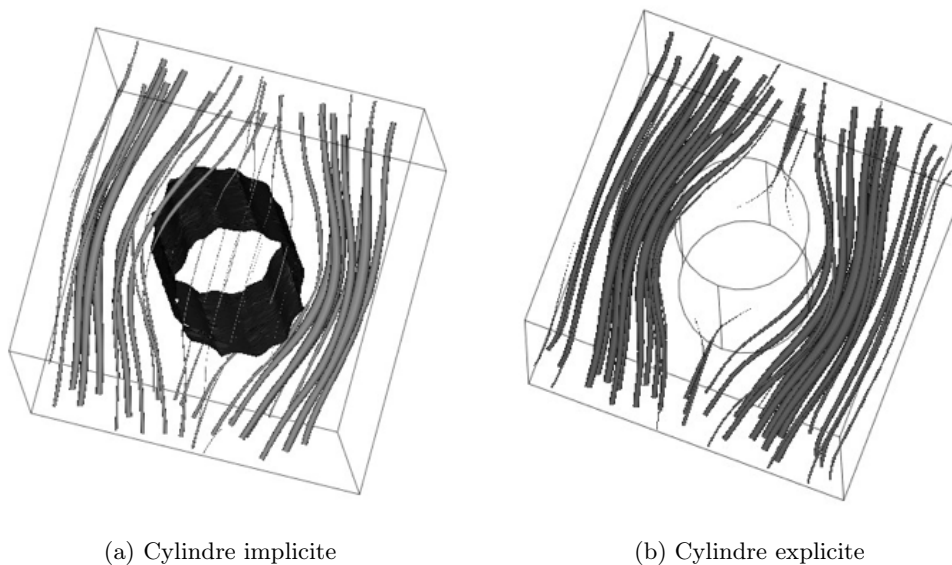


Figure 3.7 – Comparaison des écoulements autour d'un cylindre implicite ou explicite

Les résultats en termes de vitesses moyennes (en fonction du coefficient α) sont présentés tableau 3.2 (et illustrés par les figures 3.7b et 3.7a). Les vitesses moyennes d'écoulement (selon la direction d'écoulement) sont calculées sur la face notée S sur la figure 3.6 (où est appliqué

Chapitre 3. Effets capillaires dans le réseau de fibres de collagène

le gradient de pression). La vitesse moyenne d'écoulement autour des deux fibres modélisées différemment est comparable (voir tableau 3.2) et est dix fois plus élevée s'il n'y a pas de fibre. Lorsqu'il n'y a pas de fibre, l'écoulement est uniquement ralenti par les conditions aux limites de non glissement sur les faces latérales.

Tableau 3.2 – Comparaison des vitesses d'écoulement obtenues dans les trois cas d'étude

| | Une fibre implicite ($\alpha = 10^3$) | Une fibre implicite ($\alpha = 10^5$) | Une fibre explicite (référence) | Aucune fibre |
|----------------------|--|--|------------------------------------|---------------------|
| Vitesse (m/s) | $3,1 \cdot 10^{-9}$ | $2,6 \cdot 10^{-9}$ | $3,5 \cdot 10^{-9}$ | $1,1 \cdot 10^{-8}$ |

Ces résultats confirment bien que notre modélisation est valable et comparable au cas explicite. La différence entre le cas $\alpha = 10^3$ et $\alpha = 10^5$ est compréhensible car quand $\alpha = 10^3$, la fibre est alors plus poreuse (le fluide s'écoule plus à travers celle-ci que dans le cas $\alpha = 10^5$, voir le paragraphe suivant et notamment le tableau 3.3). Ensuite, l'écart entre la fibre implicite la plus visqueuse ($\alpha = 10^5$) et la fibre explicite s'explique par le fait que la zone de haute viscosité de la fibre implicite dépasse le rayon de 40nm de la fibre explicite (par définition de H). Il serait possible de choisir les paramètres de la fonction d'Heaviside décrivant le cylindre (diamètre du cylindre et caractéristique de la transition dans la fonction d'Heaviside) pour que celui-ci ait exactement le même effet que le cylindre explicite mais ce n'est pas notre objectif ici.

L'intérieur de la fibre implicite (que l'on peut définir comme la zone où $H > 0,5$) correspond bien à une zone de vitesse faible. La vitesse dans cette zone est d'autant plus faible que le coefficient de pénalisation α est grand (voir le tableau 3.3). Ce résultat est en accord avec la définition de α qui représente la différence de viscosité entre la fibre et le fluide environnant. Sur la figure 3.8 sont tracées les isovaleurs 10^{-9} m/s de la vitesse en gris foncé et l'isovaleur 0,5 de H (en gris clair) représentant la fibre et les lignes de courant en bleu. La fibre se situe à l'intérieur de la zone où la vitesse est inférieure à $1 \cdot 10^{-9}$ m/s (tout comme les faces latérales où sont appliquées la condition de non glissement). Il est possible de quantifier et de comparer la vitesse moyenne (correspondant à $\frac{1}{V} \int_V \sqrt{u^2 + v^2 + w^2} dV$, V étant le volume de la zone concernée et (u, v, w) les

3.1 Le réseau de fibres de collagène

vitesses dans les trois directions) dans la zone où H est supérieur à 0,5 (dans la fibre) et dans la zone où H est inférieur à 0,5 (à l'extérieur de la fibre). Ces valeurs sont présentées au tableau 3.3. Il y a un ordre de grandeur entre ces valeurs moyennes pour $\alpha = 10^3$ et trois ordres de grandeurs pour $\alpha = 10^5$. Donc, naturellement, plus le coefficient α est élevé, plus l'écoulement est proche d'un écoulement autour d'un solide rigide.

Tableau 3.3 – Comparaison des vitesses d'écoulement dans et hors du cylindre implicite en fonction du coefficient α

| | $\alpha = 10^3$ | | $\alpha = 10^5$ | |
|------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| | $H > 0,5$ | $H < 0,5$ | $H > 0,5$ | $H < 0,5$ |
| Vitesse moyenne (m/s) | $5,5 \cdot 10^{-10}$ | $3,4 \cdot 10^{-9}$ | $5,9 \cdot 10^{-12}$ | $2,9 \cdot 10^{-9}$ |

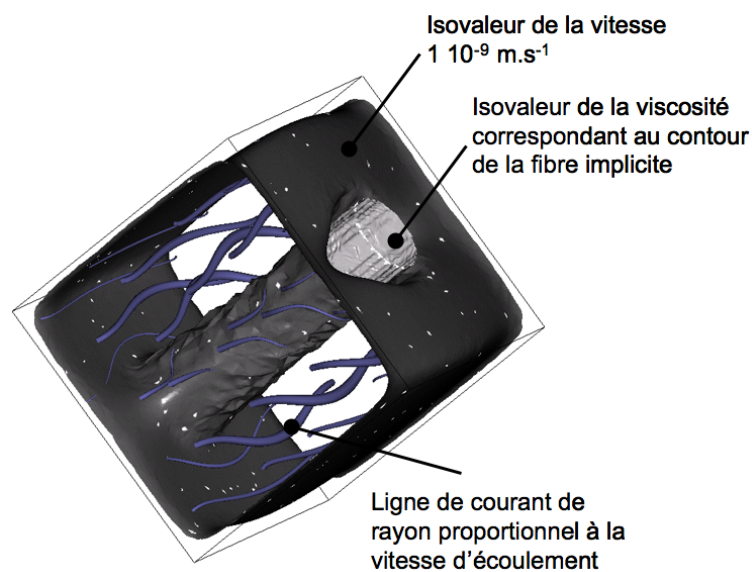
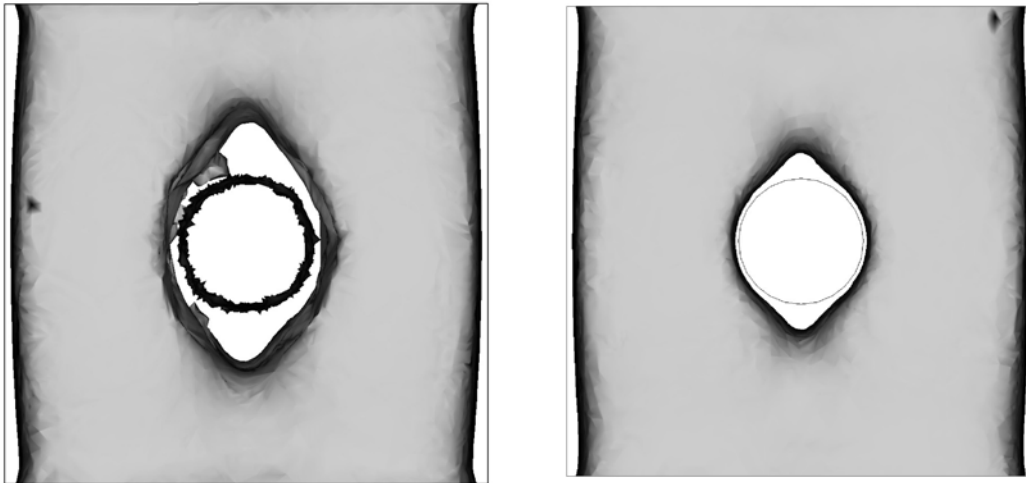


Figure 3.8 – Comparaison de la zone à vitesse négligeable avec la zone occupée par le cylindre implicite

Enfin, nous avons comparé l'allure de l'isovaleur 10^{-9} m/s pour les deux types de modélisation

de la fibre (voir figures 3.8 et 3.9). L'allure est la même mais bien sûr en fonction de la finesse du maillage l'allure de l'isovaleur dans le cas de la fibre implicite est plus ou moins régulière.



(a) Cylindre implicite ($\alpha=10^5$)

(b) Cylindre explicite

Figure 3.9 – Comparaison de l'isovaleur de la vitesse 10^{-9}m/s autour d'un cylindre implicite ou explicite

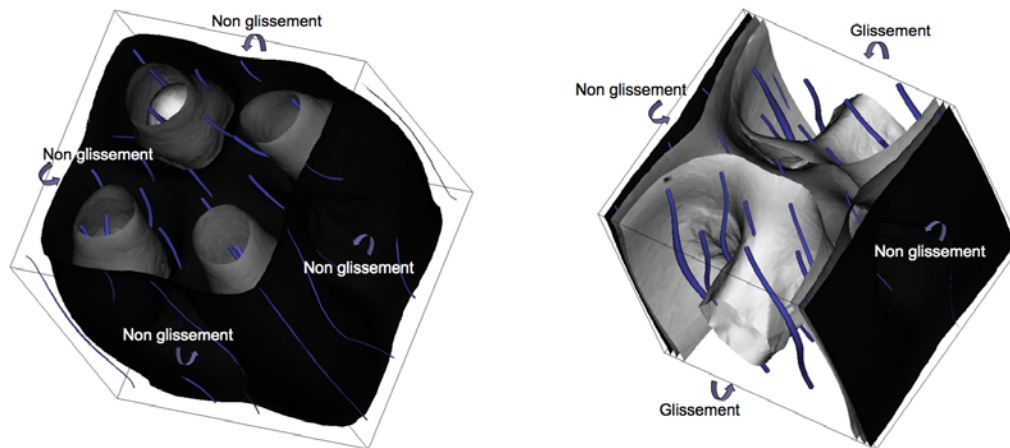
L'allure des lignes de courant dans le cas d'une fibre implicite ou explicite est similaire et les valeurs numériques de vitesses moyennes sur des volumes ou des surfaces sont très proches à condition de choisir un coefficient α suffisamment grand. Dans la suite, α sera fixé égal à 10^5 car cette valeur permet une vitesse d'écoulement du même ordre de grandeur qu'autour d'un cylindre rigide et une vitesse à travers la fibre quasi-nulle.

Rôle des intersections entre les fibres implicites

Le problème des conditions aux limites a été posé et il a été vu que les conditions aux limites aux extrémités de la fibre sont importantes pour que celle-ci joue son rôle. Dans la suite il est possible que des fibres aient leurs deux extrémités soumises à des conditions aux limites de pression et pas de non glissement. Il est donc légitime de se demander si ces fibres jouent

3.1 Le réseau de fibres de collagène

leur rôle. Pour répondre à cette question, un test sur deux fibres qui se croisent est réalisé pour investiguer le rôle de l'intersection des fibres. L'une a ses extrémités fixées par des conditions de non glissement alors que l'autre est libre (condition aux limites de glissement, voir figure 3.10).



(a) Isovaleurs de la vitesse (conditions aux limites de non glissement)

(b) Isovaleurs de la vitesse (conditions aux limites mixtes)



(c) Géométrie

Figure 3.10 – Écoulement autour de deux fibres implicites perpendiculaires avec des conditions aux limites mixtes : glissement sur deux faces parallèles et non glissement sur les deux autres

La surface noire de la figure 3.10a correspond à l'isovaleur $1 \cdot 10^{-9} \text{m/s}$, la surface grise à

$2 \cdot 10^{-9}$ m/s et la surface blanche à $3 \cdot 10^{-9}$ m/s. Donc bien que sur le cas présenté figure 3.10b, les conditions aux limites ne retiennent pas la deuxième fibre, celle-ci perturbe l'écoulement. C'est donc bien l'intersection entre les deux fibres qui joue un rôle non négligeable. Néanmoins, l'écoulement est moins ralenti que dans le cas où les conditions aux limites sont toutes des conditions de non glissement. Par la suite, les conditions de non glissement sur les extrémités et les nombreuses intersections entre les fibres confirment bien la prise en compte des fibres implicites.

Bilan

Avec des conditions aux limites de non glissement sur les faces latérales et l'application d'un gradient de pression sur les faces inférieure et supérieure, l'allure des lignes de courant autour d'une fibre implicite et explicite est comparable. Une fibre non retenue par les conditions aux limites de non glissement le sera par son intersection avec une autre fibre. Ainsi, le réseau de fibres de collagène peut être modélisé grâce à un fluide hétérogène (de viscosité décrite par l'équation 3.1). Il est possible de faire varier le coefficient α pour rendre le réseau plus ou moins déformable. Il serait intéressant de quantifier cette déformabilité : cet aspect est abordé dans les perspectives de ce travail. De plus, les fibres sont perméables dans la modélisation dite implicite ce qui est bien le cas pour une fibre de collagène réelle qui est poreuse ([BKT95]).

3.1.3 Validation du modèle : étude de la perméabilité

L'évaluation de la perméabilité du réseau fibreux est importante mais en pratique difficile à réaliser. En effet, la taille des échantillons est telle que la mesure d'un débit demande un appareillage très précis. De plus, le matériau varie d'un patient à l'autre (matériau biologique). Nous avons donc choisi de la déterminer numériquement. Pour pouvoir valider notre modélisation, nous comparons les valeurs obtenues aux valeurs de la littérature.

3.1 Le réseau de fibres de collagène

La perméabilité de Darcy d'un réseau poreux : étude bibliographique

Le but de cette étude bibliographique est de donner un ordre de grandeur de la perméabilité de Darcy pour différents matériaux de porosité comparable à celle du réseau fibreux de la dentine déminéralisée et pour différents réseaux fibreux modélisés de différentes façons.

L'évaluation de la perméabilité de Darcy d'un réseau fibreux est abordée en choisissant pour les applications numériques les caractéristiques du réseau de fibres de collagène de la dentine. Pour évaluer la perméabilité du réseau fibreux, il est possible d'utiliser la relation de Kozeny Carman (énoncée pour des grains dans le cadre de la mécanique des sols) ou de Koponen ([KKH⁺98]). Swartz et Fleury ([SF07]) proposent des valeurs expérimentale, empirique et semi-empirique de la littérature de la perméabilité des tissus biologiques. Ces valeurs varient entre 10^{-16} et 10^{-18} m² (perméabilité intrinsèque en m²). Happel ([Hap59]) propose une relation liant la perméabilité d'un réseau de cylindres aux perméabilités de réseau de fibres perpendiculaires ou parallèles à l'écoulement. Avec un espacement entre les cylindres de 50nm pour le réseau de fibres de collagène, un diamètre des cylindres de 80 nm, une porosité du réseau de 55%, une perméabilité de $1,7 \cdot 10^{-17}$ m² est obtenue (en utilisant la relation proposée par Happel). Une valeur expérimentale est aussi présentée par Swartz et Fleury ([SF07]) : selon Anand *et al.* cité par Swartz et Fleury, la perméabilité d'un gel de collagène est entre 10^{-16} et 10^{-18} m². Des simulations numériques ont aussi été menées pour diverses orientations et configurations fibreuses menant à des valeurs de l'ordre de 10^{-16} - 10^{-17} m². Ces valeurs sont résumées dans le tableau 3.4. Manthey *et al.* ([MHH05]) modélisent différents matériaux et trouvent des perméabilités de l'ordre de 10^{-15} m² à 10^{-20} m² pour des matériaux moins poreux que le réseau fibreux de la dentine déminéralisée (voir tableau 3.5).

Chapitre 3. Effets capillaires dans le réseau de fibres de collagène

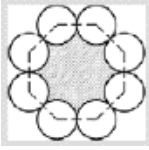
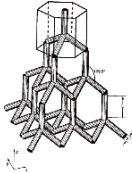
| Auteur | Type d'étude | Porosité (%) | Configuration | Perméabilité (m ²) |
|---------|----------------|--------------|--|---|
| [SY88] | Numérique | 50 | réseau carré régulier | $K_{VERT}=7,1 \cdot 10^{-17}$ |
| [TB09] | Numérique | 51,2 |  | $K_{VERT}=3 \cdot 10^{-16}$ |
| [PR98] | Numérique | 50-60 |  | $K=2,6 \cdot 10^{-17} - 6,2 \cdot 10^{-17}$ |
| | | | Réseau régulier formant | |
| [PR98] | Numérique | 50-60 | des triangles équilatéraux | $K=9,3 \cdot 10^{-18} - 2,6 \cdot 10^{-17}$ |
| [SF07] | Expérimental | - | - | $K=1 \cdot 10^{-16} - 1 \cdot 10^{-18}$ |
| [Hap59] | Semi-empirique | - | - | $K=1,7 \cdot 10^{-17}$ |

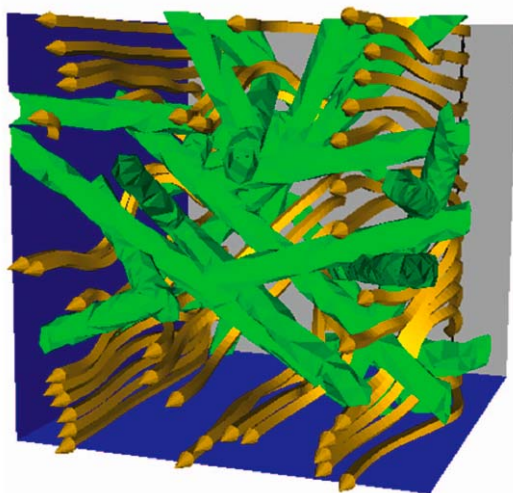
Tableau 3.4 – Perméabilité de réseaux fibreux (fibres de diamètre fixé à 80nm)

| Matériau | Porosité (%) | Perméabilité (m ²) |
|-------------------------|--------------|--------------------------------|
| Membrane d'alumine | 42 | $4,3 \cdot 10^{-19}$ |
| Verre poreux Vycor | 28 | $7,8 \cdot 10^{-20}$ |
| Craie de la Mer du Nord | 38 | $5,5 \cdot 10^{-15}$ |

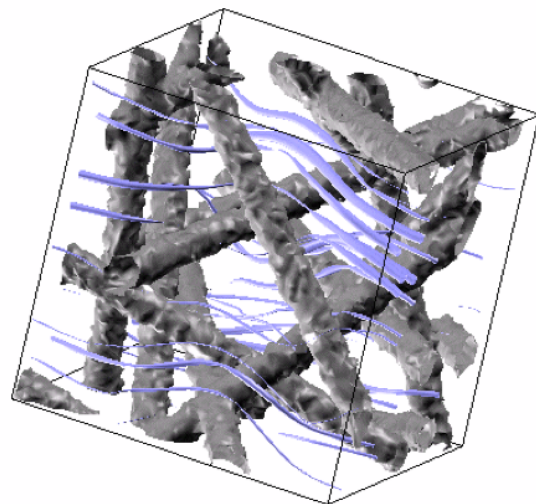
Tableau 3.5 – Perméabilité de réseaux poreux (membrane alumina (porosité 42%), verre poreux Vycor (porosité 28%) et craie de la mer du Nord (porosité 38,3%) modélisés par Mantney *et al.* ([MHH05]))

3.1 Le réseau de fibres de collagène

Stylianopoulos *et al.* ([SYD⁺08]), dans une étude récente, créent numériquement un réseau fibreux et simulent un écoulement à travers celui-ci. Les lignes de courants ainsi obtenues sont comparées à celles de notre étude (figure 3.11). Sur la figure 3.11b, un écoulement autour de 10 fibres de type RAND de diamètre 80nm dans un volume de contrôle cubique d'un micron de côté a été simulé. Dans notre modèle, les fibres sont parcourues par le fluide mais la vitesse est quasiment nulle dans celles-ci (voir aussi figure 3.6). L'étude de Stylianopoulos *et al.* ([SYD⁺08]) est à notre connaissance la première étude modélisant explicitement un réseau fibreux aléatoire et estimant sa perméabilité. Contrairement à notre modèle, les fibres sont ici modélisées explicitement : ce sont des frontières auxquelles sont appliquées des conditions aux limites de non glissement. Pour une porosité de 55%, la perméabilité est estimée à environ $5 \cdot 10^{-17} \text{m}^2$ par Stylianopoulos *et al.*.



(a) Réseau de Stylianopoulos *et al.*



(b) Réseau RAND de 10 fibres

Figure 3.11 – Lignes de courant dans l'étude de Stylianopoulos *et al.* et dans notre étude

Perméabilité des trois types de réseaux

Pour estimer la perméabilité des trois réseaux fibreux considérés, il faut tout d’abord choisir un volume de contrôle approprié qui doit être un volume élémentaire représentatif (VER). Un VER est communément considéré comme un volume V d’un matériau qui est suffisamment large pour être statistiquement représentatif de l’ensemble du matériau ([KFG⁺03]). Le VER doit être suffisamment grand pour contenir un échantillonnage de toutes les caractéristiques microstructurelles du matériau ce qui implique que le VER dans notre étude doit contenir un certain nombre de fibres. Gitman *et al.* ([GAS07]) évoquent le fait que le VER doit contenir assez d’informations sur la microstructure et cependant être suffisamment petit par rapport à la dimension macroscopique. Prenant en compte toutes ces recommandations, nous avons choisi un domaine de dimension équivalente à 25 diamètres de fibre pour estimer la perméabilité des réseaux fibreux, ce qui correspond à un cube de $2\mu\text{m}$. Bien que cette modélisation ait des avantages certains en matière de maillage, modéliser les fibres implicitement a le désavantage de ne permettre que des conditions aux limites de non glissement sur les faces latérales. En effet, la condition de non glissement est nécessaire pour retenir les fibres dans le volume de contrôle. Les fibres non retenues par la condition de non glissement (car elles ont leurs extrémités situées sur les faces où des conditions de pression sont appliquées) sont retenues par les autres fibres du fait des nombreuses intersections entre les fibres. Nous avons donc créé un grand cube, de $4\mu\text{m}$ de côté, sur lequel nous imposons des conditions aux limites de non glissement et à l’intérieur de celui-ci un plus petit cube de $2\mu\text{m}$ sur lequel nous allons calculer la moyenne de la vitesse (moyenne sur la surface S_{Darcy} , voir figure 3.12). C’est le petit cube auxiliaire qui sert à estimer la perméabilité. En utilisant ces précautions techniques, nous avons donc évalué la perméabilité.

Pour estimer la perméabilité de Darcy, un gradient de pression est appliqué de part et d’autre du volume de contrôle (grand cube) :

$$u = -\frac{K}{\mu}\nabla p \quad (3.3)$$

3.1 Le réseau de fibres de collagène

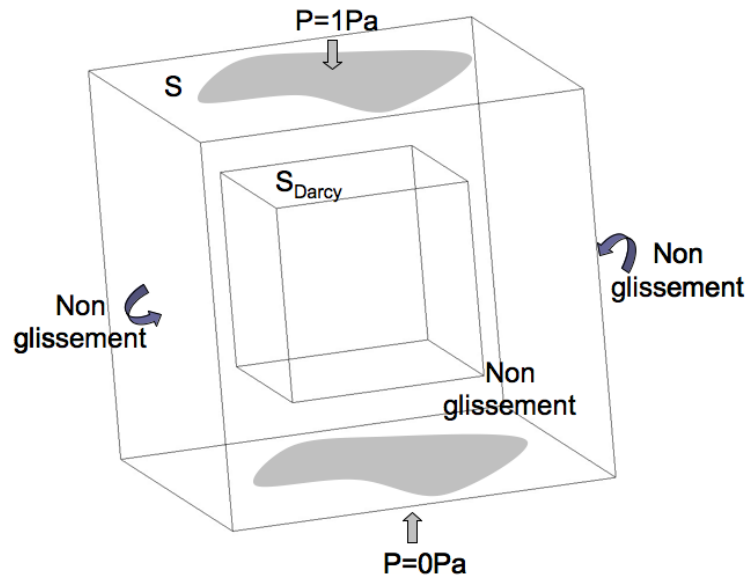


Figure 3.12 – Conditions aux limites pour la détermination de la perméabilité de Darcy

La loi de Darcy lie u , la vitesse moyenne de l'écoulement à travers le milieu poreux (m/s) au gradient de pression ∇p (Pa/m) et à la viscosité dynamique μ (Pa.s) via la perméabilité intrinsèque K (m²). Un gradient de pression connu est donc appliqué et, après simulation, la moyenne des vitesses u sur les faces où s'écoule le fluide est mesurée.

La perméabilité de Darcy a été obtenue en appliquant un gradient de pression selon l'axe i_z dans un réseau fibreux de porosité 55% et de fibres de diamètre 80nm (voir tableau 3.6).

| | $\alpha = 10^3$ | $\alpha = 10^5$ |
|------------|----------------------------------|--------------------------------|
| K_{RAND} | $3-4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ | $4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ |
| K_{PAR} | $4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ | $4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ |
| K_{VERT} | $4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ | $4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ |

Tableau 3.6 – Perméabilités des trois types de réseaux

La perméabilité est du même ordre de grandeur (10^{-18}m^2) pour les trois types de réseau bien que nous nous serions plutôt attendus à une perméabilité légèrement plus forte pour le réseau VERT et un peu plus faible pour le réseau PAR qui est le plus proche du réseau effondré. Pour modéliser complètement l'effet de l'effondrement sur la perméabilité du réseau fibreux effondré de la dentine déminéralisée, il faut diminuer la porosité du réseau fibreux PAR. Pashley *et al.* remarquent que le réseau s'effondre de 50 microns sous bombardement de diazote pour une tranche de dentine déminéralisée de 0,2mm d'épaisseur. Donc la porosité devient après effondrement environ 27%. La perméabilité chute alors d'un ordre de grandeur : $K_{PAR}=4 \cdot 10^{-19}\text{m}^2$.

Les valeurs numériques de perméabilité de la littérature présentées précédemment sont toutes obtenues avec une modélisation explicite des fibres. Toutes ces valeurs sont plus faibles que celles trouvées dans la littérature, ce qui s'explique par le fait que la vitesse de l'écoulement autour de la fibre modélisée implicitement était plus faible que la fibre modélisée explicitement (voir chapitre 3, tableau 3.2).

Nous pouvons comparer K_{RAND} quand $\alpha=10^5$ (plus α est grand plus le modèle est proche de la modélisation explicite) à la valeur obtenue par Stylianopoulos *et al.* qui est un ordre de grandeur supérieure à la notre. Ceci s'explique aussi par le fait que l'écoulement autour d'une fibre implicite est plus faible qu'autour d'une fibre explicite (voir partie 3.1.2). Il serait possible de faire concorder les deux modèles mais nous avons considéré que ce n'était pas utile dans notre étude car le diamètre des fibres réelles n'est pas exactement 80nm (il varie entre 75 et 105nm, voir tableau 3.1).

D'une manière plus générale, il est important de noter quelques spécificités du modèle. Les fibres de collagène dentinaire sont modélisées par des cylindres alors que leur géométrie est en réalité plus complexe. Par contre, cette modélisation permet d'avoir des fibres déformables. En fonction du coefficient α , la déformabilité change et une des perspectives de ces travaux de thèse est de quantifier la déformabilité en fonction de ce coefficient. Néanmoins dans la suite α sera fixé à 10^5 .

3.2 L'importance des phénomènes capillaires

Le choix de modélisation du réseau poreux constitué de fibres de collagène a été présenté et justifié dans la partie précédente. Maintenant que la modélisation géométrique a été réalisée, il s'agit de mettre en avant le phénomène moteur de l'infiltration.

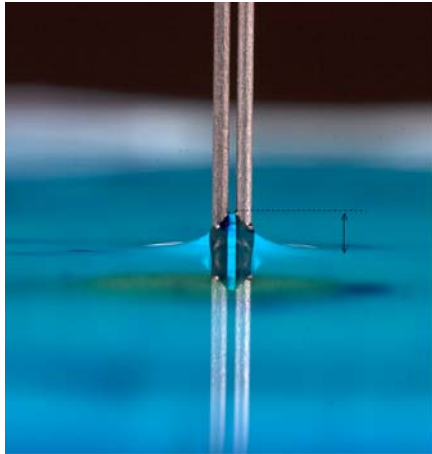
Dans l'espace poreux constitué de fibres de collagène, comme les espaces interfibrillaires sont très étroits (50-100nm), il est indispensable de prendre en compte les forces capillaires dues à la tension de surface. Cette partie est donc consacrée à la capillarité et ses conséquences sur l'infiltration de la dentine déminéralisée. Des calculs statiques d'ordre qualitatif et des observations préalables sur des fibres à l'échelle du visible sont menés. C'est dans le chapitre suivant (chapitre 4) que l'avancement du front (dynamique) est modélisé.

3.2.1 Motivation

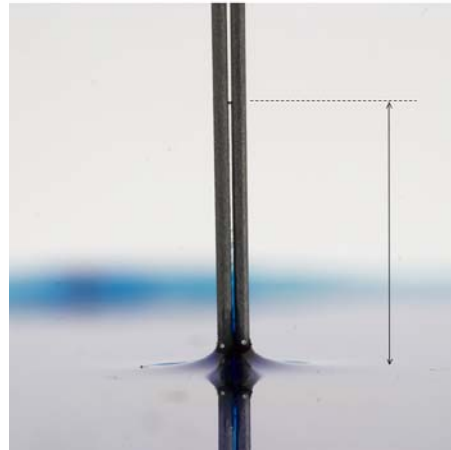
Dans cette partie, une étude qualitative des phénomènes capillaires entre des fibres est menée. Tout d'abord la montée capillaire entre deux fibres verticales est observée avant de complexifier le réseau. La figure 3.13 illustre la montée capillaire entre deux fibres de diamètre de l'ordre de 1,35mm (fibres en acier polies pour augmenter la rugosité) et le tableau 3.7 reporte les hauteurs de montée capillaire en fonction de l'écartement des fibres. La montée capillaire augmente drastiquement lors du passage d'un écartement de 0,55mm à 0,24mm. En diminuant de plus de la moitié l'espace interfibrillaire, la montée capillaire a quintuplé. Ces observations illustrent et confortent l'importance de la capillarité dans l'infiltration d'un réseau fibreux, en particulier dans le cas d'espaces interfibrillaires étroits.

Tableau 3.7 – Récapitulatif des montées capillaires entre deux fibres

| Ecartement (mm) | Montée capillaire (mm) |
|------------------------|-------------------------------|
| 0,55 | 2,60 |
| 0,24 | 19,95 |



(a) Distance interfibrillaire 0,55mm



(b) Distance interfibrillaire 0,24mm

Figure 3.13 – Montée capillaire entre deux fibres. Les doubles flèches indiquent la hauteur de la montée capillaire dans chacun des deux cas

Ensuite, nous avons observé la montée capillaire dans des réseaux plus complexes constitués de mines de crayon de diamètre 0,5mm (voir figures 3.14 et 3.15). L'eau a été colorée à l'aide de sirop pour augmenter le contraste entre l'eau et l'air. Une montée importante est observée dans les deux types de réseau. Dans le premier type de réseau (noté réseau 1), les mines sont disposées de telle sorte que l'angle qu'elles forment avec la verticale est inférieur à 30° . La hauteur maximum de montée du front est d'environ 3mm. Les ménisques sont repérés par des flèches vertes et les lignes de contact par des flèches oranges sur la figure 3.14.

3.2 L'importance des phénomènes capillaires

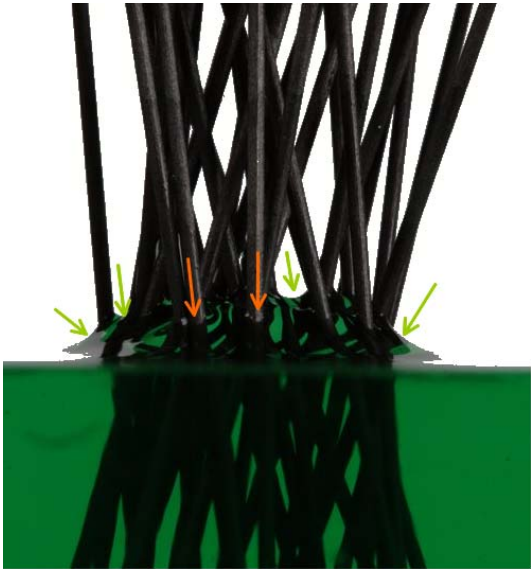


Figure 3.14 – Type de réseau 1

Dans le deuxième type de réseau (noté réseau 2), les mines sont disposées de manière aléatoire. La hauteur maximum de montée du front est d'environ 12mm. La montée est plus importante car la porosité est réduite. Les espaces entre les mines étant plus étroits, les phénomènes capillaires sont plus importants et donc la montée plus élevée. Il est donc bien entrevu de manière qualitative que dans le cas de fibres de collagène espacées de quelques dizaines de nanomètres, la capillarité est un phénomène significatif. Les ménisques sont repérés par des flèches vertes et les lignes de contact par des flèches oranges sur la figure 3.15.



Figure 3.15 – Type de réseau 2

3.2.2 Définitions

L'importance des phénomènes capillaires dans un réseau fibreux a été observée expérimentalement et qualitativement dans la partie précédente. Dans cette partie, les définitions et les équations classiques de la capillarité sont présentées. La tension de surface est brièvement décrite.

Le phénomène de capillarité dans un réseau de fibres de collagène est significatif (espaces interfibrillaires étroits favorisant la montée capillaire). Des discussions ont été menées sur les origines moléculaires de la tension de surface ([Isr82], [RB82]) mais dans cette partie nous nous

3.2 L'importance des phénomènes capillaires

sommes appuyés essentiellement sur l'ouvrage de De Gennes ([DGBWQ02]) et Musy et Soutter ([MS91]).

Tension de surface

La tension de surface est le phénomène qui a lieu à l'interface entre deux liquides. Au cœur d'un fluide, les molécules s'attirent mutuellement mais en surface, elles perdent la moitié des interactions cohésives créant ainsi un état de tension sur la couche superficielle du fluide tendant toujours à minimiser sa surface exposée (voir figure 3.16). Le déséquilibre des forces exercées sur une molécule de liquide en surface engendre une attraction de celle-ci vers l'intérieur du liquide et se manifeste par une tendance à la minimisation de la surface.

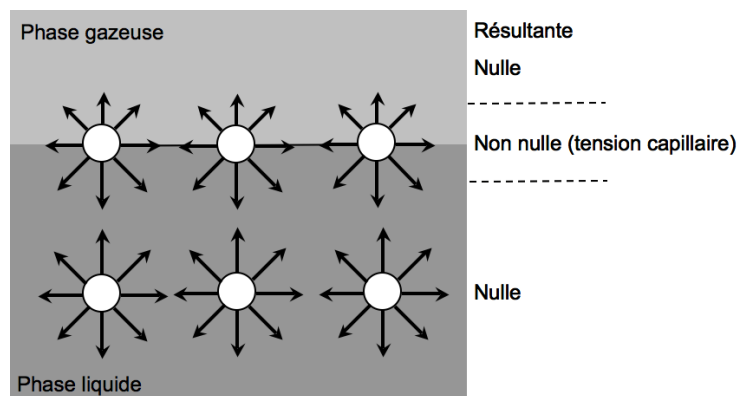


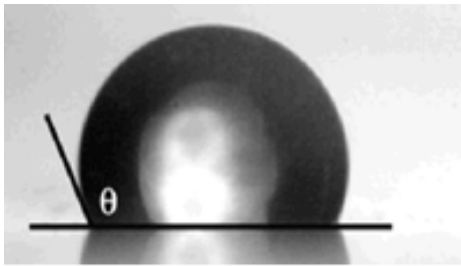
Figure 3.16 – Mise en évidence de la tension de surface à l'interface liquide/gaz

Alors qu'au niveau macroscopique la notion de surface est clairement définie par celle de discontinuité entre deux milieux aux propriétés physiques et chimiques différentes, ce n'est plus le cas au niveau microscopique, où la surface apparaît comme une zone de transition dans laquelle on passe graduellement d'un milieu à l'autre ([MS91]). À cette zone de transition appelée membrane capillaire, sont associées une masse et une tension de surface γ_m . En toute rigueur, la tension de surface met en jeu les deux composés présents de part et d'autre de l'interface ou membrane capillaire (liquide-gaz, liquide1-liquide2, liquide-solide ou solide-gaz). Nous n'avons considéré pour les applications numériques que la tension de surface entre certains liquides (eau ou résines

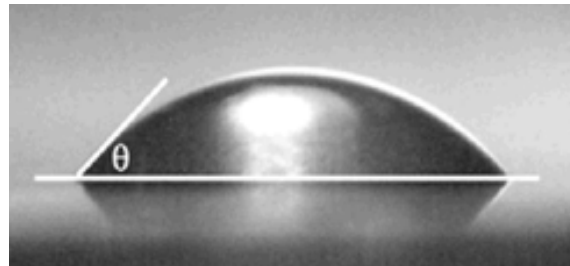
dentaires) et l'air. Son unité est le N/m ou J/m².

Angle de contact

L'angle de contact est l'angle que fait une goutte de liquide déposée sur une surface solide. L'extension de la goutte cesse lorsque toutes les tensions de surface se sont équilibrées, c'est alors que l'angle de contact est défini (l'angle de contact est statique). Celui-ci dépend donc du liquide mais aussi du solide (type et état de surface) et de la phase gazeuse. L'angle de contact peut être aigu et dans ce cas, il est dit que le liquide mouille la surface solide. Si l'angle de contact est obtus, le liquide est dit non mouillant (par rapport au solide). La mouillabilité est illustrée figure 3.17.



(a) Angle de contact obtus : liquide dit non mouillant



(b) Angle de contact aigu : liquide dit mouillant

Figure 3.17 – Illustration de la mouillabilité (angle de contact θ)

Généralement, la goutte de liquide ne s'étale pas complètement : on parle alors de mouillage partiel. Nous nous plaçons dans ce cas dans le reste de cette thèse.

Capillarité

Lorsqu'un tube capillaire est plongé dans un récipient contenant un liquide, une différence entre les niveaux atteints par le liquide à l'intérieur du tube et dans le récipient peut être observée. La tension de surface est à l'origine de la montée de tout fluide mouillant dans un capillaire du fait du saut de pression Δp entre les deux fluides adjacents. Ce saut de pression est exprimé par

3.2 L'importance des phénomènes capillaires

la loi de Laplace ([DGBWQ02]) :

$$\Delta p = \gamma_m \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad (3.4)$$

Avec $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$ la courbure moyenne de la surface de séparation (R et R' sont les rayons principaux de courbure de la surface) et γ_m le coefficient de tension de surface. La figure 3.18 illustre la montée capillaire d'un même liquide (mouillant) dans différentes tailles de capillaire : plus le capillaire est fin plus la montée est haute.

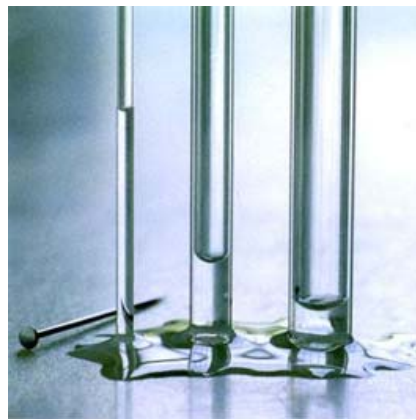


Figure 3.18 – Montées capillaires dans des capillaires de diamètres différents

Nombre de Bond et nombre capillaire

Considérons un fluide de viscosité μ , de tension de surface γ_m , de dimension caractéristique a et de vitesse u , alors il est possible de définir le nombre de Bond Bo et le nombre capillaire Ca ([Bus]) :

$$Bo = \frac{\rho g a^2}{\gamma_m} = \frac{GRAVITE}{COURBURE} \quad (3.5)$$

$$Ca = \frac{\mu u}{\gamma_m} = \frac{VISCOSITE}{COURBURE} \quad (3.6)$$

Le nombre de Bond (sans dimension) représente donc l'importance relative de la gravité sur la tension de surface (qui est pilotée par la courbure, voir les parties suivantes). Le nombre capillaire

Ca (sans dimension) quant à lui quantifie l'importance relative de la viscosité par rapport à la tension de surface.

3.2.3 Applications numériques dans le cas du réseau de fibres de collagène

Des applications numériques sont menées à partir des équations classiques de la capillarité afin de se rendre compte de l'effet des phénomènes capillaires et de les quantifier dans le cas d'une géométrie simplifiée. Enfin, l'importance de la capillarité est comparée aux autres phénomènes physiques.

Ascension capillaire

Dans cette partie, des calculs préliminaires à partir de formules classiques présentées précédemment sont menés.

En utilisant la loi de Laplace, la hauteur maximale atteinte h_{max} dans un tube capillaire de rayon R est déterminée :

$$h_{max} = \frac{2\gamma_m \cos\theta}{\rho g R}$$

Le tableau 3.8 permet de comparer la hauteur de montée capillaire dans un réseau fibreux de diamètre de pores 50nm en fonction du fluide choisi ($g=10m/s^2$). Les tensions de surface des résines dentaires sont issues de valeurs données par O'Brien ([O'B97]) et Asmussen et Peutzfeldt ([AP98]).

La montée d'eau est de 506m dans le réseau fibreux ($R = 25nm$) et la montée de résine est de 231m. Il n'est bien sûr pas nécessaire d'atteindre cette hauteur : la zone déminéralisée ne mesure en effet que quelques microns. Cette valeur de montée capillaire ne semble pas étonnante. Par exemple la montée de sève dans un séquoia géant (tubes capillaires de rayon 100nm) est d'environ 100m (voir [Bic00]).

Prépondérance des phénomènes capillaires dans notre étude

Il vient d'être vu que la montée capillaire d'un fluide tel que l'eau dans de fins capillaires était très importante et engendrée par le phénomène de tension de surface. Il est tout de même

3.2 L'importance des phénomènes capillaires

Tableau 3.8 – Les hauteurs de montée capillaire dans le réseau fibreux (R=25nm)

| | Eau | Résine |
|-----------------------------|-------------------|---------------------|
| γ_m (N/m) | 0,073 | 0,04 |
| θ_0 (°) | 30 | 30 |
| ρ (kg/m ³) | 1 10 ³ | 1,2 10 ³ |
| h_{max} (m) | 506 | 231 |

nécessaire de comparer l'importance de ce phénomène par rapport à la pesanteur et l'effet de la viscosité (voir partie 3.2.2).

Le fluide choisi est de l'eau comme dans la partie précédente. Et le milieu poreux est le réseau de fibres de collagène ($a=50\text{nm}$). D'où, $Bo=3 \cdot 10^{-10}$: les effets de la gravité sont négligeables par rapport à la tension de surface.

Pour calculer Ca , il est possible de choisir, en première approximation, la vitesse d'écoulement autour d'une fibre déterminée au 3.1.2 : $u=3 \cdot 10^{-9}\text{m.s}^{-1}$ (avec $\mu=1\text{Pa.s}$). Donc, en prenant un fluide de masse volumique ρ égale à 1000kg.m^{-3} , de viscosité μ égale à 1Pa.s , de coefficient de tension de surface γ_m égal à 0.073N/m alors $Ca=4 \cdot 10^{-11}$. La viscosité de différentes résines dentaires a été mesurée et celle-ci varie entre $2 \cdot 10^{-3}$ et 2Pa.s (voir Annexe A.4). Donc, quelle que soit la résine, la viscosité est bien négligeable devant la capillarité.

La capillarité est donc prépondérante devant les phénomènes visqueux et les effets de la pesanteur dans l'étude de l'infiltration d'un réseau de fibres de collagène.

3.2.4 Résolution numérique de l'équation de Laplace généralisée

Les phénomènes capillaires sont prépondérants dans l'infiltration du réseau de fibres de collagène de la dentine. Dans la partie précédente, des équations classiques ont été utilisées pour donner des ordres de grandeur des phénomènes. Soit la géométrie était simplifiée : la géométrie est assimilée à des pores cylindriques (équation de Jurin Laplace et de Washburn), soit

l'échelle n'était pas respectée (images de ménisque entre deux fibres ou dans un réseau de fibres de diamètre de l'ordre du millimètre). Dans cette partie, nous nous plaçons en hydrostatique et l'équation de Laplace généralisée est établie et résolue dans le cas de fibres parallèles. La géométrie des fibres ainsi que l'échelle sont respectées. Par contre, l'orientation des fibres et les phénomènes dynamiques ne sont pas pris en compte.

Bibliographie

Finn *et al.* ([FK02]) écrivent la formulation variationnelle de l'équation d'équilibre du ménisque dans un tube capillaire de longueur caractéristique a de la façon suivante :

$$\int_S (\nabla w \cdot n + Bo \ u \cdot w) dS = \int_{\partial S} w \cos \theta dl \quad (3.7)$$

Avec, w le vecteur vitesse virtuel, Bo le nombre de Bond décrit précédemment, u la hauteur du ménisque, θ l'angle de contact du fluide, S l'interface ou membrane formant le ménisque et dl l'élément linéique de la ligne de contact (intersection de la membrane capillaire et du tube capillaire).

Cette formulation variationnelle n'a pas, à notre connaissance, été appliquée à l'infiltration d'un réseau fibreux. Dans ce qui suit, nous mettons en place les équations d'équilibre de la membrane capillaire et leur formulation variationnelle pour les appliquer à des réseaux fibreux simples.

Équilibre de la membrane capillaire

Considérons le problème plus complexe d'infiltration d'un fluide dans un réseau de fibres orientées ou non. L'interface entre les deux fluides physiques est considérée comme une membrane dont nous allons écrire l'équilibre. Tout d'abord, quelques rappels et définitions mathématiques sont présentés.

Définitions

3.2 L'importance des phénomènes capillaires

Soit une surface S de normale n . Un vecteur a peut être décomposé de la manière suivante (voir figure 3.19) :

$$a = a_S + a_n n \quad (3.8)$$

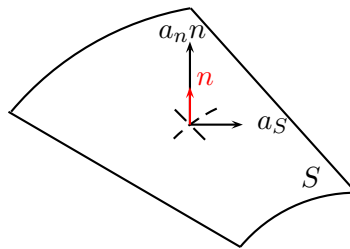


Figure 3.19 – Vecteurs normal et tangent à la surface

De la même manière, pour un tenseur d'ordre deux A :

$$A = A_S + A(n)_S \otimes n + n \otimes A(n)_S + A_{nn} n \otimes n \quad (3.9)$$

Le produit tensoriel \otimes est défini à l'annexe B.

Il s'agit ensuite de définir D_S (gradient suivant la surface S appliqué à un vecteur v), div_S (divergence suivant la surface S appliquée à un vecteur v) et Div_S (divergence suivant la surface S appliquée à un tenseur T) :

$$D_S v = \frac{\partial v}{\partial \zeta_\alpha} \otimes a^\alpha \quad (3.10)$$

$$div_S v = \left(\frac{\partial v}{\partial \zeta_\alpha}, a^\alpha \right) \quad (3.11)$$

$$Div_S T = \frac{\partial T}{\partial \zeta_\alpha} (a^\alpha) \quad (3.12)$$

(a^1, a^2) est la base contravariante de S et (ζ_1, ζ_2) les coordonnées curvilignes associées ($\alpha \in 1, 2$) (voir Annexe B).

Le vecteur $Div_S A_S$ peut lui aussi se décomposer :

$$Div_S A_S = (Div_S A_S)_S + (Div_S A_S, n)n \quad (3.13)$$

Et si A_S est symétrique alors :

$$0 = div_S A_S(n) = (Div_S A_S, n) + Tr(A_S \cdot D_S n) \quad (3.14)$$

Tr représente classiquement la fonction trace. Il apparaît alors le tenseur de courbure de la surface, $D_S n$.

A partir de l'équation 3.13, on déduit :

$$Div_S A_S = (Div_S A_S)_S - Tr(A_S \cdot D_S n)n \quad (3.15)$$

Cette relation permet donc de décomposer la divergence d'un tenseur en sa partie tangentielle et sa partie normale qui fait apparaître le tenseur de courbure $D_S n$. Nous allons maintenant l'appliquer dans le cadre de l'écriture de l'équilibre de la membrane.

3.2 L'importance des phénomènes capillaires

Equilibre de la membrane capillaire

Considérons deux fluides séparés par une surface très fine S que nous appelons membrane capillaire et qui est le lieu de la tension de surface (voir figure 3.20). Les deux domaines de fluides (fluides 1 et 2) sont adjacents selon la surface courbe S . n est la normale sortante au fluide 1 et σ_a , le tenseur des contraintes dans chaque fluide ($a=1, 2$).

Remarque : le fluide 1 est, par la suite, de l'air alors que le fluide 2 est, soit de l'eau, soit une résine dentaire. Le coefficient γ_m est donc une tension de surface liquide-air.

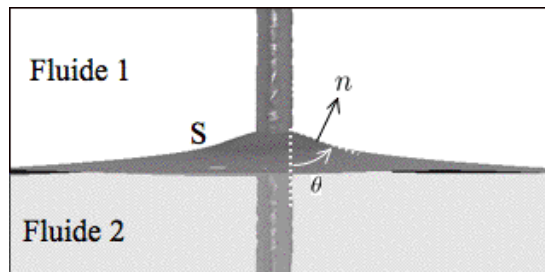


Figure 3.20 – Définitions des fluides, de la normale sortante au fluide 2, de la membrane capillaire S et de l'angle de contact θ

L'équation d'équilibre d'une membrane est donnée par ([Nio85]) :

$$\rho_S a = \text{Div}_S \sigma_m + f_s \quad (3.16)$$

ρ est la masse volumique de la membrane, a son accélération, σ_m son tenseur des contraintes et f_s les efforts surfaciques appliqués à la membrane (soit $(\sigma_1 - \sigma_2)(n)$).

σ_m , le tenseur des contraintes de l'interface entre les deux fluides, est supposé être un tenseur tangentiel :

$$\sigma_m(n) = 0 \quad (3.17)$$

Ainsi, en statique, l'équation d'équilibre superficiel de l'interface s'écrit de la façon suivante, avec n dirigé de 2 vers 1 :

$$Div_S \sigma_m + (\sigma_1 - \sigma_2)(n) = 0 \quad (3.18)$$

Cette équation peut se projeter selon les directions tangentiellles et normale à la surface S (et comme $div(A.a) = (Div A, a) + Tr(A.Da^T)$) :

$$Tr(\sigma_m.D_S n) + ((\sigma_1 - \sigma_2)(n), n) = 0 \quad (3.19)$$

$$(Div_S \sigma_m)_S + ((\sigma_1 - \sigma_2)(n))_S = 0 \quad (3.20)$$

L'hypothèse classique d'un état isotrope $\gamma_m I_S$ du tenseur des contraintes dans la membrane implique :

$$\gamma_m div_S n + ((\sigma_1 - \sigma_2)(n), n) = 0 \quad (3.21)$$

$$\nabla_S \gamma_m + ((\sigma_1 - \sigma_2)(n))_S = 0 \quad (3.22)$$

Cette équation est bien celle proposée par Landau et Lifschitz ([LL87]).

Quand les fluides environnants sont à l'équilibre ou sont immiscibles, ils ne développent pas de contraintes de cisaillement donc le gradient superficiel de la tension γ_m s'annule et la tension de surface est constante le long de la membrane. Alors, γ_m est donné par :

$$\gamma_m = -((\sigma_1 - \sigma_2)(n), n) / div_S n \quad (3.23)$$

Cette expression correspond à l'équation de Laplace généralisée. En effet, l'équation de Laplace énoncée précédemment (équation 3.4) correspond bien à l'équation 3.23 dans le cas particulier d'une différence de pression hydrostatique ($((\sigma_1 - \sigma_2)(n), n) = \Delta p$) et $div_S n = \frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$. Dans le cas d'une différence de pression due à la pesanteur alors $((\sigma_1 - \sigma_2)(n), n) = \rho g Z$ avec Z la hauteur de la membrane capillaire.

3.2 L'importance des phénomènes capillaires

Formulation faible du problème

Supposons qu'il soit possible de représenter l'équation de la membrane par $z = Z(x, y)$. Il s'agit ici de résoudre l'équation donnée par la loi de Laplace généralisée dans le cadre d'une géométrie simple avec pour inconnue la fonction $Z(x, y)$ représentant la hauteur de la membrane capillaire. La membrane capillaire (de normale $n(Z)$) est située à la hauteur $Z(x, y)$ autour de fibres verticales (de direction i_z) et est soumise à la pesanteur et aux forces capillaires :

$$\frac{\rho g Z}{\gamma_m} = \text{div}_S n(Z) \quad (3.24)$$

Avec $n(Z) = \frac{-\nabla_{S_0} Z + i_z}{\|-\nabla_{S_0} Z + i_z\|}$, S la surface de la membrane capillaire, S_0 la surface plane horizontale qui correspond à la membrane capillaire à l'instant initial (voir figure 3.21).

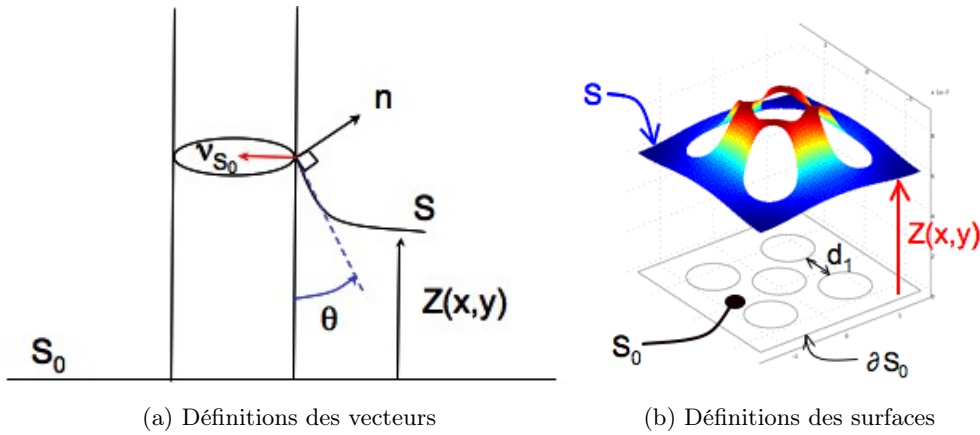


Figure 3.21 – Définitions des vecteurs et surfaces

Afin d'approcher Z par la méthode des éléments finis, on écrit la formulation faible de ces équations, qui s'écrit comme suit en prenant w comme fonction test :

$$\int_{S_0} \frac{\rho g}{\gamma_m} Z w dS_0 = \int_{S_0} w \text{div}_S n dS_0 \quad (3.25)$$

Dans le cas de notre géométrie :

$$div_S n = div_{S_0} n \quad (3.26)$$

De plus,

$$div_{S_0}(wn) = w div_{S_0} n + (\nabla_{S_0} w, n) \quad (3.27)$$

$$\int_{S_0} \frac{\rho g}{\gamma_m} Z w dS_0 = \int_{S_0} (div_{S_0}(wn) - (\nabla_{S_0} w, n)) \quad (3.28)$$

En utilisant la formule de la divergence sur la surface S_0 de frontière ∂S_0 et d'abscisse curviligne dl_0 , la formulation faible finale pour Z est :

$$\int_{S_0} \left(\frac{\rho g}{\gamma_m} Z w - \frac{1}{a} (\nabla_{S_0} w, \nabla_{S_0} Z) \right) dS_0 = \int_{\partial S_0} w(n, \nu_{S_0}) dl_0 \quad (3.29)$$

Avec $a = \sqrt{1 + \|\nabla_{S_0} Z\|^2}$ et $(n, \nu_{S_0}) = \cos\theta$.

La condition aux limites à l'interface entre la membrane capillaire et les fibres est fixée par l'angle de contact θ_0 :

$$\theta = \theta_0 \quad (3.30)$$

Cette formulation faible a été discrétisée et résolue par éléments finis.

3.2 L'importance des phénomènes capillaires

Applications

Le problème posé dans la partie précédente est résolu dans le cadre de la géométrie mise en place expérimentalement (partie 3.2.1) à titre comparatif puis, dans une géométrie plus proche de la géométrie d'un réseau de fibres de collagène dentinaire.

Application à la montée capillaire entre deux fibres

Il s'agit ici de modéliser les deux fibres de la partie 3.2.1 dont la montée capillaire a été observée. La géométrie considérée est présentée figure 3.22 et la formulation faible présentée équation 3.29.

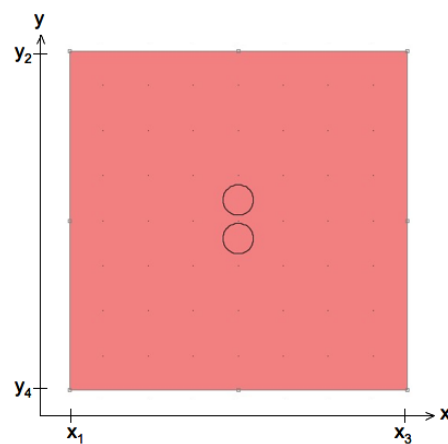


Figure 3.22 – Géométrie à deux cylindres pour la résolution de l'équation de Laplace généralisée

La distance entre les deux fibres est fixée à 0,24mm ou 0,55mm comme dans la partie 3.2.1. Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\theta = \pi/2 \text{ en } x=x_1, x_3 \text{ et } y=y_2, y_3$$

$$\theta = \pi/6 \text{ à l'interface avec les fibres}$$

Les résultats sont illustrés figure 3.23 et quantifiés tableau 3.9. Dans le tableau, les résultats expérimentaux sont rappelés à titre comparatif.

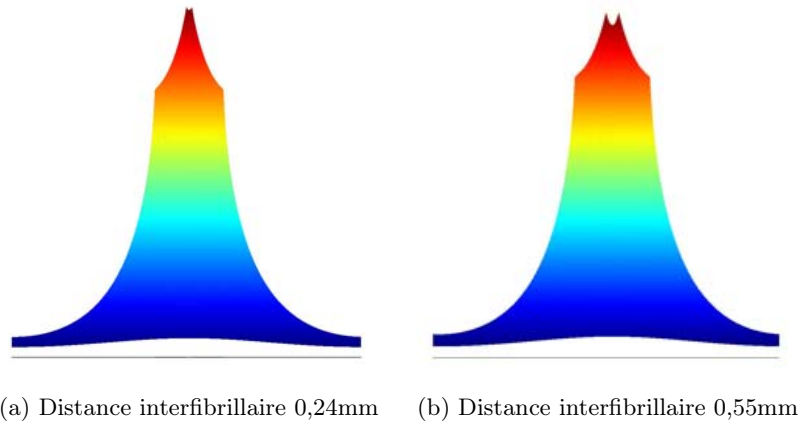


Figure 3.23 – Simulation de la montée capillaire entre deux fibres

Tableau 3.9 – Récapitulatif des montées capillaires simulées et expérimentales entre deux fibres

| Écartement (mm) | Montée capillaire expérimentale (mm) | Montée capillaire simulée (mm) |
|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 0,55 | 2,60 | 1,6 |
| 0,24 | 19,95 | 1,9 |

Pour l'écartement de 0,55mm, le même ordre de grandeur est trouvé numériquement et expérimentalement (quelques millimètres). Par contre, pour une distance de 0,24mm, la simulation ne prévoit pas la montée capillaire observée. Cela est sans doute dû au fait que le matériau constituant la fibre a été polie pour augmenter la rugosité et donc la montée capillaire, et cette modification de l'état de surface n'est pas prise en compte numériquement. Les allures des ménisques expérimental et numérique sont mises en regard figure 3.24 et sont en très bon accord. Dans les deux cas, trois zones se dégagent : la zone centrale entre les deux fibres qui est très semblable dans les deux cas, la zone au contact des fibres où la pente moyenne est plus forte

3.2 L'importance des phénomènes capillaires

dans la simulation numérique et enfin la zone extérieure qui tend vers une courbure nulle.

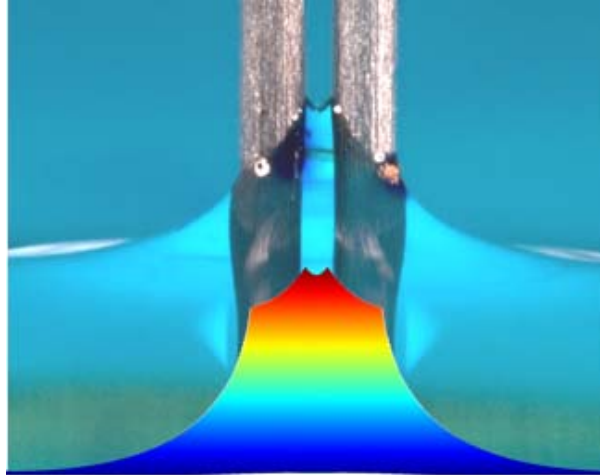


Figure 3.24 – Comparaison des ménisques simulé et expérimental

Application à un réseau périodique

La géométrie représente cinq fibres parallèles par le biais d'un carré percé de 5 cercles matérialisant les fibres (figure 3.25).

Les conditions aux limites sont périodiques sur les faces du carré et l'angle de contact est fixé au contact des fibres :

$$Z(x_1, y) = Z(x_3, y) \quad (3.31)$$

$$Z(x, y_2) = Z(x, y_4) \quad (3.32)$$

$$(n, \nu_{S_0}) = -\cos\theta_0 \text{ au contact des fibres} \quad (3.33)$$

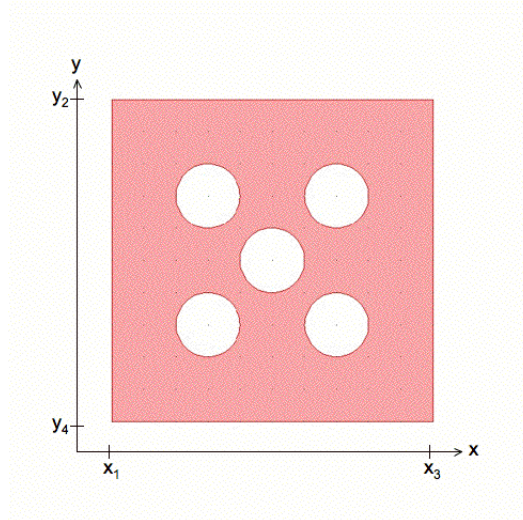


Figure 3.25 – Géométrie pour la résolution de l'équation de Laplace généralisée

L'écartement des fibres joue donc bien un rôle non négligeable. En effet, la montée du front est décuplée quand l'écartement des fibres est diminué de moitié (voir figure 3.26 et tableau 3.10). Sachant que dans le réseau de fibres de collagène de la dentine déminéralisée les espaces interfibrillaires sont de l'ordre de 50nm (résultats de porosimétrie au mercure et observations MEB), la capillarité va jouer un grand rôle.

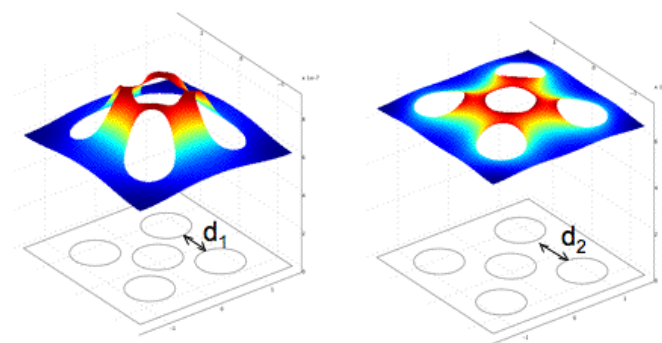


Figure 3.26 – Influence de la distance interfibrillaire

3.2 L'importance des phénomènes capillaires

On remarque que le ménisque est affecté par la distance interfibrillaire mais sa hauteur (ΔZ) est négligeable devant la montée globale (Z_{max}) comme cela est indiqué au tableau 3.10.

Lorsque l'angle de contact est augmenté de telle sorte que le liquide soit non mouillant, il n'y a plus de montée mais une descente capillaire. Les résultats obtenus pour des angles de contact opposés ($2\pi/6$ et $4\pi/6$) sont bien parfaitement symétriques (voir figure 3.27 et tableau 3.10.).

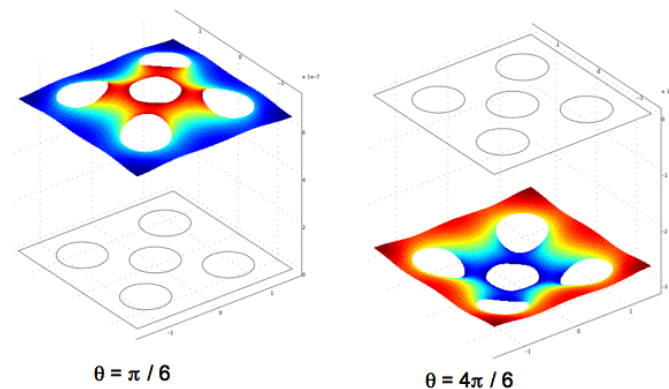


Figure 3.27 – Influence de l'angle de contact

Il est clair que les résultats présentés dans ce cas simple ne sont pas suffisants pour notre étude. En effet, les fibres ont une orientation particulière différente de celle du réseau de fibres de la dentine déminéralisée. De plus, cette étude ne donne pas l'avancement du front en fonction du

Tableau 3.10 – Étude paramétrique de la montée capillaire Z_{max} et de la hauteur de ménisque ΔZ

| θ | Distance d (m) | Hauteur maximum Z_{max} (m) | ΔZ (m) |
|----------|-------------------------|-------------------------------|---------------------|
| $\pi/6$ | $d_1=0,6 \cdot 10^{-7}$ | 0,168 | $3,5 \cdot 10^{-7}$ |
| $\pi/6$ | $d_2=0,8 \cdot 10^{-7}$ | 0,168 | $1,3 \cdot 10^{-7}$ |
| $2\pi/6$ | d_2 | 0,0969 | $2,8 \cdot 10^{-8}$ |
| $4\pi/6$ | d_2 | -0,0969 | $2,8 \cdot 10^{-8}$ |

temps. Or, la vitesse de pénétration de la résine dans la dentine déminéralisée est un paramètre très important en dentisterie car le praticien a des contraintes temporelles.

Bien sûr, les phénomènes observés dans ce cas simple devront être reproduits dans le modèle plus complexe dont les équations sont décrites dans le chapitre suivant.

3.3 Synthèse

Dans ce chapitre, le réseau fibreux de la dentine déminéralisée a été modélisé à partir des données de la littérature et de l'étude expérimentale du chapitre 2. Il est ensuite aisé de le percer de tubules qui peuvent être modélisés comme des cylindres de porosité 100% et de diamètre de l'ordre du micron. La spécificité de notre modèle est le fait de prendre en compte les fibres comme des zones de haute viscosité, méthode déjà utilisée pour prendre en compte des colloïdes en suspension dans un fluide. Ce choix permet d'éviter certains problèmes de maillage aux intersections entre les fibres et permet d'avoir des fibres déformables et poreuses, ce qui est le cas des fibres de collagène réelles. La perméabilité du réseau ainsi construit est estimée ; elle est en bon accord avec les valeurs de la littérature.

La géométrie du réseau fibreux induit une prépondérance des effets capillaires qui ont été estimés à l'aide de calculs simples et statiques. L'équation de Laplace généralisée a été explicitée et résolue dans le cadre de fibres parallèles dans un fluide au repos. Une étude expérimentale à l'échelle du visible a été menée mettant elle aussi en avant les phénomènes capillaires.

L'étude statique nous a donc montré que, dans le réseau de fibres de collagène de la dentine déminéralisée, les phénomènes capillaires sont très importants et ce sont eux qui pilotent l'infiltration de la résine de restauration dans ce réseau. Dans le chapitre suivant, les équations nécessaires à la résolution du problème transitoire dans la géométrie complète de notre problème (dentine déminéralisée en surface) seront mises en place et testées sur des cas simples.

Chapitre 4

Infiltration du réseau : mise en équations

Dans le chapitre précédent, la modélisation géométrique du réseau fibreux de la dentine déminéralisée a été abordée. De plus, l'importance des phénomènes capillaires dans un tel réseau a été montrée et des exemples statiques (fluides au repos) ont été présentés.

Dans ce chapitre, la dynamique de l'avancée du front est abordée. Le front est matérialisé grâce à une méthode level set et la vitesse de ce front est donnée par l'équation de Navier Stokes. La modélisation explicitée au chapitre précédent est utilisée. Bien qu'il soit choisi de matérialiser les fibres à l'aide de la même fonction (somme de fonctions d'heaviside), elles ne sont plus des zones à viscosité élevée (comme dans la détermination de la perméabilité de Darcy partie 3.1.3) mais uniquement le lieu de la condition aux limites de tension de surface pour ne pas bloquer le front (voir partie 4.3.3).

La condition aux limites de tension de surface est testée et validée dans le cas d'un tube capillaire classique. Puis celle-ci est éprouvée dans le cas de l'écoulement autour d'une fibre implicite.

4.1 Modélisation du front d'infiltration dans la dentine : étude bibliographique

La dentine déminéralisée puis la dentine déminéralisée infiltrée par des matériaux d'obturation ont été le sujet de nombreuses études expérimentales (voir le chapitre 1). Dans le chapitre 1, il a été montré que la porosimétrie au mercure permet de compléter ces études en matière de connaissance du matériau : la porosité du réseau fibreux a été estimée à 55% au chapitre 2. Notre étude numérique permet de mieux comprendre les phénomènes permettant de passer du stade "dentine déminéralisée en surface" au stade "dentine infiltrée", stades observés de manière statique. L'étude de l'infiltration du réseau de fibre de collagène de la dentine déminéralisée n'a jamais été abordée de manière numérique. Pour mener cette étude, l'évolution du front d'infiltration de la résine doit être décrite. Pour suivre un front d'infiltration, il existe plusieurs méthodes que nous évoquons et nous justifions le choix de la méthode level set.

4.1.1 Modéliser l'avancement d'un front, le choix de la méthode level set

La modélisation de l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux est souvent abordée à l'échelle macroscopique menant à une description moyenne "effective" du réseau poreux. La relation constitutive est la loi pression-saturation. L'utilisation de telles relations nécessite un milieu suffisamment vaste pour faire une moyenne acceptable des hétérogénéités microscopiques et nécessite en entrée la loi pression-saturation qui est généralement obtenue expérimentalement. La loi pression-saturation est clairement liée à la géométrie de l'espace poreux sous-jacent et peut être déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure. Une fois cette relation constitutive connue, l'écoulement peut être décrit par des équations différentielles de type équation de Richards. Néanmoins, le milieu poreux considéré ici est hétérogène (deux types de porosités) et il nous semble que dans une approche homogénéisée, des informations importantes seraient perdues. D'autre part, la simulation de la topologie du front de saturation dans un milieu fibreux, même simplifié, est en soi très intéressante, compte tenu de la difficulté de l'observation expérimentale à l'échelle des fibres de collagène. C'est pourquoi nous nous sommes placés à une

4.1 Modélisation du front d'infiltration dans la dentine : étude bibliographique

échelle nanoscopique pour la simulation de l'avancée du front.

Cette approche nécessite une étude préalable du substrat poreux qui a été faite de manière expérimentale (voir chapitres 1 et 2). L'étude expérimentale nous a permis de sonder les tailles de pores, leur répartition dans le milieu poreux, la porosité du réseau fibreux, la porosité liée aux tubules et aussi les diamètres des fibres. L'étude numérique permet de déterminer la perméabilité du réseau fibreux et de simuler son infiltration par un fluide.

Pour suivre un front d'infiltration, plusieurs méthodes sont évoquées dans la littérature. Popinet et Zaleski ([PZ99]) proposent de les classer en deux catégories : la frontière entre les deux fluides est exprimée soit explicitement (par exemple la méthode utilisée par Fyfe *et al.*, [FOF88]) soit implicitement (par exemple la méthode level set). Dans sa thèse, Vigneaux ([Vig07]) fait le point sur les différentes méthodes de suivi de front et sur les différentes manières de les classer.

L'interface est soit diffuse soit ponctuelle. La description utilisant une interface diffuse permet une description plus riche de la physique à l'interface notamment en thermodynamique, pour les changements de phase et les processus de mélange. Il est aussi possible de distinguer si la méthode est dite de "front tracking" ou de "front capturing". Dans le premier type de méthode, le suivi est explicite. Les points de la surface formant l'interface initialement vont être déplacés selon un vecteur prédéfini. Dans les méthodes dites de "front capturing", l'interface est capturée implicitement à l'aide d'une surface de niveau d'un champ scalaire. Les méthodes de suivi d'interface peuvent aussi être distinguées par le modèle choisi pour déterminer l'écoulement du fluide : de nature lagrangienne ou eulérienne. Le modèle lagrangien impose un maillage mobile (et donc un remaillage à chaque pas de temps). Les conditions aux limites sont très précises au niveau de la frontière (ou interface). Dans les modèles euleriens, le maillage est fixe.

Nous nous sommes intéressés à plusieurs méthodes avant d'opter pour une méthode du type level set. Voici le descriptif de quelques-unes d'entre elles essentiellement basé sur les travaux de Vogel *et al.* et Vigneaux ([VTS⁺05] et [Vig07]).

Méthode de Lattice Boltzmann

Dans cette méthode, au lieu de considérer le fluide comme de larges domaines de fluide agissant les uns sur les autres, l'écoulement est ici décrit comme un transport microscopique et des collisions de particules de fluide. Des trois méthodes comparées par Vogel *et al.* ([VTS⁺05]) (Lattice Boltzmann, Full Morphology et Pore Network), la méthode de Lattice Boltzmann est la méthode la plus précise et sophistiquée mais donc la plus demandeuse en données d'entrée et en temps de calcul. Cette méthode est lagrangienne. Comme toutes les méthodes lagrangiennes ([Vig07]), cette méthode gère avec difficultés les amplitudes de mouvement assez grandes, problème dont les méthodes eulériennes s'affranchissent.

Modèle "Pore Network"

Il s'agit ici de considérer un milieu poreux équivalent où les pores sont cylindriques de rayons déterminés par les données d'entrée (tailles de pores et leur distribution)([VK98]). Dans ce choix de modélisation, le temps de calcul diminue mais les données concernant la géométrie du réseau sont perdues. C'est pourquoi nous n'avons pas retenu cette méthode.

Approche "Full Morphology"

La méthode "Full Morphology" est basée sur un principe simple ([HM01]). Connaissant la géométrie des pores du milieu poreux, celui-ci est érodé d'une épaisseur R_0 qui représentera le rayon d'une sphère de fluide pouvant entrer dans le milieu à une pression p . R_0 et p sont reliés par la relation de Laplace (équation 3.4) avec l'angle de contact supposé nul et donc $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = \frac{2}{R_0}$:

$$p = \frac{2\gamma_m}{R_0}$$

La procédure est ensuite répétée pour des pressions p croissantes. Cette méthode a été utilisée par Schulz et Miller ([SBW⁺07]) sur un réseau de fibres (de diamètre de l'ordre de 10 μm) dont la géométrie a préalablement été déterminée par microtomographie ou bien reconstruite de façon stochastique. Le choix de cette méthode aurait impliqué une implémentation complète de toutes

4.1 Modélisation du front d'infiltration dans la dentine : étude bibliographique

les transformations géométriques dont le concept est simple mais la réalisation en 3D n'est pas si aisée. De plus, la prise en compte de la capillarité n'est pas très fine (relation de Jurin-Laplace).

Méthode level set

La méthode level set est détaillée à la section 4.1.2. Son principe est simple : il s'agit de suivre une isovaleur d'une fonction ϕ , représentant l'interface lieu de la tension capillaire, qui est advectée par l'équation de convection-diffusion. Cette méthode présente l'avantage de traiter implicitement l'interface et ne nécessite donc pas de maillage adaptatif. De plus, comme le fait remarquer Vigneaux ([Vig07]), la méthode level set qui est une méthode de type "front capturing" (capture d'interface) présente donc l'avantage de faciliter le calcul de la courbure (qui sera nécessaire pour prendre en compte la tension de surface). Ces raisons nous ont conduits au choix de cette méthode pour suivre le front de résine dans la dentine déminéralisée.

4.1.2 La méthode level set

La méthode level set, dont l'utilisation pour le suivi d'interface a été justifiée dans la partie précédente, est explicitée et illustrée par un exemple de la littérature.

Suivi d'un front par la méthode level set

La méthode level set a été initialement décrite par Osher et Sethian (sans toutefois la nommer ainsi) dans [OS88]. Nous nous basons pour la description de cette méthode sur les livres de Sethian ([Set96]) et Osher et Fedkiw ([OF03]). Il s'agit donc de suivre une surface de niveau d'une fonction ϕ dont le lieu initial est connu. La vitesse u , qui par continuité est la vitesse des deux fluides à l'interface, à l'origine du mouvement de l'interface entre en jeu dans l'équation de convection qui déplace ϕ :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + (u \cdot \nabla) \phi = 0 \quad (4.1)$$

Cette équation est transformée en équation de convection-diffusion en ajoutant un terme de régularisation fonction du gradient de u dans le second membre.

Cette équation est couplée au travers des termes u et ϕ aux équations de Navier Stokes auxquelles un terme de tension de surface est ajouté (voir section suivante). Ce terme de tension de surface fait intervenir la normale à l'interface n et la courbure κ de l'interface correspondant à l'isovaleur choisie de ϕ (ici $\phi=0,5$) donnée par :

$$n = \frac{\nabla\phi}{\|\nabla\phi\|} \Big|_{\phi=0,5} \quad (4.2)$$

$$\kappa = \operatorname{div} \left(\frac{\nabla\phi}{\|\nabla\phi\|} \right) \Big|_{\phi=0,5} \quad (4.3)$$

L'opérateur divergence div est défini en annexes (Annexe B).

Exemple d'application

Prodanovic et Bryant ([PB06]) proposent une étude du déplacement fluide au niveau des pores utilisant la méthode level set. De la même manière que dans la méthode "pore network", à chaque incrément de pression, le diamètre dans lequel peut rentrer le fluide est calculé à partir de l'équation de Laplace. La vitesse u de déplacement de l'isovaleur de ϕ définissant la surface libre est telle que $u = 0$ quand le diamètre maximum à une pression donnée est atteint. Ce modèle ne donne donc pas d'information sur la vitesse de pénétration et n'est utilisé que sur des volumes très restreints. De plus, l'angle de contact ne peut pas varier et est pris égal à 0. La figure 4.1 illustre l'imbibition d'un pore situé entre 3 sphères grises (le contour du fluide est en bleu).

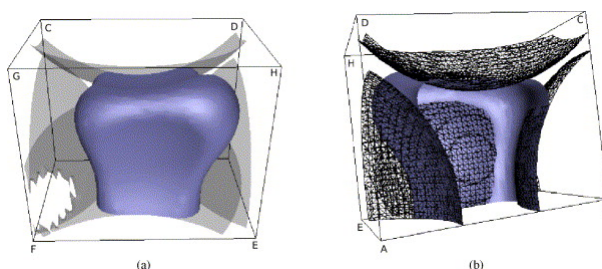


Figure 4.1 – Illustration de l'imbibition modélisée à l'aide de la méthode level set ([PB06])

4.1 Modélisation du front d'infiltration dans la dentine : étude bibliographique

4.1.3 La prise en compte de la tension de surface dans les équations

Maintenant que nous avons évoqué les phénomènes de tension de surface et surtout leur importance dans le cadre de notre étude (espaces interfibrillaires de 20 à 100nm), nous devons prendre en compte ces phénomènes. Pour prendre en compte le phénomène de tension de surface dans les équations de Navier Stokes, Brackbill *et al.* ([BKZ92]) propose une méthode continue basée sur les équations exposées par Landau et Lipschitz ([LL87]) prenant en compte la tension de surface. Le mouvement d'un fluide incompressible de vitesse u de masse volumique ρ et de viscosité μ est gouverné par les équations de Navier Stokes :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla)u = Div \sigma + f_v, \quad (4.4)$$

$$\nabla u = 0, \quad (4.5)$$

Ici, f_v représente les forces volumiques appliquées au fluide. Le tenseur σ est le tenseur des contraintes dans le fluide. La divergence d'un tenseur Div est définie à l'annexe B. La tension de surface qui agit uniquement au niveau de l'interface est donc prise en compte par la condition d'interface suivante ([LL87]) :

$$(\sigma n, n) = \gamma_m div n, \quad (4.6)$$

$$(\sigma n)_S = \nabla \gamma_m \cdot div n, \quad (4.7)$$

avec n la normale sortante au fluide et S tel que pour tout vecteur v , $v = (v, n)n + v_S \gamma_m$, le coefficient de tension de surface n'est pas pris constant pour l'instant.

L'approche continue proposée par Brackbill *et al.* permet de prendre en compte la tension capillaire directement dans les équations de Navier Stokes qui deviennent :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla)u = Div\sigma + (Div\sigma_m)\delta_m \quad (4.8)$$

$$\nabla u = 0 \quad (4.9)$$

σ_m est l'expression des contraintes dans la fine membrane soumise à la tension capillaire et donc n'a d'effet que sur la couche définie par δ_m différent de 0. δ_m est la fonction delta définie par :

$$\delta_m = \|\nabla\phi\| \quad (4.10)$$

$$Div\sigma_m = \gamma_m divn \quad (4.11)$$

4.2 L'infiltration de ce réseau par capillarité : les équations du problème

Dans cette partie, il s'agit maintenant de manipuler trois fluides : le premier est la résine, le second l'air et le troisième est un fluide artificiel à très haute viscosité matérialisant les fibres. Pour considérer la capillarité, nous utilisons les équations de Navier Stokes prenant en compte la capillarité proposées par Brackbill *et al.* ([BKZ92]). Il s'agit ici de considérer le fluide comme une membrane qui subit la tension de surface et le fluide sous-jacent. Ce modèle sera couplé avec une équation de diffusion (méthode level set) permettant de décrire le mouvement de la surface libre.

Dans un premier temps, un test sur une seule fibre VERT est réalisé et la viscosité élevée de la fibre empêche l'écoulement. Puis, l'influence des différents paramètres sur la montée capillaire dans un cas simple est étudiée afin de mieux appréhender leurs effets. Ensuite, le modèle choisi est explicité, testé sur des cas de plus en plus complexes et affiné en fonction des résultats obtenus.

4.2 L'infiltration de ce réseau par capillarité : les équations du problème

4.2.1 Le principe des puissances virtuelles

Dans cette section, le principe des puissances virtuelles est appliqué aux deux fluides et à la membrane capillaire puis les trois expressions sont sommées afin d'obtenir la formulation du problème. Dans cette partie nous nous sommes inspirés des travaux de Brackbill ([BKZ92]). Dans cette méthode, l'hypothèse centrale est de prendre pour σ_m la forme suivante (comme cela a été fait pour retrouver la formule Laplace dans la partie 3.2.4) :

$$\sigma_m = \gamma_m I_S \quad (4.12)$$

Avec γ_m , le coefficient de tension de surface.

Appliqué aux fluides

Le principe des puissances virtuelles ($a=1, 2$) s'écrit (en prenant en compte la pesanteur comme unique force volumique) pour chaque fluide :

$$\int_{\Omega_a} (\rho_a(a_a - g), w) dV = \int_{\Omega_a} (Div \sigma_a, w) \quad (4.13)$$

En utilisant (3.15) et la formule de la divergence :

$$\int_{\Omega_a} (\rho_a(a_a - g), w) dV + \int_{\Omega_a} Tr(\sigma_a Dw) dV = \int_S (\sigma_a(n_a), w) dS \quad (4.14)$$

Où n_a est le vecteur normal à l'interface pointant vers l'extérieur du fluide a ($n_1 = -n$ et $n_2 = n$)

Appliqué à la membrane capillaire

Le principe des puissances virtuelles appliqué à la membrane capillaire sur laquelle s'exerce les efforts surfaciques dus aux deux fluides, s'écrit :

$$\int_S (Div_S \sigma_m, w) dS + \int_S ((\sigma_1 - \sigma_2)n, w) dS = 0 \quad (4.15)$$

Appliqué au domaine $\Omega = (\text{fluides} + \text{membrane})$

Pour obtenir le PPV sur tout le domaine, sommons les trois équations précédentes (les deux équations pour les fluides et l'équation pour la membrane) :

$$\int_{\Omega} (\rho(a - g), w) dV + \int_{\Omega} Tr(\sigma Dw) dV = \int_S (Div_S \sigma_m, w) dS \quad (4.16)$$

Il est possible de démontrer en utilisant $\sigma_m = \gamma_m I_S$ que :

$$(Div_S \sigma_m, w) = (Div_S \sigma_m, w_n n) + (Div_S \sigma_m, w_S) \quad (4.17)$$

$$(Div_S \sigma_m, w_n n) = -w_n \gamma_m div_S n \quad (4.18)$$

et

$$(Div_S \sigma_m, w_S) = 0 \quad (4.19)$$

En intégrant $(Div_S \sigma_m, w)$ sur la membrane capillaire :

$$\int_S (Div_S \sigma_m, w) dS = - \int_S w_n \gamma_m div_S n dS \quad (4.20)$$

Et en utilisant le fait que $div_S n = div n$ (voir Brackbill *et al.*, [BKZ92]) et $\int_S w_n div n = \int_S (div w - (Dw(n), n)) dS + \int_{\partial S} (w, \nu) dl$, le principe des puissances virtuelles sur la membrane et les deux fluides donne :

$$\int_{\Omega} (\rho(a - g), w) dV + \int_{\Omega} Tr(\sigma Dw) dV + \int_S \gamma_m (div w - (Dw(n), n)) dS = - \int_{\partial S} \gamma_m (w, \nu) dl \quad (4.21)$$

Le troisième terme peut être approximé de la manière suivante ($n = \frac{\nabla \phi}{\|\nabla \phi\|}$ et $\delta_m = \|\nabla \phi\|$) :

$$\int_S \gamma_m (div w - (Dw(n), n)) dS = \int_{R^3} \gamma_m (div w - (Dw(n), n)) \delta_m dV \quad (4.22)$$

Avec δ_m fonction dirac (delta) qui définit la membrane. Ainsi, la tension de surface est uniquement appliquée sur cette zone particulière.

4.2 L'infiltration de ce réseau par capillarité : les équations du problème

Le quatrième terme peut être approximé par :

$$\int_{\partial S} \gamma_m(\nu, w) dl = \lambda \int_{R^3} \gamma_m(-n \cos \theta + n_w, w) \delta_w \delta_m dV \quad (4.23)$$

δ_w est la fonction delta définissant un mur solide (fibre ou autre frontière) ainsi cette condition aux limites est seulement appliquée à l'intersection de la membrane et du mur solide ($\delta_w = \|\nabla H\|$ avec H la fonction caractéristique du réseau de cylindre dans notre cas). λ est un paramètre positif pilotant l'intensité des efforts le long de la ligne triple. Ce paramètre est pris par défaut égal à 1. Et enfin, n_w est le vecteur normal au mur solide (fibre ou paroi extérieure).

4.2.2 Couplage avec la méthode level set

Le mouvement de l'interface est décrit à l'aide de la méthode level set. Les équations de Navier Stokes sont couplées avec l'équation de convection :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + (u \cdot \nabla) \phi = 0 \quad (4.24)$$

u est la vitesse déterminée par les équations de Navier Stokes et l'isovaleur 0,5 de ϕ représente le front suivi. Un terme de régularisation (de type dissipatif) est ajouté au second membre comme le préconisent Osher et Fedwick ([OF03]).

Ces équations ont été utilisées pour modéliser la montée capillaire dans un tube afin de valider le modèle et illustrer les phénomènes dans un cas simple. Il reste à prendre en compte les fibres qui sont modélisées implicitement par le biais d'un troisième fluide hautement visqueux. Dans l'idée d'une approche par paliers de difficulté croissante, la prise en compte de la tension de surface est tout d'abord réalisée dans le cas classique de la montée ou descente capillaire dans un tube. Puis un premier cas avec une seule fibre implicite verticale est abordé pour ensuite ajouter des parois externes et les points à modifier sont déterminés.

4.3 Résultats intermédiaires

Dans cette partie, sont présentés les essais préliminaires mettant en évidence la nécessité de la condition aux limites à l'interface fibres/membrane.

4.3.1 Montée capillaire dans un tube

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au cas classique de la montée capillaire dans un tube fin. Le problème est axisymétrique : l'axe i_z est l'axe de symétrie du problème. Ici toutes les frontières sont explicites. Cet exemple permet de tester la condition aux limites sur la ligne triple (interface membrane capillaire/frontière) dans le cas d'une frontière explicite.

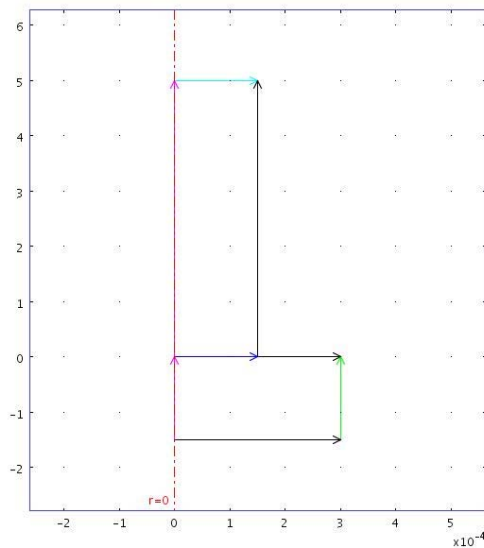


Figure 4.2 – Géométrie : un demi tube capillaire et son réservoir

Les conditions aux limites sont les suivantes (la géométrie est définie figure 4.2) :

En $z = 5 \cdot 10^{-4}$ m,

$$p = 0 \quad (4.25)$$

En $z = 0$ et en $r = 1,5 \cdot 10^{-4}$ m,

$$(\nu, i_z) = \cos\theta \quad (4.26)$$

4.3 Résultats intermédiaires

Cette condition aux limites fixe donc l'angle de contact que fait le ménisque sur la paroi du tube.

En $z = -1,5 \cdot 10^{-4}\text{m}$,

$$v = 0 \quad (4.27)$$

C'est une condition de non glissement.

Enfin, en $r = 3 \cdot 10^{-4}\text{m}$,

$$p = \rho g z \quad (4.28)$$

La figure 4.3 nous permet d'apprécier les résultats dans le cas d'un liquide mouillant ou non mouillant (qui pourrait être du mercure par exemple). Les angles de contact prescrits sont bien retrouvés et une montée ou une descente capillaire a bien lieu.

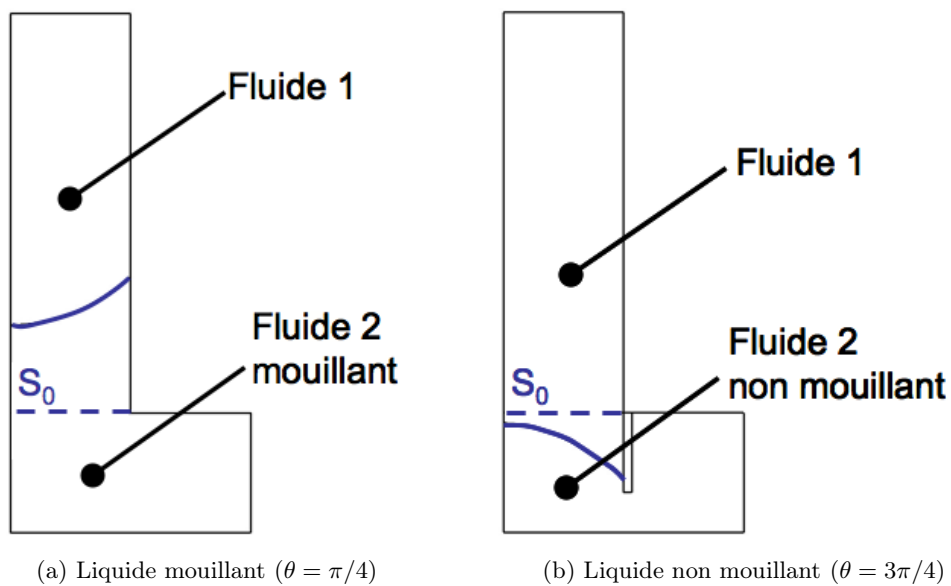


Figure 4.3 – Montée ou descente capillaire dans un tube

Il faut maintenant voir comment prendre en compte la condition aux limites fixant l'angle de contact à l'interface avec les fibres. Or, les fibres ont été modélisées implicitement (voir section 3.1.1), donc il faut ajouter un terme dans la formulation faible qui permet de prendre en compte cette condition aux limites ce qui est aisément réalisable car dans la formulation proposée précédemment la surface S peut être une surface intérieure. En effet, le terme suivant apparaît dans la formulation faible :

$$\int_{\partial S} \gamma_m (-n \cos \theta + n_w, w) dl$$

Ceci revient donc à appliquer un effort linéique à l'intersection entre solide (fibre ou frontière extérieure) et membrane capillaire.

La figure 4.4 représente cet effort linéique $\gamma_m (-n \cos \theta + n_w)$. La ligne triple est donc tirée selon l'angle θ engendrant une montée ou une descente capillaire en fonction de θ (si $\theta < \pi/2$, il y a montée capillaire et au contraire si $\theta > \pi/2$ il y a descente capillaire).

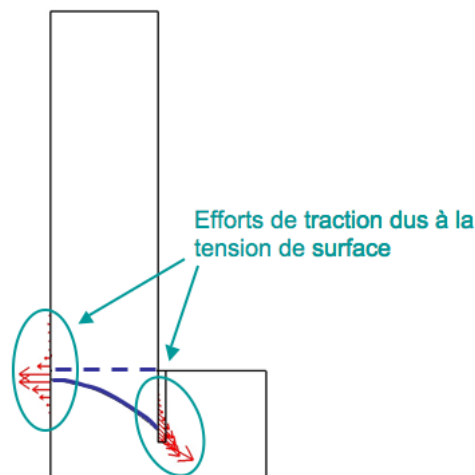


Figure 4.4 – Représentation des efforts appliqués à la membrane capillaire

4.3.2 Montée capillaire autour d'une fibre implicite entourée de parois explicites ou implicites

Dans cette partie, il a été ajouté une fibre implicite. Dans un premier temps, la fibre est prise en compte de la même manière que dans la détermination de la perméabilité (par sa viscosité élevée). Ensuite, la nécessité de matérialiser la fibre uniquement par sa géométrie (la frontière de la fibre est le lieu d'application de la tension de surface et n'est plus une zone de viscosité particulièrement élevée) est mise en évidence.

Montée capillaire autour d'une fibre implicite entourée de parois explicites

De la même manière que précédemment, nous avons modélisé le même tube capillaire mais cette fois en ajoutant une fibre au centre de celui-ci (c'est-à-dire en $r = 0$). La fibre est donc matérialisée par sa viscosité μ (voir aussi la partie 3.1.1) :

$$\mu(x, y, z) = \mu_f(1 + \alpha H(x, y, z))$$

avec μ_f la viscosité du fluide environnant la fibre et $H(x, y, z)$ la fonction égale à 1 dans la fibre et nulle à l'extérieur de celle-ci. La condition aux limites fixant l'angle de contact entre la fibre et la membrane est ajoutée dans la forme faible.

Les résultats sont illustrés par la figure 4.5. Bien que l'angle de contact ait été donné par la formulation faible au contact de la fibre celui-ci n'est pas retrouvé en pratique car la viscosité de la fibre semble non négligemment gêner l'avancée du front. L'interface entre les deux fluides "veut" rester continue et la haute viscosité du fluide impose une vitesse quasi-nulle dans la fibre d'où l'allure trouvée. Peut-être un maillage très fin permettrait de résoudre cette difficulté mais serait prohibitif pour les modélisation 3D que nous souhaitons.

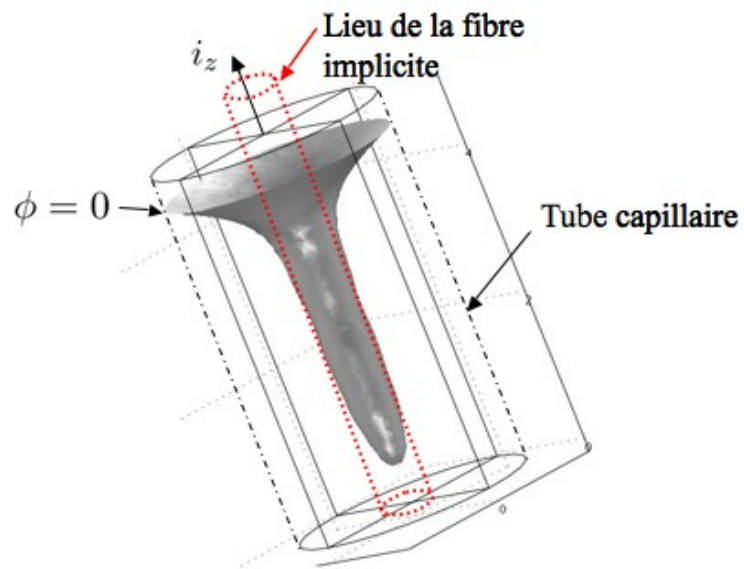


Figure 4.5 – Représentation 3D (obtenue en utilisant l'axisymétrie) du front dans le tube capillaire occupé par une fibre

4.3 Résultats intermédiaires

Montée capillaire autour d'une fibre implicite entourée de parois implicites

Pour confirmer les résultats précédents, nous avons placé une fibre à haute viscosité dans un tube aux parois implicites c'est-à-dire elles aussi matérialisées par leur viscosité élevée. Cette configuration est illustrée figure 4.6 où l'on distingue les parois implicites représentant un tube capillaire implicite à l'intérieur du tube capillaire explicite et la fibre au centre de celui-ci.

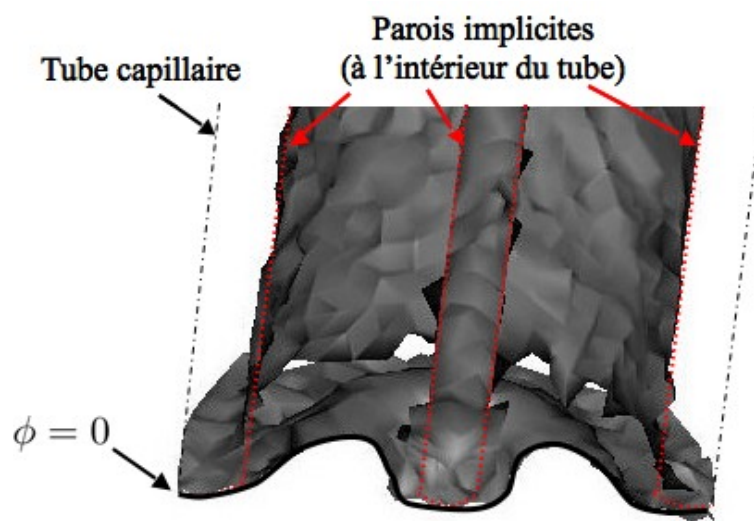


Figure 4.6 – Représentation 3D (obtenue en utilisant l'axisymétrie) du front dans le tube capillaire aux parois implicites occupé par une fibre

Cette fois le front est bloqué par la viscosité des parois et de la même manière que précédemment le ménisque ne forme pas l'angle de contact attendu (donné par l'écriture du terme faible $\int_l \gamma_m(-n \cos \theta + n_w, w) dl$ sur la ligne triple).

Bilan

L'utilisation de la formulation faible comme énoncée dans la partie 4.2.1 en matérialisant une fibre implicitement par le biais d'une viscosité élevée ne permet pas d'avoir des résultats concluants. En effet, la viscosité de la fibre et éventuellement des parois tend à stopper le front. Le ménisque entre la fibre et la membrane capillaire n'est pas celui attendu malgré un terme ajouté à la formulation faible tendant à tirer la membrane pour former l'angle de contact fixé. Il semble donc nécessaire de ne plus matérialiser la fibre comme une zone à viscosité élevée mais tout de même prendre en compte certains efforts à l'interface entre membrane et paroi solide pour avoir une allure de ménisque convenable. Dans la partie suivante, la modélisation avec une fibre à viscosité élevée est comparée à une modélisation où la fibre est uniquement le lieu d'application de la tension capillaire.

4.3.3 Influence de la viscosité des fibres sur l'évolution du front

Pour tester le modèle, nous l'avons appliqué dans le cas d'une fibre matérialisée par une haute viscosité (comme cela a été présenté pour déterminer la perméabilité de Darcy 3.1.3) et dans le cas où la fibre est uniquement prise en compte par sa géométrie via le lieu d'application de la tension de surface. Les résultats sont présentés figure 4.7. La grande viscosité de la fibre tend à arrêter le front et l'isovaleur de la fonction level set (représentant le front d'infiltration) épouse le contour de la fibre et l'angle de contact ne correspond pas à celui attendu. Au contraire, si la fibre est seulement prise en compte par son effet sur la ligne de contact, le ménisque attendu est obtenu (c'est-à-dire formant le bon angle de contact avec la fibre). De plus, le front avance et n'est aucunement bloqué. C'est donc in fine, l'approche retenue pour ce travail.

En bref, l'idée de matérialiser les fibres par une zone à forte viscosité utilisée pour déterminer la perméabilité de Darcy est adaptée. Au lieu d'utiliser $\mu(x, y, z)$ pour définir la fonction de la viscosité dans la zone de contrôle, $\mu(x, y, z)$ est défini uniquement la géométrie des cylindres sur laquelle est appliqué la condition aux limites de tension capillaire.

Il est possible que nous ayons aussi ici mis en évidence une des limitations de la méthode

4.4 Synthèse

level set dans le cadre de notre étude : la surface à suivre ne doit pas être trop déformée.

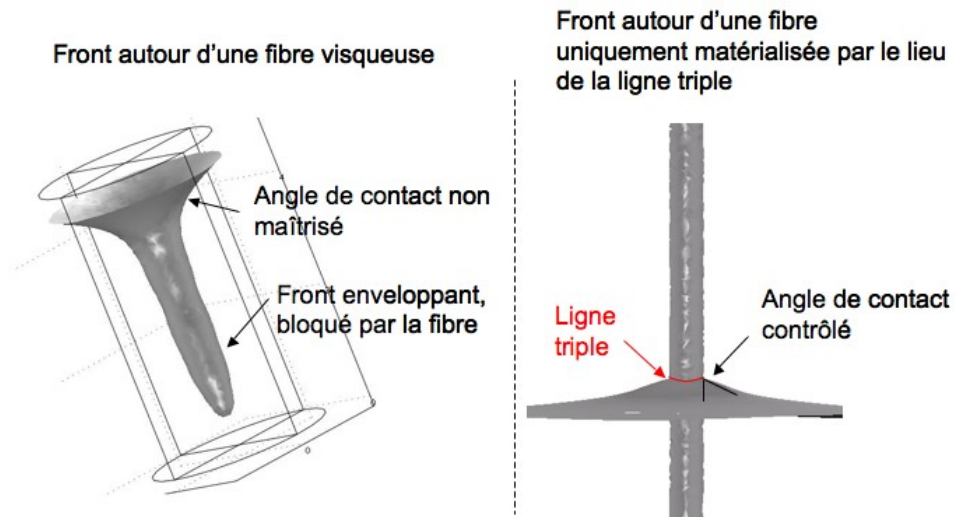


Figure 4.7 – Effet de la viscosité de la fibre sur l'avancée du front

4.4 Synthèse

Dans ce chapitre, la mise en équations du problème a été faite. L'infiltration du réseau fibreux dont le modèle géométrique est explicité au chapitre 3 met en jeu des phénomènes capillaires qui sont pris en compte dans la formulation faible du problème. L'infiltration autour d'une fibre implicite est réalisée et l'interface fibre/membrane capillaire est le lieu d'une condition aux limites particulière de tension de surface. La fibre n'est plus une zone de viscosité élevée mais uniquement le lieu de cette tension de surface. Ainsi l'angle de contact est bien fixé par la condition aux limites de tension de surface et le front n'est pas stoppé et peut donc avancer.

Chapitre 5

Infiltration : résultats

Dans ce chapitre, les équations mises en place au chapitre précédent sont utilisées dans un premier temps pour évaluer l'influence de différents paramètres sur l'infiltration du réseau. Pour cela, trois types de réseau sont construits : un réseau de fibres parallèles, un réseau de fibres disposées aléatoirement et un réseau de fibres dans des plans parallèles. L'influence de la distance interfibrillaire, de l'orientation des fibres et de l'angle de contact du fluide sont investiguées dans le cadre de réseaux de cinq fibres. Ensuite l'infiltration du réseau complet (c'est-à-dire percé de tubules) par un fluide mouillant puis par un fluide non mouillant est simulée. L'infiltration par le fluide non mouillant est comparée aux résultats de porosimétrie par intrusion de mercure présentés au chapitre 2.

5.1 Rappels : formulation faible et modélisation des fibres

La formulation faible du problème est la suivante (voir chapitre 4) :

$$\int_{\Omega} (\rho(a - g), w) dV + \int_{\Omega} Tr(\sigma Dw) dV + \int_S \gamma_m (div w - (Dw(n), n)) dS = - \int_{\partial S} \gamma_m(\nu, w) dl \quad (5.1)$$

Le quatrième terme est approximé comme suit :

$$\int_{\partial S} \gamma_m(\nu, w) dl = \lambda \int_{R^3} \gamma_m(-ncos\theta + n_w, w) \delta_w \delta_m dV \quad (5.2)$$

δ_w est la fonction delta définissant le mur solide (fibre ou autre frontière) et n_w , sa normale sortante. Ainsi la condition aux limites $-ncos\theta + n_w = -ncos\theta_i + n_w$ est seulement appliquée à l'intersection de la membrane et du mur solide (i égal à 0 ou 1). θ_0 est l'angle de contact qui est fixé à l'interface membrane capillaire/fibre et θ_1 , l'angle de contact fixé à l'interface parois extérieures / membrane. λ est un paramètre permettant de piloter l'intensité des efforts au niveau de la ligne triple (dépendant de la définition des fonctions delta δ_w et δ_m).

Le mouvement de l'interface est décrit à l'aide de la méthode level set. Les équations de Navier Stokes sont couplées avec l'équation de convection-diffusion :

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} + (u.\nabla)\phi = 0 \quad (5.3)$$

u est la vitesse déterminée par les équations de Navier Stokes et l'isovaleur 0 de ϕ représente le front suivi. Pour représenter le front dans les applications qui suivent, l'isovaleur 0,5 de ϕ sera représentée.

Les conditions aux limites utilisées pour simuler l'infiltration sont illustrées figure 5.1 avec p_0 variant selon les cas. Sur la face supérieure, $\sigma(n) = 0$. Sur les faces latérales initialement au contact du fluide 1 (air), $\theta = \theta_1$. Sur les faces latérales initialement au contact du fluide 2, une pression p_0 est appliquée : $\sigma(n) = p_0n$. Enfin sur la face inférieure, une condition de non glissement est appliquée : $u = 0$. L'angle de contact fluide/membrane est fixé égal à θ_0 .

5.2 Influence de certains paramètres sur l'infiltration du réseau fibreux

Avant d'infiltrer le réseau complet, l'influence de l'angle de contact, de l'espacement des fibres et de leur orientation a été investiguée sur des réseaux simples. Deux réseaux fibreux de fibres verticales (c'est-à-dire parallèles à la direction d'infiltration) différant par l'écartement entre les fibres et trois réseaux de cinq fibres avec des orientations privilégiées ont été examinés. Les résultats obtenus permettent non seulement d'éprouver notre modèle sur une géométrie relativement simple mais surtout de tester l'influence de certains paramètres sur lesquels il est

5.2 Influence de certains paramètres sur l'infiltration du réseau fibreux

possible de jouer dans la réalité clinique.

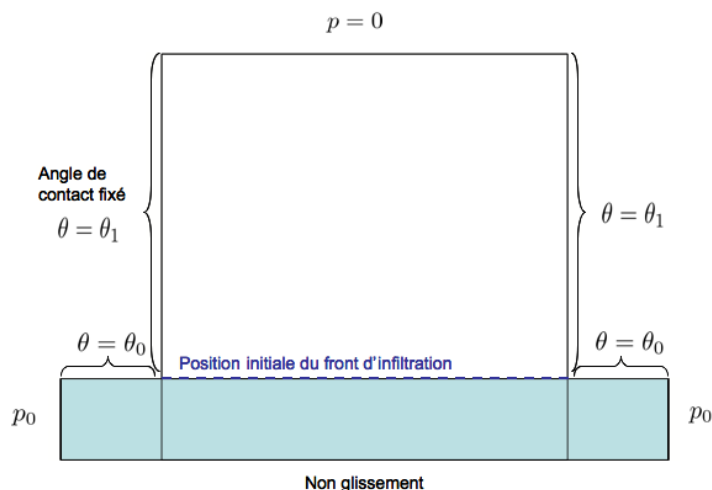


Figure 5.1 – Conditions aux limites utilisées pour déterminer l'avancée du front

Par exemple, l'orientation des fibres n'est pas connue de manière exacte, mais les trois réseaux envisagés représentent des cas proches de certains états du réseau fibreux de la dentine déminéralisée. En effet, il est possible de considérer que le réseau de fibres de collagène de la dentine déminéralisée non effondré peut être modélisé par un réseau RAND (voir la partie 3.1.1 du chapitre 3 pour les définitions des réseaux RAND, VERT et PAR) alors que si la dentine déminéralisée est séchée brutalement le réseau s'effondre et est alors plus proche du réseau PAR (avec une porosité plus faible que 55%). Enfin, le réseau VERT s'approche du réseau idéal évoqué par Pasquantonio *et al.* ([PTM⁺07]) pour lequel l'infiltration serait optimale.

L'angle de contact du liquide infiltré est, dans le cadre de la restauration au composite, un paramètre qui peut être modifié par les fabricants de résine s'il s'avère qu'il est important. Le modèle proposé permet bien de prendre en compte ce paramètre très important.

L'espace interfibrillaire est difficile à quantifier et ne doit pas être trop diminué sous peine de ne plus laisser passer les particules qui constituent la résine. En effet, bien que les espaces

interfibrillaires estimés à 20nm par Pashley *et al.* ([PCSH93]) soient assez larges pour laisser passer la plupart des monomères (aussi selon [PCSH93], exemple du BISGMA figure 5.2), les praticiens évitent un séchage brutal de la dentine déminéralisée dont le réseau fibreux risque de s’effondrer considérablement (et donc d’empêcher la pénétration des monomères). Néanmoins, comme cela a été montré dans le chapitre 3, l’espace interfibrillaire étant très étroit dans notre cas d’étude, la capillarité joue un rôle prépondérant dans l’infiltration de la résine dans le substrat dentinaire. Donc les espaces dans le cas idéal d’un réseau non effondré sont assez larges pour ne pas bloquer les monomères et suffisamment étroits pour que la capillarité soit prépondérante et motrice de l’avancée. Nous avons voulu tester l’influence de ces espaces interfibrillaires dans le cas particulier d’un réseau de type VERT (c’est l’objet de la partie 5.2.2).

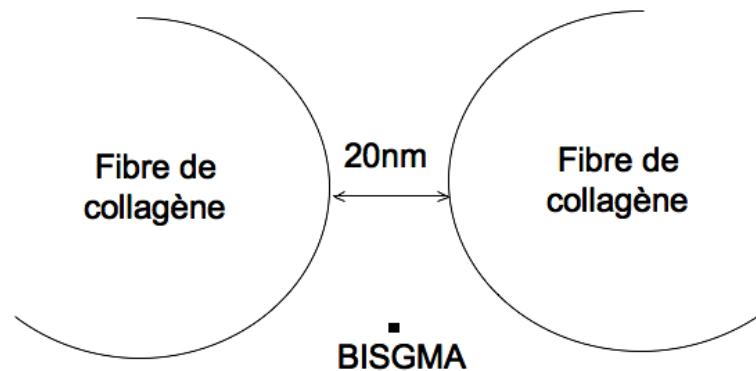


Figure 5.2 – Comparaison des espaces interfibrillaires et de la taille d’une particule de BISGMA (selon [PCSH93])

5.2.1 Influence de l’angle de contact

Cette partie a uniquement pour but de vérifier que la différence entre un liquide mouillant et un liquide non mouillant est bien simulée. Pour cela, quatre fluides différant par leur angle de contact ont été considérés dans le cadre d’un écoulement autour d’une seule fibre.

5.2 Influence de certains paramètres sur l'infiltration du réseau fibreux

Géométrie et conditions aux limites

Les caractéristiques du fluide (noté 2 dans les chapitres précédents) sont données dans le tableau 5.1 (ce fluide est soit mouillant soit non mouillant). Le fluide 1 (sous-jacent) est considéré comme n'influençant pas l'avancée du front de fluide 2 (voir les notations du chapitre précédent).

Tableau 5.1 – Paramètres des fluides

| | γ_m (N/m) | θ_0 (rad) |
|------------------------|------------------|------------------|
| Fluide mouillant a | 0,073 | $\pi/4$ |
| Fluide mouillant b | 0,073 | $3\pi/8$ |
| Fluide non mouillant c | 0,073 | $5\pi/8$ |
| Fluide non mouillant d | 0,073 | $3\pi/4$ |

Le volume de contrôle où a été placée la fibre est plongé dans un réservoir rempli d'un liquide a, b, c ou d (fluides définis dans le tableau 5.1). La pression p_0 de la figure 5.1 est alors la pression hydrostatique ρgz . Pour mieux observer le ménisque entre la fibre et la membrane il a été fixé un angle de contact θ_1 de $\pi/2$ entre le réservoir et la membrane (c'est-à-dire sur les faces latérales du volume de contrôle, voir figure 5.3).

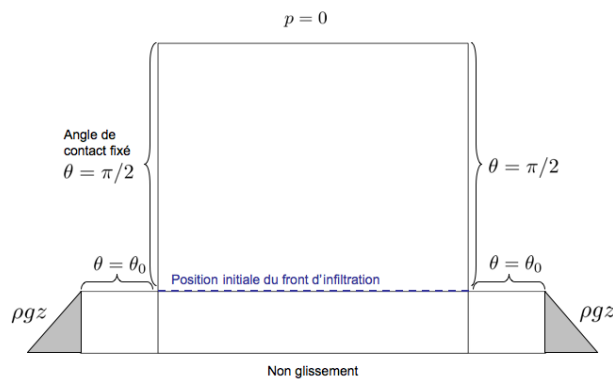
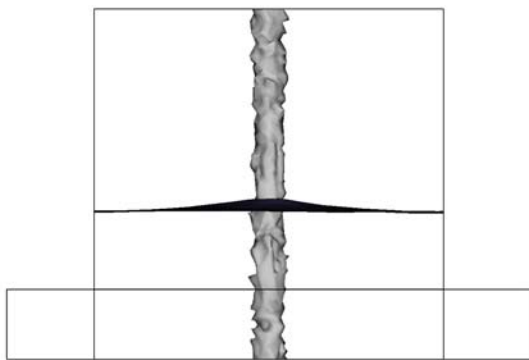


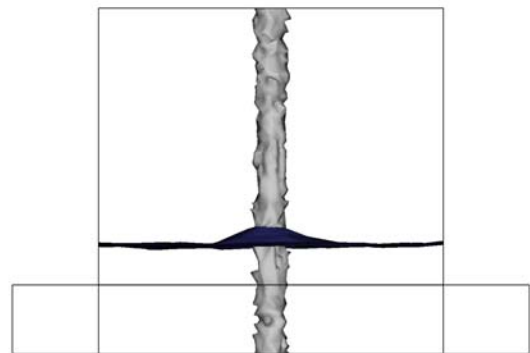
Figure 5.3 – Conditions aux limites. $\theta_1 = \pi/2$. $p_0 = \rho gz$

Résultats

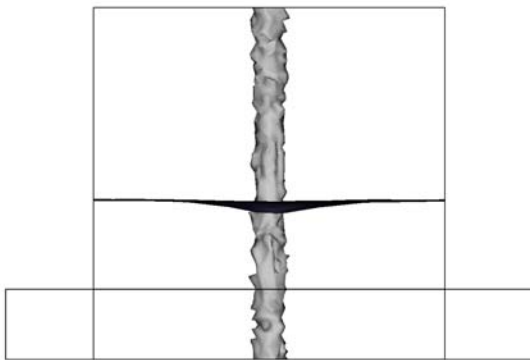
La figure 5.4 permet d'illustrer l'allure du ménisque autour d'une fibre verticale en fonction de l'angle de contact fixé entre la fibre et la membrane capillaire. Le tableau 5.2 rapporte les valeurs mesurées de l'angle entre la fibre et la membrane capillaire (θ_1 et θ_2 définis sur la figure 5.5).



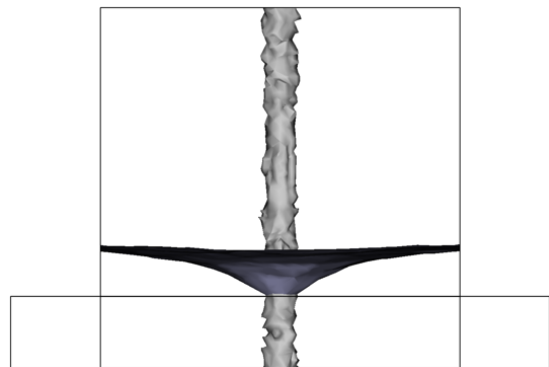
(a) Ménisque du fluide mouillant a autour d'une fibre



(b) Ménisque du fluide mouillant b autour d'une fibre



(c) Ménisque du fluide non mouillant c autour d'une fibre



(d) Ménisque du fluide non mouillant d autour d'une fibre

Figure 5.4 – Ménisque des fluides autour d'une fibre VERT

L'allure des ménisques est satisfaisante. En effet, la différence entre fluide mouillant et non mouillant est bien reproduite (voir en particulier les ménisques des fluides a et d, figure 5.4).

5.2 Influence de certains paramètres sur l'infiltration du réseau fibreux

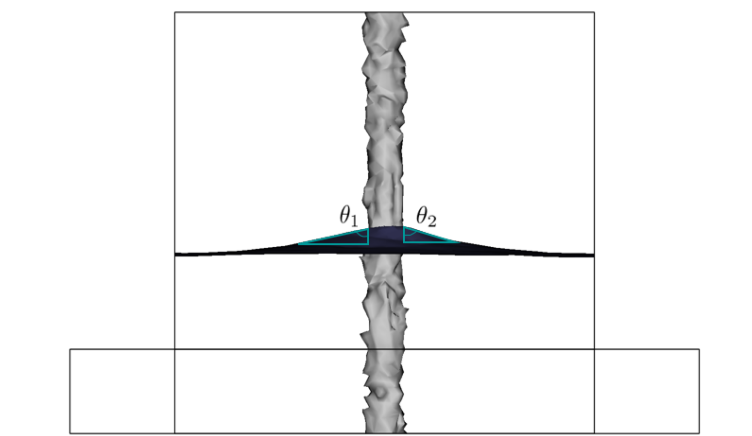


Figure 5.5 – Définition de θ_1 et θ_2

Tableau 5.2 – Angles de contact fixés (θ_0) et mesurés (θ_1 et θ_2)

| θ_0 | θ_1 | θ_2 |
|----------------------------|-------------|-------------|
| $\pi/4$ (45°) | 77° | 72° |
| $3\pi/8$ (65°) | 84° | 82° |
| $5\pi/8$ ($112,5^\circ$) | 100° | 101° |
| $3\pi/4$ (135°) | 130° | 131° |

En ce qui concerne les angles, on remarque que les angles fixés et mesurés diffèrent quelque peu. L'angle mesuré est toujours plus proche de $\pi/2$. La différence est sans doute due aux erreurs de calcul de la normale à la fibre du fait de la définition implicite de la fibre.

Remarque : Pour simuler l'infiltration du mercure d'angle de contact 130° , un angle de contact de $3\pi/4$ est choisi dans la suite car correspondant bien à un angle mesuré d'environ 130° .

5.2.2 Influence de l'espace interfibrillaire

Un réseau de fibres verticales (type dit VERT) représente une application simple et pratique pour évaluer l'effet de la distance interfibrillaire. Deux réseaux VERT ont été construits avec différentes distances interfibrillaires.

Dans cette partie le paramètre λ est fixé égal à cinq pour amplifier les phénomènes capillaires. En effet, dans cette partie la densité fibrillaire est faible par rapport au réseau réel et pour mieux observer les phénomènes dus à la capillarité, nous avons choisi d'augmenter l'effort sur la ligne triple par le biais du paramètre λ , ce qui nous permet de tirer des conclusions qualitatives.

Géométrie et conditions aux limites

La géométrie fibrillaire est donc constituée de cinq fibres verticales (type VERT) avec une fibre centrale. Les centres des quatre autres fibres forment un carré dont le centre est celui de la fibre centrale (voir figure 5.6).

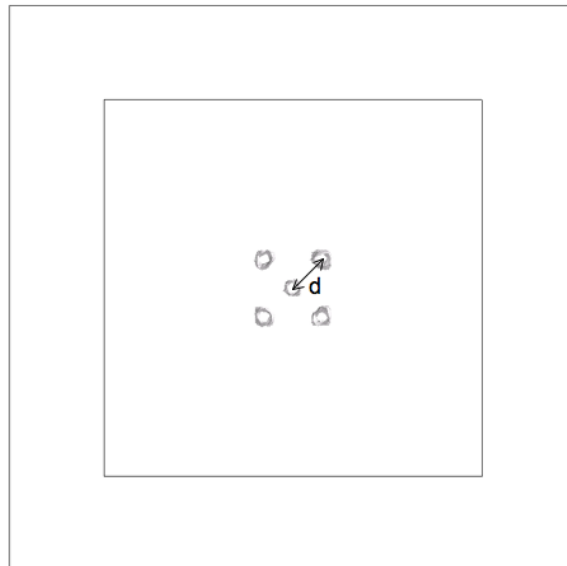


Figure 5.6 – Disposition des cinq fibres verticales et définition de d

5.2 Influence de certains paramètres sur l'infiltration du réseau fibreux

Les conditions aux limites sont présentées figure 5.7 et les caractéristiques du fluide dans le tableau 5.3.

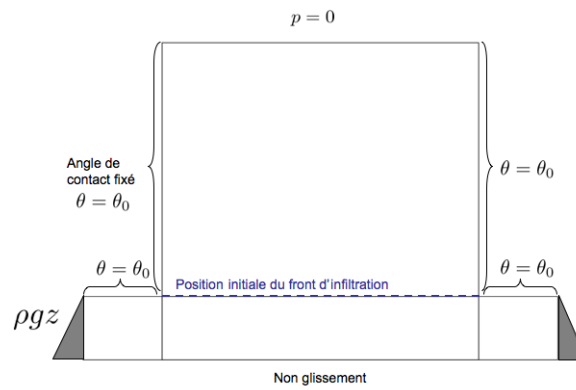


Figure 5.7 – Conditions aux limites. $\theta_1 = \theta_0$. $p_0 = \rho g z$

Tableau 5.3 – Paramètres utilisés

| Paramètre | Valeur | Unité |
|------------|----------|-------|
| γ_m | 0,073 | N/m |
| θ_0 | $3\pi/8$ | rad |
| λ | 5 | - |

Résultats

La figure 5.8 représente l'allure du front en fonction de la distance fixée entre deux fibres. Il semble exister une distance limite au-delà de laquelle la présence de fibres voisines ne joue plus de rôle. Quand la distance interfibrillaire est de $0,8\mu\text{m}$ (figure 5.8b), le ménisque autour de la fibre centrale interagit avec les ménisques voisins. Ce ménisque s'élève donc plus haut que ces voisins. Quand cette distance augmente l'interaction diminue (voir la figure 5.8a où $d=1,6\mu\text{m}$). Il est aussi important de remarquer que le ménisque sur les frontières du volume de contrôle interagit bien sûr lui aussi sur les ménisques des fibres proches de cette frontière (ce que l'on voit sur la figure 5.8a, flèche rouge).

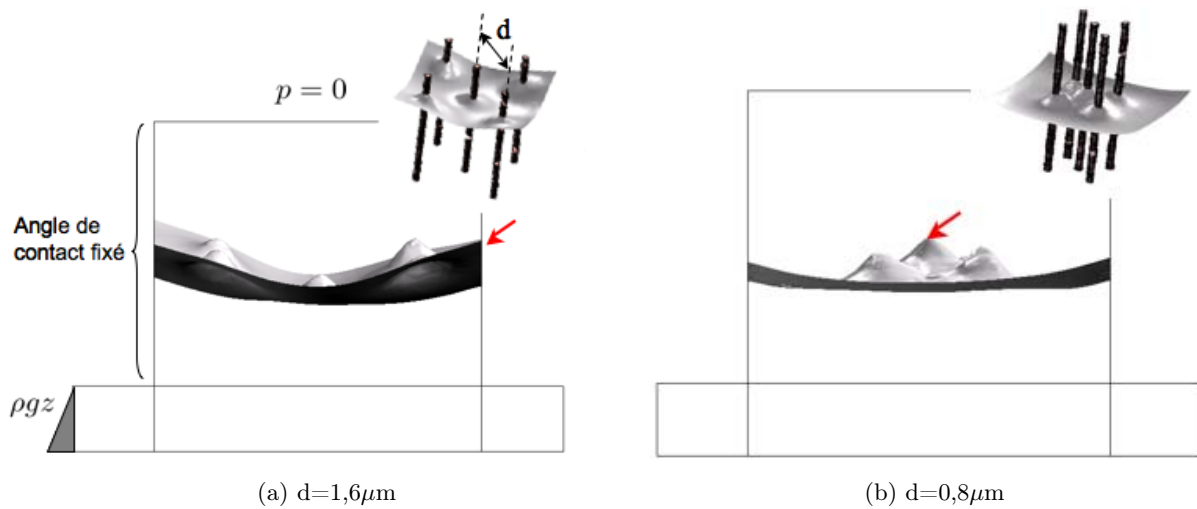


Figure 5.8 – Influence de la distance interfibrillaire d

5.2 Influence de certains paramètres sur l'infiltration du réseau fibreux

5.2.3 Influence de l'orientation des fibres

Dans cette partie, l'influence de l'orientation des fibres sur l'infiltration du front est étudiée en utilisant ces trois types de réseau. En effet, on rappelle que trois types de réseau fibreux à cinq fibres ont été considérés :

- Le réseau VERT : les fibres sont disposées parallèles à la direction du front (c'est-à-dire perpendiculaires à la membrane capillaire dans sa position initiale)
- Le réseau PAR : les fibres sont placées dans des plans parallèles, perpendiculairement à la direction du front
- Le réseau RAND : les fibres ont des orientations et des positions aléatoires

De la même manière que dans la partie précédente, le paramètre λ est fixé égal à cinq.

Géométrie et conditions aux limites

Pour voir l'effet de l'orientation des fibres sur la montée du front, nous avons choisi d'étudier l'infiltration de réseaux VERT, PAR et RAND avec un nombre limité de fibres (cinq fibres ici) par le même fluide mouillant décrit à la partie 5.2.2.

Les conditions aux limites sont les mêmes que dans la partie précédente (voir figure 5.7).

Influence de l'orientation des fibres sur l'avancée du front

L'allure des fronts dans les trois types de réseau est présentée figure 5.9. L'infiltration du réseau de fibres verticales (VERT) est très influencée par la distance entre les fibres (voir figure 5.10a). La montée capillaire est plus élevée quand les fibres sont plus proches (flèche bleue sur la figure 5.10a, $\Delta Z=90\text{nm}$) et de manière dynamique, l'avancée du front est donc plus rapide dans les zones où les fibres sont plus rapprochées (voir la figure 5.10b). Sur les figures 5.10a et 5.10b, sont représentées les fibres dans le plan (x,y) pour mieux distinguer le rapprochement des fibres qui joue sur la vitesse et le profil d'infiltration. Il faut noter que la montée capillaire semble aussi plus grande près des parois du volume de contrôle. Cela est dû aux conditions aux limites qui imposent l'angle de contact à l'intersection paroi/membrane capillaire et qui tirent donc la

membrane vers le haut au niveau des parois du domaine considéré. Dans le cas où la densité fibrillaire est plus élevée, cet artefact est bien sûr moins visible.

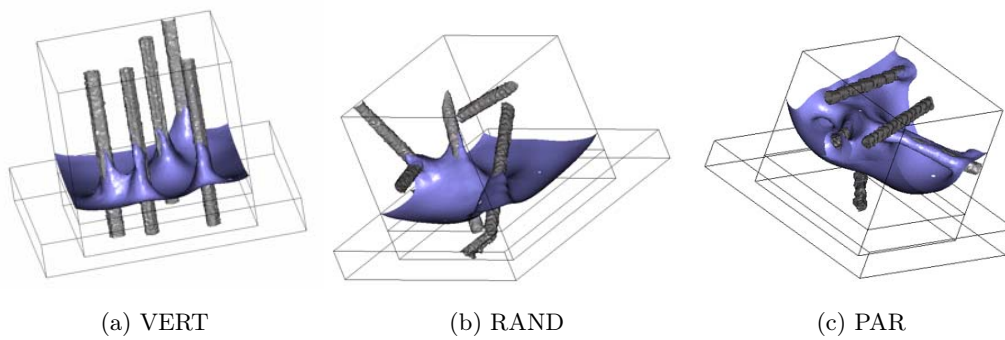
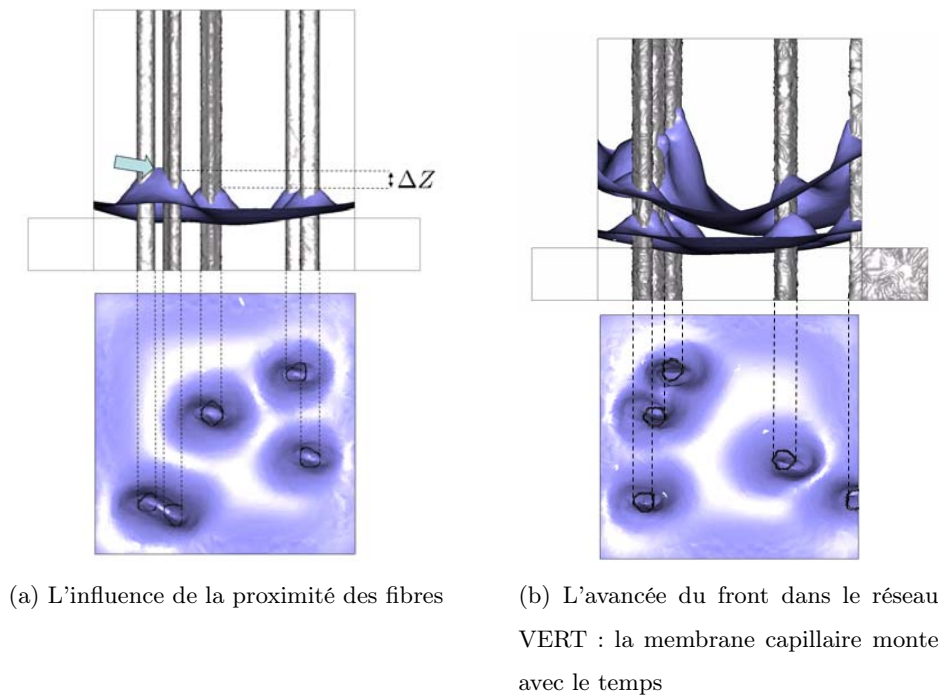


Figure 5.9 – Allure des fronts d’infiltration dans les 3 types de réseau



(a) L’influence de la proximité des fibres

(b) L’avancée du front dans le réseau VERT : la membrane capillaire monte avec le temps

Figure 5.10 – Infiltration dans deux réseaux VERT : influence de l’écartement des fibres et du temps

5.2 Influence de certains paramètres sur l'infiltration du réseau fibreux

Dans le réseau PAR, le front semble moins tiré par capillarité. Cela est sans doute dû au fait que la membrane capillaire et les parois des fibres n'ont pas toujours de lieu commun (et donc les efforts capillaires ne sont pas activés). Il est aussi important de remarquer que le réseau PAR étant le plus proche de l'état effondré du réseau collagénique est bien le moins propice à l'infiltration capillaire. La première image de la figure 5.11 montre néanmoins que le front est attiré par les fibres mais uniquement quand il s'approche de celles-ci : le front monte à proximité de la première fibre qu'il rencontre. Il est aussi important de noter une montée significative du front lorsque celui-ci traverse une zone de rapprochement de deux fibres (zone indiquée par la flèche bleue sur la figure 5.11). Dans l'état correspondant au temps le plus grand (image de droite sur la figure 5.11), le front est beaucoup plus avancé que dans le reste du domaine.

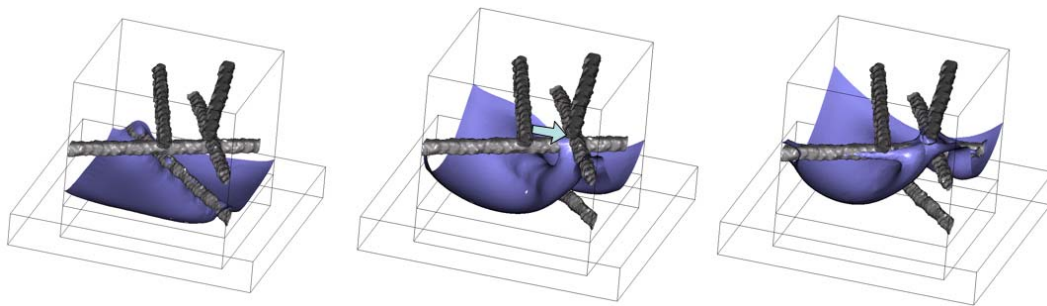


Figure 5.11 – L'avancée du front dans le réseau VERT. Le temps augmente de gauche à droite

Dans le réseau RAND, l'observation principale est l'élévation sensible du front au fur et à mesure que deux fibres se croisent (figure 5.12, flèche bleue). Il est donc possible de penser qu'un gradient dans les orientations peut mener à des accélérations locales importantes et donc à une pénétration hétérogène.

Les espaces interfibrillaires sont donc cruciaux. Comme dans un tube capillaire (où plus le diamètre du tube est petit, plus la montée capillaire est grande) quand les fibres se rapprochent la montée du front s'accélère. Une idée pourrait être de diminuer cette distance mais dans notre cas, les molécules pourraient ne plus pouvoir passer à travers le réseau fibreux.

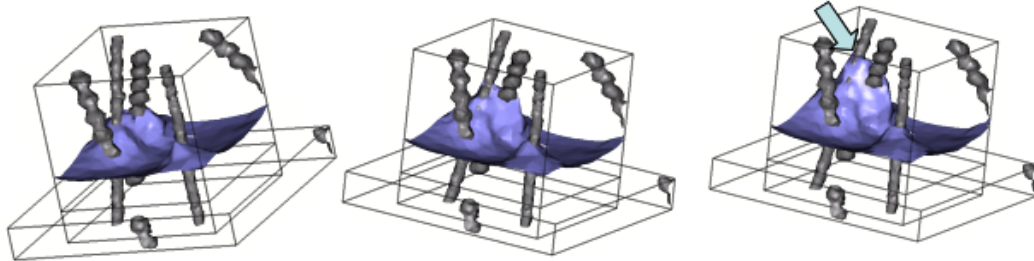


Figure 5.12 – L’avancée du front dans le réseau RAND. Le temps augmente de gauche à droite

Les effets capillaires semblent affecter davantage l’écoulement à travers les réseaux VERT et RAND car la condition aux limites qui tire la membrane capillaire est appliquée à l’intersection entre les fronts et les fibres : cette intersection n’existe pas forcément pour un réseau de type PAR alors que pour les réseaux VERT et RAND, elle existe systématiquement. Ainsi, nous pensons que modifier le réseau pour le faire tendre vers un réseau VERT favoriserait l’infiltration. Pasquantonio *et al.* ([PTM⁺07]) appliquent un champ électrique à la dentine déminéralisée et montrent que l’adhésion s’en trouve améliorée. Une des raisons possibles évoquée est le fait que le champ électrique modifie le réseau pour le faire tendre vers un réseau VERT : ce qui est bien en accord avec nos conclusions.

5.2.4 Bilan

Dans cette partie, à l’aide de réseaux accessoires constitués de cinq fibres, il a été montré que le modèle permet tout d’abord de prendre en compte la mouillabilité (par le biais de l’angle de contact). Concernant l’angle de contact, il a été choisi de ne prendre en compte qu’un angle de contact statique (et non dynamique) constant au cours du calcul. De plus, l’influence de l’orientation des fibres et de leur rapprochement permet d’entrevoir des sources d’hétérogénéités (infiltration plus avancée dans certaines zones à forte densité fibrillaire) et de zone non infiltrées (bulles d’air).

5.3 Infiltration du réseau fibreux et des tubules

La partie précédente a permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres sur l'infiltration dans le cadre de réseaux simples (à cinq fibres). Dans cette partie, une géométrie la plus proche possible de la réalité du substrat dentinaire est considérée et son infiltration par un liquide est simulée. Dans un premier temps, les deux porosités de la dentine sont évoquées avant de proposer une modélisation géométrique de ces deux porosités. Et enfin, les résultats d'infiltration dans ce réseau d'un liquide mouillant ou non sont présentés. Un essai de porosimétrie est simulé et les résultats sont comparés à ceux obtenus expérimentalement dans le chapitre 2).

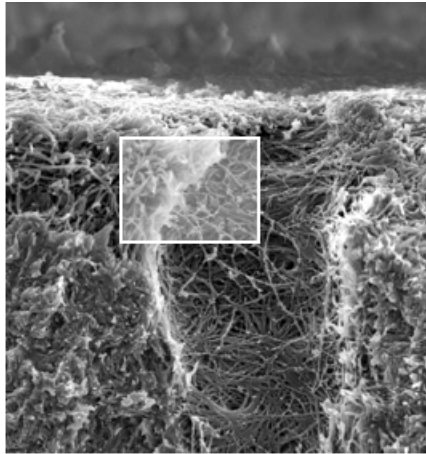
5.3.1 Les deux porosités de la dentine déminéralisée et leur modélisation

Rappelons que la dentine déminéralisée en surface présente deux types de porosité à infiltrer : un réseau de fibres de collagène et des tubules. Le réseau fibreux dénudé par la déminéralisation superficielle n'est présent que sur quelques microns de profondeur et son infiltration permet de former la couche hybride cruciale à l'ancrage de la restauration dentaire. Les tubules sont élargis en surface par la déminéralisation et parcourent toute la dentine.

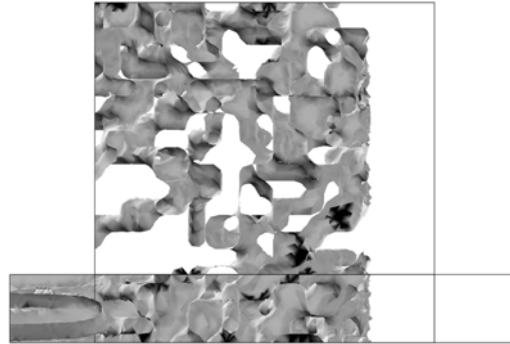
Pour modéliser le réseau de fibres protéiques, un réseau de type RAND est utilisé avec autant de cylindres nécessaires dans le volume de contrôle pour atteindre une porosité de 55% (porosité déterminée au chapitre 2). Les cylindres ont un diamètre de 80nm et sont modélisés de manière implicite : ils ne sont pas des solides rigides mais uniquement le lieu où s'applique la tension de surface (voir les conclusions du chapitre précédent).

Ce réseau fibreux est parcouru par des tubules de quelques microns de diamètre avec une densité tubulaire variable selon la zone de dentine considérée (voir le tableau 1.2 du chapitre 1). Ces tubules sont élargis par la déminéralisation (et ont donc une forme de tronconique) mais sont modélisés par une zone cylindrique (voir partie 5.3.4).

La figure 5.13b illustre le modèle géométrique choisi. Les isovaleurs 0,5 de la fonction κ définie au chapitre 3 sont tracées et représentent les fibres. La zone sans fibre représente un tubule. Les conditions aux limites choisies sont les mêmes que dans la partie précédente (voir figure 5.7).



(a) Réseau réel. La zone encadrée de blanc est modélisée



(b) Géométrie représentant les fibres (isovaleurs 0,5 de κ) et les tubules (zone sans fibre) correspondant à la zone encadrée

Figure 5.13 – Modélisation de la zone comprenant le réseau fibreux et un demi-tubule : de l’imagerie au modèle

Cette modélisation ne prend pas en compte les canaux auxiliaires décrits au paragraphe 1.2.1 du chapitre 1 ni une éventuelle zone où le réseau de fibres de collagène est effondré.

5.3.2 La dentine déminéralisée infiltrée par une résine (rappels)

Rappelons brièvement ce que nous avons appris sur la couche hybride et les brides résineuses dans la partie 1.4.2 du chapitre 1. L’infiltration de la dentine déminéralisée (réseau fibreux et tubules) permet d’obtenir un scellement idéalement étanche constitué de brides résineuses et d’une couche hybride.

Dans la partie 1.4.2 du chapitre 1, nous avons observé que les tubules étaient infiltrés très profondément (quelques dizaines de microns) alors que la couche hybride ne s’étend bien sûr que sur quelques microns correspondant à la profondeur de déminéralisation. Dans la couche hybride, des défauts ont été observés (partie 1.4.2 du chapitre 1) : l’infiltration peut être incomplète, hétérogène et la couche hybride présente parfois des porosités.

5.3 Infiltration du réseau fibreux et des tubules

5.3.3 Temps d'infiltration

Les états initial et final du processus d'infiltration de la dentine déminéralisée en surface sont maintenant mieux connus. L'intérêt de notre étude étant de modéliser la dynamique d'avancée du front à travers ce réseau poreux, il est important de connaître l'ordre de grandeur du temps d'infiltration du réseau fibreux. C'est pourquoi, la loi de Washburn a été utilisée dans le cadre de la géométrie du réseau fibreux (diamètre de pores de 50nm) pour déterminer les temps mis en jeu lors de ce processus. La loi de Washburn ([Was21]) indique quelle hauteur h est atteinte par le fluide de viscosité μ de tension de surface γ_m et d'angle de contact θ au temps t (dans un tube capillaire de rayon R égal à 25nm) :

$$h = \left(\frac{R\gamma_m \cos\theta}{2\mu} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (5.4)$$

Cette équation vient de l'intégration de l'équation différentielle décrivant l'écoulement stationnaire dans un cylindre (écoulement de Poiseuille) où les forces capillaires sont équilibrées par la traînée visqueuse. Dimitrov *et al.* ([DMB07]) montrent que l'équation de Washburn est valable quasi-quantitativement même à l'échelle nanoscopique.

Il est possible de déterminer le temps mis pour atteindre la hauteur $5\mu\text{m}$ noté $t_{5\mu\text{m}}$ (ordre de grandeur de la profondeur de déminéralisation) pour différents fluides (tableau 5.4).

Tableau 5.4 – Les temps d'infiltration donnés par la loi de Washburn pour différents fluides

| | Eau | Résine 1 | Résine 2 |
|------------------------|---------------------|---------------------|----------|
| γ_m (N/m) | 0,073 | 0,04 | 0,04 |
| θ_0 (°) | 30 | 30 | 30 |
| μ (Pa.s) | 10^{-3} | 10^{-2} | 2 |
| $t_{5\mu\text{m}}$ (s) | $3,2 \cdot 10^{-5}$ | $5,8 \cdot 10^{-4}$ | 0,11 |

Quel que soit le type de fluide choisi, ce temps est bien inférieur au temps d'application des résines en dentisterie restauratrice.

5.3.4 Infiltration du réseau

La dentine déminéralisée en surface avant et après infiltration a beaucoup été observée, mais les phénomènes ayant lieu pendant la dynamique de l'avancée du front de résine l'ont beaucoup moins été. De plus, l'observation nécessitant une certaine préparation des échantillons donne seulement une vision plus ou moins altérée de la réalité. La simulation de l'infiltration permet de voir comment se déroule l'infiltration et les paramètres limitants.

Il a été choisi de reproduire l'apport égal des deux tailles de pores à la porosité totale. Pour ne pas avoir un nombre élevé de fibres dans le volume considéré, il a été choisi dans un premier temps de réduire la taille des tubules à quelques dixièmes de micron (au lieu de 2-3 microns).

Infiltration d'une tranche de dentine déminéralisée

Tout d'abord, une géométrie simplifiée a été utilisée pour infiltrer un liquide mouillant et un liquide non mouillant.

Géométrie, conditions aux limites et caractéristiques du fluide

Les paramètres du liquide mouillant sont résumés dans les tableaux 5.5 et 5.6.

Tableau 5.5 – Paramètres du fluide mouillant (eau)

| Paramètre | Valeur | Unité |
|------------|-------------------|-------|
| γ_m | 0,073 | N/m |
| θ_0 | $3\pi/8$ | rad |
| μ | $1 \cdot 10^{-3}$ | Pa.s |
| λ | 1 | - |

La géométrie choisie représente une tranche de dentine déminéralisée de $0,2 \times 0,8 \times 1 \mu\text{m}$ avec en longueur $0,2 \mu\text{m}$ de demi-tubule et $0,8 \mu\text{m}$ de réseau fibreux. Pour l'infiltration du liquide mouillant, les conditions aux limites sont identiques à celles présentées figure 5.1 hormis une

5.3 Infiltration du réseau fibreux et des tubules

condition aux limites de symétrie sur la paroi du demi-tubule (ainsi la taille du tubule est ici de $0,4\mu\text{m}$). Pour le liquide non mouillant la pression p_0 variant linéairement en entre 0 et 35MPa est appliquée

Tableau 5.6 – Paramètres du fluide non mouillant (mercure)

| Paramètre | Valeur | Unité |
|------------|-------------------|-------|
| γ_m | 0,485 | N/m |
| θ_0 | $6\pi/8$ | rad |
| μ | $1 \cdot 10^{-3}$ | Pa.s |
| λ | 1 | - |

Résultats pour le fluide mouillant

La figure 5.14 illustre les résultats obtenus en termes d'avancée du front. Les espaces interfibrillaires sont infiltrés dans un premier temps puis vient le tour des tubules.

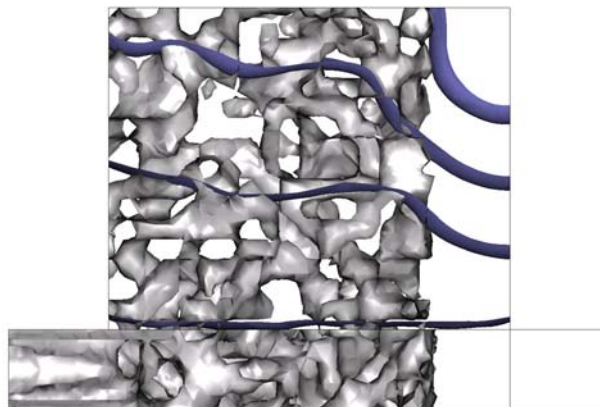


Figure 5.14 – Infiltration d'une tranche de dentine déminéralisée

Les tubules comme il a été vu dans l'étude MEB de la couche hybride, sont infiltrés profondément dans la pratique. Or, leur infiltration se fait après l'infiltration du réseau fibreux, comme cela vient d'être vu par le biais de la simulation numérique. Ceci donne une première indication utile aux praticiens : le temps supplémentaire d'application de la résine n'est pas nécessaire car l'infiltration du réseau fibreux est déjà réalisée dans le temps imparti. Seuls les tubules continueraient à être infiltrés si le temps d'application venait à être augmenté (la zone déminéralisée n'occupe que quelques microns de profondeur). Or, il a été vu que c'est un ancrage micro-mécanique dû à l'entremêlement des fibres et de la résine qui confère à la restauration sa résistance. Donc le temps d'application de la résine ne semble pas être un paramètre à changer dans la pratique.

Ici, le temps d'infiltration totale de $0,8\mu\text{m}$ est de $1\ 10^{-6}\text{s}$ (infiltration du réseau fibreux puis du tubule). Or, d'après l'équation de Washburn (équation 5.4), pour infiltrer $0,8\mu\text{m}$ avec le fluide aux caractéristiques considérées, il faut $1\ 10^{-6}\text{s}$ pour un rayon de pore de 50nm (rayon de pore maximum de la géométrie considérée ici, correspondant au tubule). Nos résultats sont donc en accord avec la loi de Washburn.

5.3 Infiltration du réseau fibreux et des tubules

Résultats pour le fluide non mouillant

Le front en fonction de la pression appliquée est présenté figure 5.15. Cette fois, ce sont les gros pores qui sont infiltrés en premier. Le tubule est infiltré entre 6 et 23 MPa correspondant selon l'équation de Laplace à des pores de diamètres entre 0,055 et 0,2 μ m : la taille du tubule est bien comprise entre ces bornes. Ensuite entre 23 et 35 MPa, les espaces interfibrillaires sont complètement remplis de mercure. Ces espaces correspondent selon la loi de Laplace à des diamètres de pores de 35nm à 55nm. Ces tailles d'espaces interfibrillaires sont bien celles estimées par porosimétrie sur le tissu réel. Néanmoins, il est possible de se demander pourquoi les espaces interfibrillaires sous-jacents sont infiltrés en même temps que le tubule. Cela est sans doute dû au fait que l'interface définie par la méthode level set doit rester continue. Donc au fur et à mesure que les tubules sont pénétrés, le front à travers les espaces interfibrillaires est lui aussi tiré vers le haut afin que celui-ci reste continu.

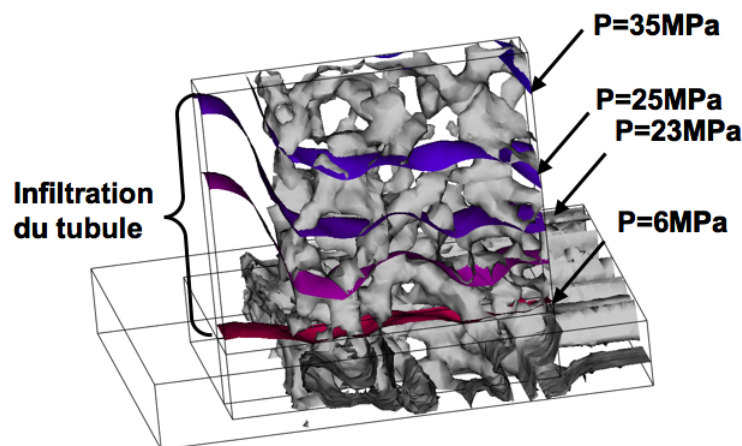
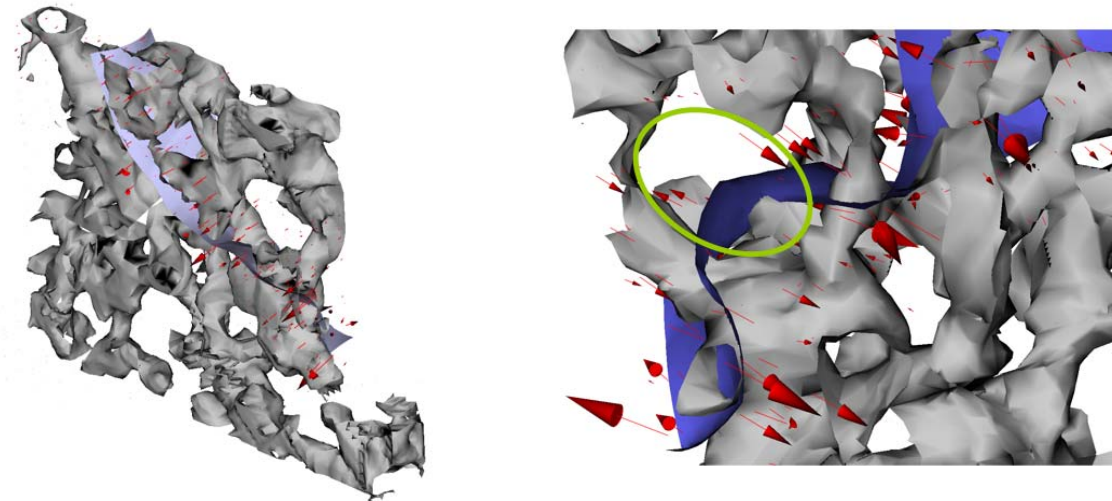


Figure 5.15 – Infiltration d'une tranche de dentine déminéralisée par du mercure

Nous nous sommes assurés que les efforts étaient bien appliqués sur les lignes triples correspondant aux interfaces membrane capillaire / fibres et tiraient la membrane vers le bas. La figure 5.16a montre que les efforts appliqués via l'ajout d'un terme dans la formulation faible du

principe des puissances virtuelles se situent bien le long de la surface bleue représentant le front. Néanmoins, à partir de cette figure, il n'est pas possible de dire si les efforts sont bien appliqués dans une zone proche de la ligne triple et tirent la membrane vers le bas. C'est pourquoi nous avons zoomé sur un pore au moment où il est traversé par le front et il est observé que les flèches représentant les efforts (longueur proportionnelle à l'intensité des efforts) sont moins nombreuses et moins longues que dans le reste du domaine. De plus, cette zone est infiltrée plus vite que les autres zones du fait que moins d'efforts retiennent le front dans les pores.



(a) Front (en bleu) et efforts sur la ligne triple (flèches rouges proportionnelles à l'effort appliqué dans la zone)

(b) Zoom sur un pore (zone entourée en vert)

Figure 5.16 – Efforts sur la ligne triple

5.3 Infiltration du réseau fibreux et des tubules

Il a aussi été vérifié le fait que les gros pores étaient infiltrés en premier. Tout d'abord, les tubules sont bien pénétrés mais aussi les gros pores en contact avec le front. Le gros pore 1 est donc infiltré à une pression p alors que le pore 2 qui semble être de même taille n'est pas infiltré (figure 5.17). En effet, pour atteindre le pore 2, il faut d'abord que le front pénètre des plus petits pores. Ces petits pores et donc le pore 2 vont être pénétrés à une pression plus élevée. Cela illustre bien la sous estimation des gros pores dans un essai de porosimétrie.

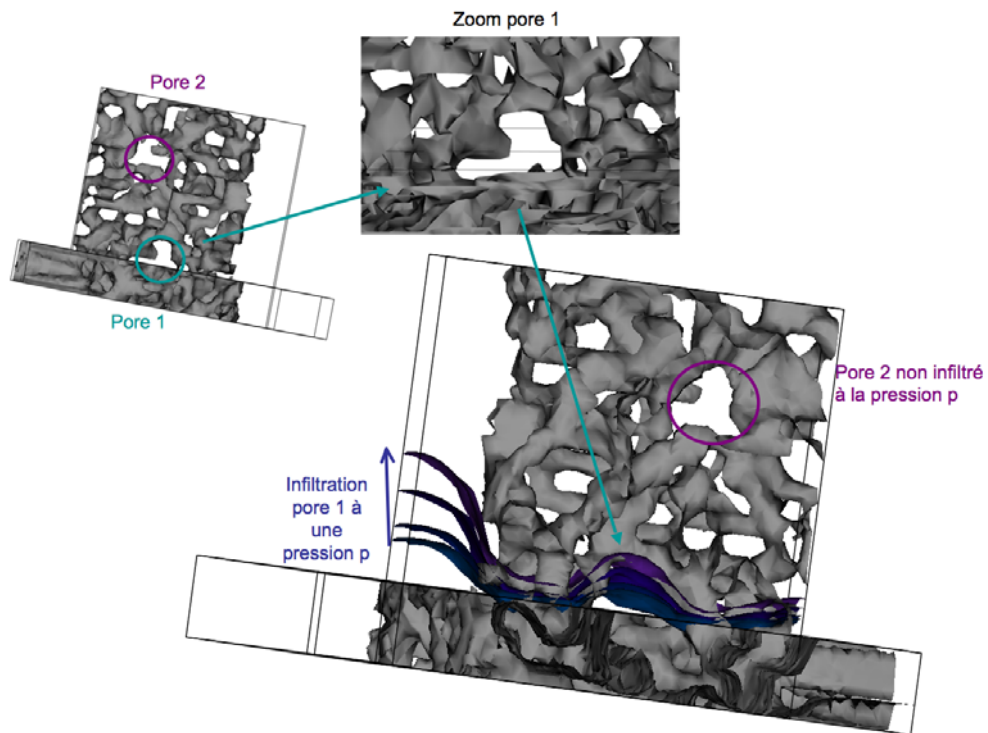


Figure 5.17 – Infiltration des gros pores selon leur localisation

5.3.5 Simulation d'un essai de porosimétrie

Dans cette partie, nous allons comparer la courbe de porosimétrie obtenue expérimentalement et la courbe de porosimétrie simulée à travers le modèle géométrique de la dentine déminéralisée construit précédemment. Le paramètre λ est pris égal à un, valeur nous semblant la plus acceptable, a priori. Cette valeur est d'ailleurs discutée par la suite.

Géométrie, conditions aux limites et caractéristiques du fluide

Bien que la géométrie soit toujours comprise dans une fine tranche de $0,2\mu\text{m}$, la géométrie choisie ici se veut plus réaliste que dans les parties précédentes (voir figure 5.18). Le diamètre de tubule a donc été choisi égal à $1,5\mu\text{m}$, correspondant à une valeur moyenne du diamètre des tubules et des microbranches élargis par déminéralisation, car les microbranches ne sont pas modélisées explicitement. Le réseau fibreux, de porosité 55% s'étend sur une longueur d'un micron. Néanmoins, la part de porosité due aux tubules est plus faible que celle obtenue par porosimétrie : elle est de 25% dans notre présent modèle.

Les conditions aux limites sont les mêmes que celles présentées sur la figure 5.7 mais cette fois la pression p augmente avec le temps.

Les caractéristiques du fluide infiltrant sont ceux du mercure (sauf pour la viscosité, voir le tableau 5.7). La viscosité n'a, a priori, pas d'impact sur l'état final après application d'une pression car elle joue seulement sur la vitesse d'arrivée à cet état final.

Tableau 5.7 – Paramètres du fluide

| Paramètre | Valeur | Unité |
|------------|-------------------|-------|
| γ_m | 0,485 | N/m |
| θ_0 | $6\pi/8$ | rad |
| μ | $1 \cdot 10^{-3}$ | Pa.s |

5.3 Infiltration du réseau fibreux et des tubules

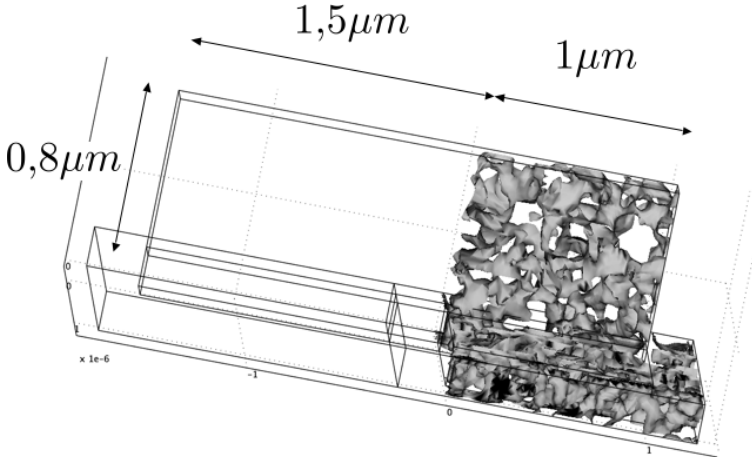


Figure 5.18 – Géométrie choisie pour la simulation d’un essai de porosimétrie

Résultats

La courbe du taux volumique infiltré (sans dimension) V_i/V_t (volume infiltré sur volume total) en fonction de la pression a été tracée et comparée à la courbe obtenue expérimentalement (figure 5.19) sachant qu'on a :

$$V_i/V_t = \frac{1}{V_t} \int_{\Omega} (\phi > 0,5)(H < 0,5) dV \quad (5.5)$$

V_t est le volume de la tranche de dentine, la zone où $\phi > 0,5$ correspond à la zone occupée par le mercure et la zone où $H < 0,5$ correspond aux zones accessibles par le fluide (en effet quand $H > 0,5$, on se situe dans les fibres).

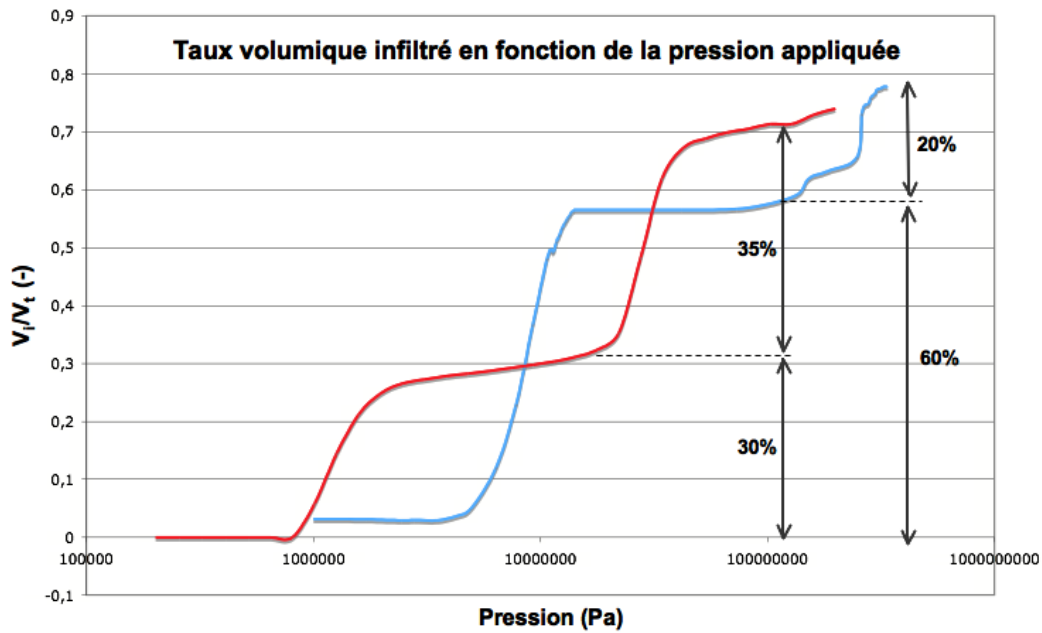


Figure 5.19 – Comparaison de la courbe expérimentale moyenne et de la courbe obtenue par simulation numérique. La courbe obtenue expérimentalement est en rouge et la courbe obtenue par simulation numérique est en bleu

5.3 Infiltration du réseau fibreux et des tubules

Les deux courbes présentent chacune deux points d'inflexion correspondant à deux tailles de pores différentes. La première taille de pores que nous avons estimée correspondre aux tubules et microbranches est autour de 1MPa sur la courbe expérimentale et autour de 7MPa pour la courbe obtenue par simulation. Le deuxième point d'inflexion obtenu pour une pression de 30MPa sur la courbe expérimentale et pour une pression nettement supérieure dans le cadre de la simulation (200MPa). Cela est sans doute dû au paramètre λ qu'il faut donc diminuer. En effet en diminuant λ , les forces maintenant la surface diminuent et donc la pression à laquelle les pores vont être infiltrés diminue aussi.

Les taux de porosité dus à chaque taille de pores diffèrent aussi. Le taux dû aux plus petits pores est de 50% expérimentalement et d'environ 20% en simulation ce qui est en accord avec la géométrie choisie.

En bref, l'allure de la courbe trouvée est satisfaisante (deux tailles de pores distinctes sont révélées et leur apport à la porosité totale est bien celui prévu) mais il y a un décalage vers les hautes pressions de la courbe de simulation par rapport à la courbe expérimentale. Nous pensons que pour mieux s'approcher de la courbe expérimentale, il est indispensable de mieux définir le paramètre λ qui sert à régulariser la combinaison des fonctions delta des fibres et de la level set, ceci constitue une perspective à court terme de ce travail.

5.4 Synthèse

Dans ce chapitre, qui cristallise tout ce qui a été réalisé durant cette thèse, le modèle d'infiltration d'un fluide par capillarité dans un réseau fibreux a d'abord été testé sur des réseaux de cinq fibres afin d'entrevoir l'influence de l'orientation des fibres mais aussi pour valider l'allure du ménisque et la bonne prise en compte de l'angle de contact notamment dans le cas d'un fluide non mouillant.

Ensuite un réseau plus proche de celui de la dentine déminéralisée est infiltré par un fluide mouillant et une première conclusion pratique est faite : il est inutile d'augmenter le temps d'application de la résine avant polymérisation. Il s'agira ensuite de tester différents produits et différentes orientations pour voir leur influence et optimiser dans le domaine du possible la réalité clinique.

Afin de valider le modèle géométrique, nous avons simulé à travers celui-ci un essai de porosimétrie. L'outil mis en place ici nécessite un calage mais il constituera, une fois calé, non seulement un bon outil de validation d'une modélisation géométrique mais aussi un outil pédagogique qui permet de comprendre l'essai de porosimétrie et ses limitations. En effet, il a bien été observé que les gros pores du réseau fibreux ne sont pas infiltrés en premier selon qu'ils sont à la limite d'un tubule où bien entourés de plus petits pores.

Chapitre 6

Perspectives

Ce chapitre est consacré aux perspectives qui s'ouvrent à la fin de cette thèse. Cette thèse était d'une manière générale un projet "pilote" car cette collaboration entre le laboratoire MSSMat et l'URBI était une première. Donc, beaucoup de pistes se sont ouvertes et des choix ont été faits. Dans cette partie, sont présentées les pistes qui nous semblent intéressantes à poursuivre.

Volet expérimental

Evaluation de l'effet du primaire par porosimétrie

Les essais de porosimétrie sur la dentine déminéralisée et lyophilisée ont permis d'obtenir des résultats quantitatifs en termes de porosité. Il paraît intéressant de voir l'influence du primaire sur le réseau fibreux de la dentine déminéralisée à travers des essais sur des échantillons de dentine déminéralisés, imprégnés de primaire et lyophilisés. En effet, le rôle du primaire est de maintenir le réseau fibreux tel un squelette et donc de prévenir son effondrement et il est donc intéressant de quantifier cet effet.

Nous avons réalisé des essais préliminaires sur des tranches de dentine (tranche d'épaisseur 1mm ou moins) totalement déminéralisée à l'EDTA, imprégnées de primaire (primaire de l'Optibond FL, bain de 24h) et lyophilisées immédiatement après sortie du bain. Les familles de tailles

de pores de la dentine déminéralisée et lyophilisée n'ont pas été retrouvées. Cela est sans doute dû au fait que le primaire a obstrué les pores malgré ses proportions d'eau et d'alcool.

Il serait donc intéressant de mettre au point un protocole expérimental permettant de faire des essais de porosimétrie quantifiant l'effet d'un primaire sur le réseau fibreux.

Etude de l'orientation des fibres de collagène de la dentine au synchrotron

L'orientation des fibres de collagène de la dentine n'est pas connue quantitativement (voir chapitre 1). Nous avons vu que l'orientation des fibres du réseau joue un rôle important dans le déroulement de l'infiltration. Du fait de l'échelle structurale considérée (diamètre des fibres de 50-100nm), nous avons envisagé, dans un premier temps d'utiliser nos observations au MEB pour définir l'orientation des fibres de collagène. Ainsi nous avons choisi une orientation aléatoire dans le volume considéré. Néanmoins, à ce niveau de résolution, le champ de vue est relativement limité (quelques dizaine de microns). Or, il est assez largement admis qu'il existe un degré d'hétérogénéité structurale important au travers de l'ensemble du volume dentinaire, de l'ordre du cm^3 . Par conséquence, il est nous est apparu nécessaire de compléter les études locales de MEB par des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Cette méthode permet notamment de caractériser l'orientation moyenne des nanocristaux d'hydroxyapatite et donc indirectement celle des microfibrilles de collagène. L'information obtenue est donc équivalente à l'information statistique obtenue par analyse des images MEB. L'avantage de cette technique réside essentiellement dans l'utilisation de microfaisceaux de rayons X pouvant être utilisés pour balayer l'échantillon et permettant donc de reconstruire des cartographies de l'ensemble de l'échantillon. Cette technique a déjà été utilisée pour caractériser la phase minérale et l'orientation du collagène dans la dentine ([KPMM01] et [TER⁺01]). Néanmoins, la taille du faisceau dans ces études était relativement large (200-300 μm) et nous pensons que comme il y a de grandes variations de propriétés mécaniques à travers le tissu dentinaire, des informations importantes concernant l'orientation fibrillaire pourraient avoir été perdues en faisant des moyennes sur de tels domaines. C'est pourquoi une étude avec un faisceau plus fin (sur la ligne ID18F de l'ESRF à Grenoble en collaboration avec Aurélien Gourrier) est envisagée.

Volet numérique

Un outil pédagogique

La simulation d'un essai de porosimétrie peut s'avérer un outil intéressant pédagogiquement. En effet, sur des exemples de géométrie simple, il est possible de mettre en avant certaines limitations de la méthode. Par exemple, il est possible d'imaginer créer un milieu où il existe une cavité centrale reliée à l'extérieur par des canalicules : la pression d'entrée correspondrait aux petits pores et le gros pore central ne serait pas détecté.

Application à d'autres milieux poreux

La mesure de la perméabilité ainsi que l'infiltration d'un milieu poreux par un fluide trouvent des applications dans beaucoup de domaines. L'idée d'utiliser des fibres non maillées mais prises en compte par leur viscosité pour estimer la perméabilité peut être utilisée sur d'autres réseaux fibreux (textiles, polymères) et aussi sur des réseaux granulaires (applications en mécanique des sols). La figure 6.1 représente par exemple les tubes de courant de l'écoulement autour de quatre sphères disposées aléatoirement dans un volume de contrôle. De plus, l'infiltration capillaire d'un milieu granulaire est un problème important en mécanique des sols mais il est le plus souvent abordé de manière homogénéisée. Notre modèle permettrait de prendre en compte une échelle plus petite.

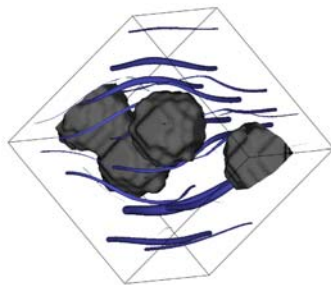


Figure 6.1 – Tubes de courants de rayon proportionnel à la vitesse dans un milieu granulaire

Une modélisation plus fine du tissu

Un modèle géométrique de la dentine déminéralisée a été proposé dans cette thèse. Cette modélisation s'est basée sur une étude bibliographique, une étude MEB et une étude au porosimètre à intrusion de mercure. Néanmoins certaines caractéristiques du milieu poreux pourraient venir enrichir le modèle. En effet, il serait intéressant de prendre en compte des données obtenues au synchrotron concernant l'orientation de fibres que nous avons considérée comme aléatoire en première approximation. De plus, il peut être envisagé de mesurer l'effet de la boue dentinaire et de l'effondrement en surface du réseau fibreux. Enfin, il serait intéressant de rajouter des canaux auxiliaires traversant le réseau fibreux pour voir leur effet sur l'infiltration.

Une modélisation plus fine des fluides présents lors de l'infiltration de la dentine déminéralisée

Jusqu'ici nous avons considéré une interface mobile liquide-air à travers le réseau poreux. La réalité clinique est plus complexe : présence d'air partiellement saturé en eau dans le réseau à infiltrer et résine constituée de plusieurs composants dont on a observé la séparation de phase (voir la partie consacrée aux dégradations du chapitre 1). Il serait donc intéressant de considérer ces différents fluides dans la modélisation.

De plus, il serait intéressant de considérer la pression pulpaire que subissent ces fluides (qui s'oppose à l'infiltration).

Vers une approche homogénéisée

Une confrontation à une vision homogénéisée serait aussi intéressante dans le cas du tissu dentinaire. Cette étude nécessite des données que nous avons obtenues expérimentalement : courbe de saturation par porosimétrie et perméabilité par simulation numérique. Dans cette partie, nous présentons comment la courbe de saturation, très utilisée dans les milieux poreux non saturés, est obtenue. Il reste à résoudre l'équation de Richards ([Ric31]) pour simuler le front d'infiltration en fonction du temps.

Des courbes de porosimétrie au mercure, il est possible de déduire les paramètres de Van Genuchten de la courbe de saturation ([VG80]) du réseau fibreux. En effet, la courbe de porosimétrie due uniquement au réseau fibreux peut être déduite (voir [Bac05]). De la courbe complète, il est gardé la partie due aux espaces interfibrillaires (figure 6.2). Les paramètres de Van Genuchten correspondants à la figure 6.2 sont les suivants :

$$n = 3,9$$

$$\alpha = 0,089$$

Ils permettent d'avoir une erreur d'environ 5% et la courbe de saturation (le fluide choisi est l'eau) est présentée figure 6.3. Pour passer du mercure à un autre fluide, il suffit d'écrire :

$$\frac{p_{Hg}}{p_{eau}} = \frac{\gamma_{Hg} \cos\theta_{Hg}}{\gamma_{eau} \cos\theta_{eau}}$$

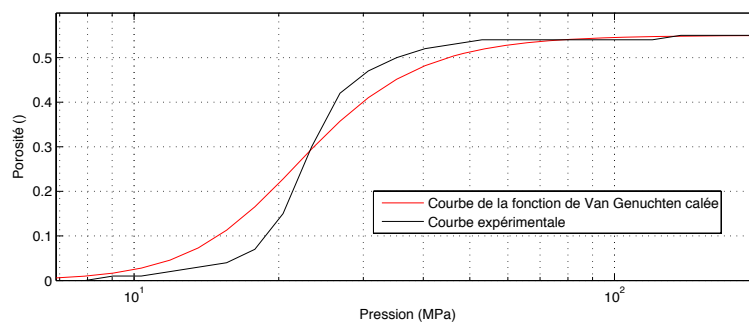


Figure 6.2 – Courbe d'intrusion au porosimètre et courbe de la fonction de Van Genuchten

Simulation d'essais mécaniques

Il est possible d'envisager de simuler des tests mécaniques sur le réseau de fibres de collagène infiltré de résine. En effet, en utilisant les différentes zones décrites par les fonctions ϕ et H , on peut créer un modèle mécanique avec des caractéristiques différentes pour la zone occupée par les fibres, la zone occupée par la résine et la zone occupée par d'éventuels vides (air ou eau). Il s'agirait ensuite de tester mécaniquement ce composite.

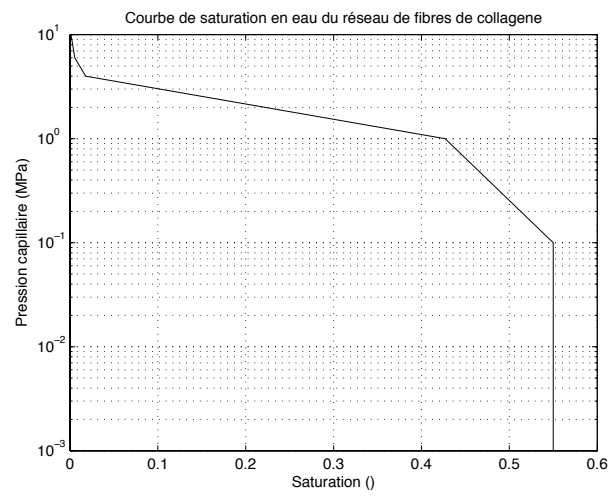


Figure 6.3 – Courbe de saturation (fonction de Van Genuchten)

Chapitre 7

Conclusion

Dans cette thèse, le problème de l'infiltration de bio-adhésifs résineux dans la dentine a été abordé par le biais de deux études, expérimentale et numérique. L'originalité de ces travaux réside dans le fait que l'échelle à laquelle nous nous sommes placés est nanoscopique. En effet, c'est l'infiltration d'un réseau de fibres de collagène de diamètre de l'ordre de 80nm qui pilote l'adhésion des composites résineux à la dentine.

Dans un premier chapitre, nous avons donc mis en avant une problématique majeure en dentisterie restauratrice : la durabilité des résines composites à la dentine n'est pas satisfaisante. Or, celle-ci met en jeu l'infiltration d'un réseau de fibres de collagène dont nous avons rappelé les caractéristiques. Une étude MEB a été menée pour confirmer et compléter la connaissance actuelle du milieu poreux. Cependant un paramètre manque dans la perspective d'une modélisation géométrique du réseau : la porosité n'est pas connue. Le chapitre suivant est consacré à sa détermination.

Le deuxième chapitre est dédié à l'étude complémentaire du substrat par porosimétrie à intrusion de mercure. La porosité volumique de la dentine déminéralisée est estimée à 55%. Deux tailles de pores sont révélées : la première correspond aux tubules et canalicules (autour de $1\mu\text{m}$) et la seconde aux espaces interfibrillaires (autour de 50nm) jamais encore caractérisés de manière volumique. Ces résultats sont en accord avec les études déjà menées et les complètent en vue

de la modélisation du substrat (dentine déminéralisée). Bien sûr, il faut être conscient que ces résultats sont obtenus sur un tissu séché (dans la réalité clinique, le tissu est hydraté). Les tailles de pores sont assimilés à des cylindres et la part des petits pores est surestimée. Néanmoins, cette estimation n'avait jamais été réalisée et donne des indications importantes sur le substrat dentinaire. Cette étude permet aussi une investigation méthodologique. La lyophilisation, technique de séchage peu utilisée en odontologie, est évaluée et comparée à la technique de séchage utilisant l'HMDS. La lyophilisation semble être une technique de séchage fiable et convient parfaitement aux essais de porosimétrie.

Dans le troisième chapitre, le modèle géométrique du réseau est mis en place et le phénomène moteur d'infiltration dans un tel réseau est mis en avant. La modélisation géométrique du réseau fibreux est faite de manière implicite : les fibres sont considérées comme des zones à viscosité élevée. Cette modélisation est validée par comparaison des écoulements entre une fibre modélisée implicitement et une autre modélisée plus classiquement. L'orientation des fibres n'étant pas connue quantitativement, il a été choisi de construire trois types de réseau, le plus proche de la réalité (à la vue des images MEB) étant le réseau où les fibres sont disposées aléatoirement. Sa perméabilité a été estimée et validée par comparaison avec différentes études de réseaux fibreux ou non. La porosité du réseau ainsi modélisé est constituée d'espaces nanoscopiques dans lesquels l'écoulement se fait par capillarité. Le deuxième volet de ce chapitre, est consacré aux phénomènes capillaires. Deux études sont menées parallèlement. L'une, à l'échelle du visible, nous permet de pressentir l'importance de la capillarité dans un réseau fibreux. L'autre, à l'échelle nanoscopique, consiste à résoudre l'équation de Laplace généralisée dans le cadre de fibres cylindriques verticales. Ces deux études préliminaires nous permettent d'appréhender le phénomène mais souffrent de limitations non négligeables : échelle ou géométrie non respectée et étude à l'équilibre.

Les chapitres suivants combleront ces lacunes et l'avancée du front est abordée de manière dynamique. Dans le quatrième chapitre, les équations d'avancée du front sont mises en place. Les équations de Navier Stokes sont couplées avec une méthode level set : l'interface correspondant au front d'infiltration n'est pas maillé (tout comme les fibres) mais correspond à une isovaleur d'une fonction ϕ . Une attention particulière est portée aux conditions aux limites au niveau de la

ligne triple et par le biais d'un terme ajouté à la formulation variationnelle, l'angle de contact est fixé. Ici, la principale difficulté est la prise ne compte des fibres qui ont été définies de manière implicite dans le chapitre 3. Cette fois, les fibres sont uniquement le lieu de l'application de la condition aux limites fixant l'angle de contact et ne sont plus des zones de viscosité élevée car cela bloquerait le front.

Dans le dernier chapitre, le problème mis en place au chapitre précédent est résolu pour différentes géométries de réseaux fibreux. Tout d'abord, l'influence de certains paramètres sur des réseaux simples est sondée puis l'infiltration du modèle géométrique complet (réseau fibreux et tubules) est réalisée. Une conclusion cruciale pour les praticiens est mis en avant : augmenter le temps d'infiltration de la résine n'améliore pas l'infiltration. La simulation d'un essai de porosimétrie permet de distinguer deux tailles de pores distinctes et nécessite un ajustement car un décalage en pression par rapport à la courbe expérimentale est observée. Après ajustement, l'outil construit pourra permettre la validation de diverses géométries et une approche pédagogique de l'essai de porosimétrie.

Cette thèse m'a permis d'appréhender la caractérisation des milieux poreux et sa complexité (milieu déformable, hydraté et nanoscopique dans le cas de la dentine déminéralisée) et la modélisation de l'avancée d'un front tiré par capillarité. Beaucoup de perspectives s'offrent à nous à la fin de cette thèse que ce soit expérimentalement et numériquement. Principalement, dans le but d'avoir un modèle plus précis, une étude au synchrotron est envisagée pour déterminer les orientations des fibres de collagène en fonction de la localisation ainsi qu'une modélisation plus fine (évaluation de l'effet de l'effondrement du réseau en surface et prise en compte des orientations des fibres par exemple).

Annexe A

Volet expérimental

A.1 Préparation des échantillons

Dans ce qui suit, sont présentées les différentes étapes de préparation des échantillons utilisées dans cette thèse.

Déminéralisation à l'EDTA

Les échantillons sont plongés dans un bain d'EDTA (acide éthylène diamine tetra acétique) à 0,5M (mol/L) au pH 7 et à 4 ° C pendant 3 semaines. La complète déminéralisation est vérifiée par analyse spectrométrique aux rayons X (l'absence de pic pour Ca et P indique la complète déminéralisation). Le séchage est ensuite réalisé soit par lyophilisation soit en utilisant l'HMDS.

Lyophilisation

La lyophilisation consiste à faire subir à l'échantillon un chemin de température et de pression tel que l'eau contenue dans celui-ci passe directement de l'état solide à l'état gazeux et les gaz sont évacués. Les échantillons sont plongés dans de l'azote liquide pendant 30 minutes et ensuite transférés sur des plateaux dans l'enceinte du lyophilisateur Alpha-Christ 2-4 L.S.C (Bioblock

Scientific, Illkirch, France) ou le vide est fait. La température du condenseur est alors maintenue à -43°C et la pression à 10^{-5}bar pendant 24 heures. Ensuite, les échantillons sont chauffés par le biais des plateaux pour atteindre la température de 10°C . Puis, la température est augmentée progressivement jusqu'à 60°C sur une durée de 3 heures, les gaz sont piégés par le condenseur placé entre les échantillons et la pompe à vide.

Séchage à l'HMDS

Ce que nous appelons séchage à l'HMDS (hexaméthylidisilazane) comprend plusieurs étapes :

- Fixation
- Déshydratation
- Séchage à l'HMDS

La fixation consiste à tremper les échantillons dans une solution de Glutaraldéhyde 2,5% - Cacodylate de Na à 0,1M (pH=7,4) pendant 12h à 4°C . Ensuite les échantillons sont rincés dans un fixateur à 0,2M de Cacodylate de Na (pH=7,4) : 1,6 g de cacodylate dans 50 mL d'eau distillée (3 bains de 20 minutes en lavant aux US entre chaque bain, rinçage à l'eau distillée 1 minute).

La déshydratation consiste à déshydrater progressivement les dents dans des solutions d'éthanol de concentration croissante. Quatre bains de 20 minutes en rinçant aux US entre chaque bain sont réalisés éthanol à 25%, éthanol à 50%, éthanol à 75% et éthanol à 95%. Suivent deux bains de 10 minutes dans l'alcool absolu (100%) pendant 12h. Enfin (séchage HMDS), les échantillons sont baignés pendant 10 minutes dans une solution d'HMDS. Les échantillons sont ensuite disposés dans une boîte pétri sur un papier absorbant.

A.2 Porosimétrie : calcul de la porosité

Dans cette partie nous expliquons le calcul de la porosité d'un échantillon pendant un essai de porosimétrie à intrusion de mercure. Le porte-échantillon est un pénétrromètre comprenant deux parties : un fin capillaire de volume V_p et une ampoule porte-échantillon de volume V_a . L'essai de porosimétrie nous donne accès au volume de mercure pénétré dans l'échantillon à chaque pression p_{Hg} . Celui-ci est mesuré grâce à un capteur capacitif placé au niveau capillaire : quand le mercure entre dans l'échantillon, les propriétés électriques du capillaire varient et sont ensuite reliées au changement de volume de mercure dans le capillaire. V_{ibp} est le volume de mercure pénétré dans l'échantillon après les basses pressions et est donc déterminé ainsi que V_i , le volume total de mercure qui a pénétré dans l'échantillon lors de l'essai (entre autres).

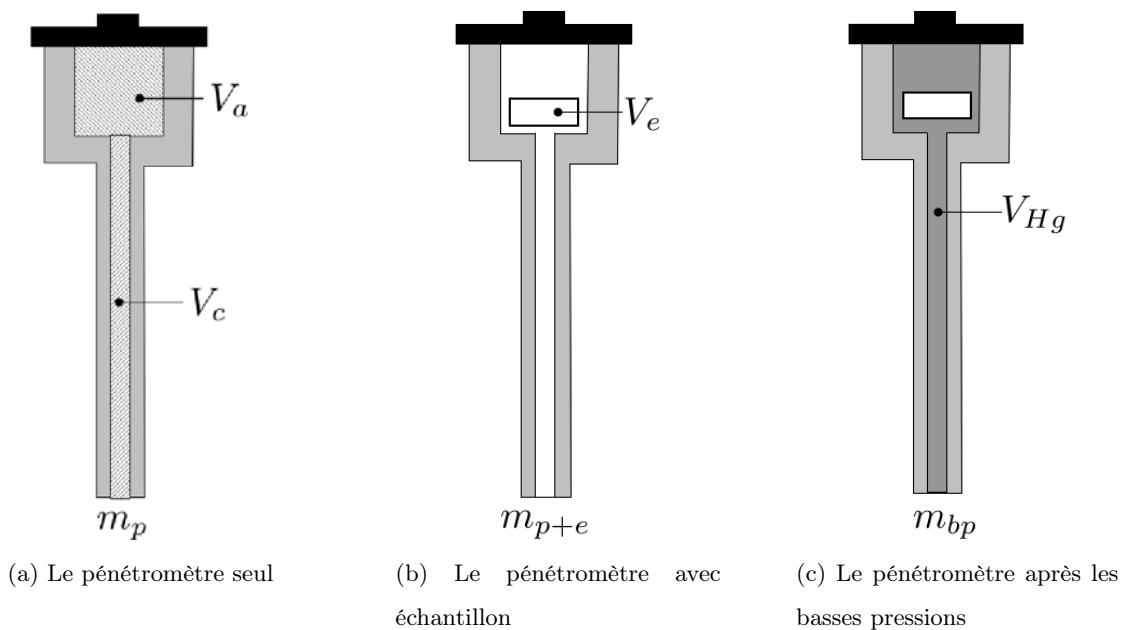


Figure A.1 – Définitions utiles

Il est possible de déduire la porosité n due aux pores de diamètre supérieur à 1nm (correspondant à des pressions inférieures à 200MPa) en utilisant le porosimètre comme un pycnomètre. Le pénétrromètre seul puis avec échantillon est pesé (masses m_p et m_{p+e}) donc le poids m_e

de l'échantillon est connu. Puis l'ensemble pénétromètre-mercure-échantillon est pesé après les basses pressions (le volume de mercure pénétré dans les pores de l'échantillon est noté V_{ibp}), sa masse est noté m_{bp} .

La porosité déterminée par porosimétrie est bien sûr la porosité ouverte car accessible. Elle est donnée par :

$$n = V_i/V_e$$

Avec V_i , le volume total de mercure qui a pénétré dans l'échantillon et V_e le volume apparent de l'échantillon.

Il s'agit donc de déterminer V_e car V_i est connu. Le volume de l'échantillon est donné par :

$$V_e = V_c + V_a - V_{Hg}$$

Avec V_{Hg} le volume de mercure (hors échantillon) dans le pénétromètre après les basses pressions (voir figure A.1). V_{Hg} est donné par (ρ_{Hg} est la masse volumique du mercure) :

$$V_{Hg} = \frac{m_{bp} - m_e - \rho_{Hg}V_{ibp}}{\rho_{Hg}}$$

Avec V_{ibp} le volume de mercure entré dans l'échantillon lors des basses pressions (connu).

D'où,

$$n = \frac{V_i}{V_c + V_a - (m_{bp} - m_e - \rho_{Hg}V_{ibp})}$$

A.3 Observation des échantillons (matériel)

A.3 Observation des échantillons (matériel)

MEB

Le MEB (Microscope Electronique à balayage) à effet de champ FEG LEO 1530 (LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Oberkochen, Allemagne) utilisé à faible voltage (1,5 kV).

Métallisation

Les échantillons ont été métallisés avec le métalliseur Bio Rad SC 500 (Microscience division, EleScience).

A.4 Viscosité de différentes résines dentaires

Matériel

Le rhéomètre utilisé est le rhéomètre Haake RS100 (géométrie cône-plan). Les résines testées sont celles de l'OptiBond FL, de 3MESPE, Battle, GBond, Unifil et HybridBond.

Résultats

Les résultats en termes de viscosité sont présentés dans la tableau A.1.

Tableau A.1 – Viscosité de différentes résines du commerce

| Produit | Viscosité (Pa.s) |
|----------------|------------------|
| OptiBond FL | 1,43 |
| 3MESPE | 0,475 |
| Battle | 0,0357 |
| GBond | 0,0168 |
| Unifil | 0,00331 |
| HybridBond | 0,00232 |

A.5 Préparation des échantillons pour observation de la couche hybride

La résine utilisée est l'OptibondFL et le composite est le composite fluide Tetric flow. La résine composite a été appliquée selon sa notice sur une tranche de dentine polie au papier 800. La tranche a ensuite été coupée en deux parties desquelles les sections sont observées après un polissage miroir (à l'aide de suspension de $1\mu\text{ m}$). Les échantillons du groupe P ont été laissés tels quels alors que les échantillons du groupe B ont subi un bombardement d'ions argon. Les conditions de bombardement : 1,5 keV pendant 10 min incliné à 50° (intensité : $12\mu\text{A}$) puis 2 keV pendant 3 min avec l'échantillon oscillant entre 0 et 60° (intensité $48\mu\text{A}$).

Annexe B

Volet numérique

Conventions

La convention de sommation sur les indices répétés, une fois en position supérieure, une fois en position inférieure, est utilisée. L'ensemble de variation de ces indices est 1,2,3 pour les indices latins et 1,2 pour les indices grecs.

(a,b) désigne le produit scalaire de deux vecteurs a et b .

Produit tensoriel

Le produit tensoriel entre deux vecteurs a et b tels que $a = a_i e_i$ et $b = b_i e_i$ est défini comme suit en coordonnées cartésiennes :

$$(a \otimes b)_{i,j} = a_i b_j \tag{B.1}$$

Opérateurs

∇ est l'opérateur utilisé pour désigner le gradient d'un scalaire. Le gradient d'un scalaire α s'exprime de la manière suivante :

$$\nabla\alpha = \frac{\partial\alpha}{\partial x_i} e_i \quad (\text{B.2})$$

div représente l'opérateur utilisé pour désigner la divergence d'un vecteur. La divergence d'un tenseur a s'exprime de la manière suivante :

$$diva = \left(\frac{\partial a}{\partial x_i}, e_i \right) \quad (\text{B.3})$$

D est l'opérateur utilisé pour désigner le gradient d'un vecteur. Le gradient d'un vecteur a s'exprime de la manière suivante :

$$Da = \frac{\partial a}{\partial x_i} \otimes e_i \quad (\text{B.4})$$

Div représente l'opérateur utilisé pour désigner la divergence d'un tenseur. La divergence d'un tenseur A s'exprime de la manière suivante :

$$DivA = \frac{\partial A}{\partial x_i} (e_i) \quad (\text{B.5})$$

Bases covariante et contravariante associées à la surface S

A la surface S (voir figure B.1), on associe la base covariante (a_α, n) et la base contravariante (a^α, n) :

$$a_\alpha = \frac{\partial x_S}{\partial \zeta_\alpha} \quad (\text{B.6})$$

$$n = \frac{a_1 \wedge a_2}{\|a_1 \wedge a_2\|} \quad (\text{B.7})$$

$$a^\alpha = \nabla \zeta_\alpha \quad (\text{B.8})$$

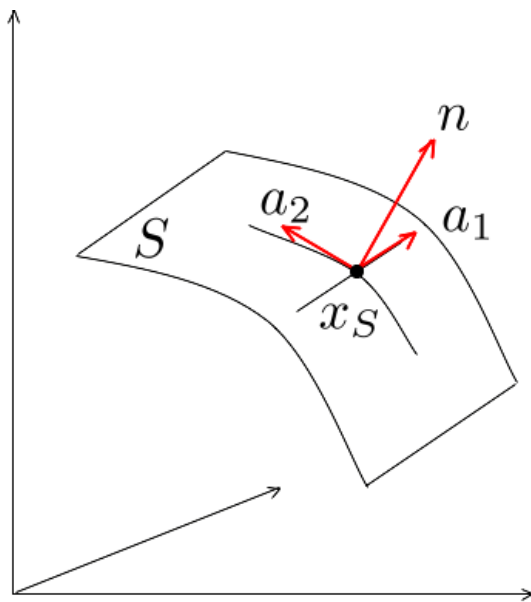


Figure B.1 – La base covariante

Table des figures

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Interaction des facteurs étiologiques dans la cavité buccale (d'après Mount et Humes [MMHT02]) | 3 |
| 1.2 | Lésion carieuse | 4 |
| 1.3 | Cliché radiographique avant et après une restauration à base d'amalgame. Le sacrifice tissulaire nécessaire à l'obturation à l'amalgame est considérable | 7 |
| 1.4 | Restaurations de deux molaires mandibulaires à l'amalgame (a) et au composite (b) | 9 |
| 1.5 | Schéma illustrant le contexte et l'intérêt d'étudier les résine composites | 9 |
| 1.6 | Micrographies optiques d'une section longitudinale médiane d'une prémolaire maxillaire avec ces différentes entités structurales | 10 |
| 1.7 | Structure dentinaire : du macroscopique au nanoscopique | 11 |
| 1.8 | Image électronique de canaux auxiliaires aux tubules | 13 |
| 1.9 | Schéma illustrant le contenu des tubules ([Gar03]) | 14 |
| 1.10 | Image électronique de prolongements odontoblastiques ([MSL00]) | 14 |
| 1.11 | Image électronique d'un odontoblaste (O) et de son prolongement (P) ([MSL00]) | 15 |
| 1.12 | Schéma illustrant les odontoblastes et leurs prolongements dans la dentine pendant la formation de celle-ci | 15 |
| 1.13 | Image MEB de dentine coronaire fracturée ([PCSH93]). DI=dentine intertubulaire. DP=dentine péritubulaire | 16 |
| 1.14 | Des molécules de tropocollagène aux fibrilles (d'après [Pot09]) | 18 |

| | |
|---|----|
| 1.15 Schéma de la structure et de la minéralisation d'une fibre de collagène formée de molécules de tropocollagène entre lesquelles sont encapsulés des cristaux d'hydroxyapatite (d'après [LS02]) | 18 |
| 1.16 Image électronique du réseau fibreux de la dentine totalement déminéralisée séchée à l'HMDS. Flèches rouges : fusion des fibres de collagène. Doubles flèches blanches : distances interfibrillaires | 19 |
| 1.17 Images électroniques du réseau fibreux des parois tubulaires | 20 |
| 1.18 Image électronique d'une zone de dentine interglobulaire | 21 |
| 1.19 Image AFM de fibres de collagène obtenue en mode tapping dans une cellule liquide ([HBM ⁺ 02]). Périodicité caractéristique de 67nm | 22 |
| 1.20 Image MET de dentine déminéralisée puis infiltrée de résine (d'après [VDGN ⁺ 93]) | 23 |
| 1.21 Image électronique des deux porosités de la dentine déminéralisée | 26 |
| 1.22 Couche hybride (H) et bride résineuse (B) | 26 |
| 1.23 Classification des systèmes adhésifs : les M&R3 et 2, les SAM2 et 1 ([DMVLP ⁺ 05]) | 27 |
| 1.24 Illustration schématique de la formation de la couche hybride dans le cas d'un système M&R (d'après [IHHS93]) | 28 |
| 1.25 Image électronique de défaut de la couche hybride. R=résine ; B=bride résineuse ; H=couche hybride | 33 |
| 1.26 Image électronique de dentine déminéralisée en surface à l'acide phosphorique H ₃ PO ₄ (à 37%). Élargissement des tubules. Profondeur variable de la zone déminéralisée | 35 |
| 1.27 Image électronique de dentine déminéralisée en surface à l'acide phosphorique H ₃ PO ₄ (à 37%). Élargissement des tubules et des canaux auxiliaires | 35 |
| 1.28 Image électronique de dentine déminéralisée en surface à l'acide phosphorique H ₃ PO ₄ (à 37%). Présence de prolongements odontoblastiques | 36 |
| 1.29 Image électronique de dentine déminéralisée en surface à l'acide phosphorique H ₃ PO ₄ (à 37%). Réseau fibreux effondré en surface (astérisque) | 37 |
| 1.30 Image électronique montrant l'hétérogénéité de densité tubulaire | 37 |

Table des figures

| | | |
|------|---|----|
| 1.31 | Comparaison des réseaux fibreux obtenus par déminéralisation en surface (à l'acide phosphorique, (a)) ou totale (à l'EDTA, (b)) : il n'y a pas de différence notable | 38 |
| 1.32 | Dentine déminéralisée en surface : image MEB et modèle possible | 39 |
| 1.33 | La dentine déminéralisée et infiltrée (A, B et C : [TPK ⁺ 07], D : [YVMS ⁺ 05]). A : image MEB. B : image MET (H : couche hybride, BR : bride résineuse, D : dentine sous-jacente minéralisée, A : résine). C : image MET de la couche hybride. D a et b : images AFM | 42 |
| 1.34 | Image électronique de la dentine déminéralisée avant et après infiltration. T : tubules ; F : réseau de fibres de collagène ; B : bride résineuse ; H : couche hybride ; R : résine | 43 |
| 1.35 | Image électronique de couche hybride et brides résineuses (groupe P) | 44 |
| 1.36 | Aspect de la couche hybride qui révèle bien l'entrelacement des fibres protéiques imprégnés de résine (groupe P) | 45 |
| 1.37 | Couche hybride (H) et brides résineuses (B) (groupe B). D : dentine minéralisée sous-jacente. Les flèches noires indiquent des charges infiltrées dans les brides résineuses | 45 |
| 1.38 | Image électronique de l'infiltration des canaux auxiliaires | 46 |
| 2.1 | Chemin suivi au cours de la lyophilisation : l'eau est sublimée | 54 |
| 2.2 | Image MEB de la jonction amélo-dentinaire (d'après [LDE93]) après séchage par lyophilisation | 54 |
| 2.3 | Pénétrromètre ou porte-échantillon | 59 |
| 2.4 | Porosité cumulée et incrémentale en fonction du diamètre de pores du groupe IL | 61 |
| 2.5 | Porosité cumulée et incrémentale en fonction du diamètre de pores du groupe LYO | 62 |
| 2.6 | Porosité cumulée et incrémentale en fonction du diamètre de pores du groupe HMDS | 64 |
| 2.7 | Histogramme comparatif de la porosité incrémentale des différents groupes | 65 |
| 2.8 | Les tailles des pores de la dentine déminéralisée (groupe HMDS) | 66 |
| 2.9 | Reste de prolongement odontoplastique occupant le tubule (groupe HMDS) | 67 |

| | |
|---|----|
| 2.10 Définition des volumes ($V_{dd} = V_t + V_{rf}$) | 68 |
| 2.11 Porosité cumulée en fonction du diamètre de pores | 69 |
| 2.12 Comparaison des micromorphologies superficielles des échantillons déminéralisés selon la technique de séchage | 70 |
| 2.13 Comparaison des réseaux fibreux suivant la technique de séchage | 71 |
| 2.14 Comparaison des parois tubulaires, allure globale. Le trait correspond à $1\mu\text{m}$ | 72 |
| 2.15 Paroi de tubule, structure des fibres de collagène (groupe LYO) | 73 |
| 2.16 Image MEB de la paroi tubulaire, restes de lamina limitans ? | 74 |
| 2.17 Illustration de l'hypothèse de Goracci <i>et al.</i> sur le contenu tubulaire | 75 |
| 2.18 Image MEB groupe LYO : Fusion des fibres sur la paroi tubulaire ou lamina limitans ? | 75 |
| 3.1 Comparaison du réseau RAND et du réseau observé au MEB | 82 |
| 3.2 Définition de X et a , centre et vecteur directeur de chaque cylindre (exemple de 5 fibres RAND) | 83 |
| 3.3 Les trois types de réseau fibreux envisagés. 50 cylindres implicites dans un cube d'un micron de côté | 83 |
| 3.4 La fonction caractéristique H du cylindre de rayon R dans un volume de contrôle cubique de côté a . Le cylindre est représenté par son isovaleur 0,5 | 85 |
| 3.5 Conditions de glissement aux extrémités de la fibre | 86 |
| 3.6 Les conditions aux limites choisies | 86 |
| 3.7 Comparaison des écoulements autour d'un cylindre implicite ou explicite | 87 |
| 3.8 Comparaison de la zone à vitesse négligeable avec la zone occupée par le cylindre implicite | 89 |
| 3.9 Comparaison de l'isovaleur de la vitesse 10^{-9}m/s autour d'un cylindre implicite ou explicite | 90 |

Table des figures

| | | |
|------|--|-----|
| 3.10 | Écoulement autour de deux fibres implicites perpendiculaires avec des conditions aux limites mixtes : glissement sur deux faces parallèles et non glissement sur les deux autres | 91 |
| 3.11 | Lignes de courant dans l'étude de Stylianopoulos <i>et al.</i> et dans notre étude | 95 |
| 3.12 | Conditions aux limites pour la détermination de la perméabilité de Darcy | 97 |
| 3.13 | Montée capillaire entre deux fibres. Les doubles flèches indiquent la hauteur de la montée capillaire dans chacun des deux cas | 100 |
| 3.14 | Type de réseau 1 | 101 |
| 3.15 | Type de réseau 2 | 102 |
| 3.16 | Mise en évidence de la tension de surface à l'interface liquide/gaz | 103 |
| 3.17 | Illustration de la mouillabilité (angle de contact θ) | 104 |
| 3.18 | Montées capillaires dans des capillaires de diamètres différents | 105 |
| 3.19 | Vecteurs normal et tangent à la surface | 109 |
| 3.20 | Définitions des fluides, de la normale sortante au fluide 2, de la membrane capillaire S et de l'angle de contact θ | 111 |
| 3.21 | Définitions des vecteurs et surfaces | 113 |
| 3.22 | Geométrie à deux cylindres pour la résolution de l'équation de Laplace généralisée | 115 |
| 3.23 | Simulation de la montée capillaire entre deux fibres | 116 |
| 3.24 | Comparaison des ménisques simulé et expérimental | 117 |
| 3.25 | Geométrie pour la résolution de l'équation de Laplace généralisée | 118 |
| 3.26 | Influence de la distance interfibrillaire | 118 |
| 3.27 | Influence de l'angle de contact | 119 |
| 4.1 | Illustration de l'imbibition modélisée à l'aide de la méthode level set ([PB06]) . . | 126 |
| 4.2 | Geométrie : un demi tube capillaire et son réservoir | 132 |
| 4.3 | Montée ou descente capillaire dans un tube | 133 |
| 4.4 | Représentation des efforts appliqués à la membrane capillaire | 134 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.5 | Représentation 3D (obtenue en utilisant l'axisymétrie) du front dans le tube capillaire occupé par une fibre | 136 |
| 4.6 | Représentation 3D (obtenue en utilisant l'axisymétrie) du front dans le tube capillaire aux parois implicites occupé par une fibre | 137 |
| 4.7 | Effet de la viscosité de la fibre sur l'avancée du front | 139 |
| 5.1 | Conditions aux limites utilisées pour déterminer l'avancée du front | 143 |
| 5.2 | Comparaison des espaces interfibrillaires et de la taille d'une particule de BISGMA (selon [PCSH93]) | 144 |
| 5.3 | Conditions aux limites. $\theta_1 = \pi/2$. $p_0 = \rho gz$ | 145 |
| 5.4 | Ménisque des fluides autour d'une fibre VERT | 146 |
| 5.5 | Définition de θ_1 et θ_2 | 147 |
| 5.6 | Disposition des cinq fibres verticales et définition de d | 148 |
| 5.7 | Conditions aux limites. $\theta_1 = \theta_0$. $p_0 = \rho gz$ | 149 |
| 5.8 | Influence de la distance interfibrillaire d | 150 |
| 5.9 | Allure des fronts d'infiltration dans les 3 types de réseau | 152 |
| 5.10 | Infiltration dans deux réseaux VERT : influence de l'écartement des fibres et du temps | 152 |
| 5.11 | L'avancée du front dans le réseau VERT. Le temps augmente de gauche à droite | 153 |
| 5.12 | L'avancée du front dans le réseau RAND. Le temps augmente de gauche à droite | 154 |
| 5.13 | Modélisation de la zone comprenant le réseau fibreux et un demi-tubule : de l'imagerie au modèle | 156 |
| 5.14 | Infiltration d'une tranche de dentine déminéralisée | 159 |
| 5.15 | Infiltration d'une tranche de dentine déminéralisée par du mercure | 161 |
| 5.16 | Efforts sur la ligne triple | 162 |
| 5.17 | Infiltration des gros pores selon leur localisation | 163 |
| 5.18 | Géométrie choisie pour la simulation d'un essai de porosimétrie | 165 |

Table des figures

| | | |
|------|---|-----|
| 5.19 | Comparaison de la courbe expérimentale moyenne et de la courbe obtenue par simulation numérique. La courbe obtenue expérimentalement est en rouge et la courbe obtenue par simulation numérique est en bleu | 166 |
| 6.1 | Tubes de courants de rayon proportionnel à la vitesse dans un milieu granulaire . | 171 |
| 6.2 | Courbe d'intrusion au porosimètre et courbe de la fonction de Van Genuchten . . | 173 |
| 6.3 | Courbe de saturation (fonction de Van Genuchten) | 174 |
| A.1 | Définitions utiles | 181 |
| B.1 | La base covariante | 189 |

Bibliographie

- [AP98] E. ASMUSSEN et A. PEUTZFELDT : Surface energy characteristics of adhesive monomers. *Dental Materials*, 14(1):21–28, 1998.
- [Bac05] A. BACKELANDT : *Etude des mécanismes d'adhésion à l'interface résine / ciment en vue de la réparation des ouvrages de génie civil*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2005.
- [BBH⁺04] M. BALOOCH, G. BALOOCH, S. HABELITZ, S. J. MARSHALL et G. W. MARSHALL : Intrafibrillar demineralization study of single human dentin collagen fibrils by afm. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 823:99–115, 2004.
- [BBJK93] D.F. BRAY, J. BAGU, Bagu J. et P. KOEGLER : Comparison of hexamethyldisilazane (hmds), peldri ii, and critical-point drying methods for scanning electron microscopy of biological specimens. *Microscopy Research and Technique*, 26:489–495, 1993.
- [BCMW99] F. J. BURKE, S.W. CHEUNG, I.A. MJÖR et N.H. WILSON : Restoration longevity and analysis of reasons for the placement and replacement of restorations provided by vocational dental practitioners and their trainers in the united kingdom. *Quintessence International*, 30:234–242, 1999.
- [BG72] M. BRÄNNSTRÖM et R. GARBEROGLIO : The dentinal tubules and the odontoblast processes a scanning electron microscopic study. *Acta Odontologica Scandinavica*, 30(3):291–311, 1972.

- [Bic00] J. BICO : *Mécanismes d'imprégnation : surfaces texturées, Bigouttes, Poreux*. Thèse, Université Paris VI, France, 2000.
- [BKT95] K. BOKI, N. KAWASAKI et T. TAMURA : Change in the porous structure of collagen fibers prepared in acidic ph solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 173(1):249–250, 1995.
- [BKZ92] J. U. BRACKBILL, D. B. KOTHE et C. ZEMACH : A continuum method for modeling surface tension. *Journal of Computational Physics*, 100(2):335–354, 1992.
- [BMR⁺] L. BRESCHI, A. MAZZONI, A. RUGGERI, M. CADENARO, R. DI LENARDA et E. DE STEFANO DORIGO : Dental adhesion review : Aging and stability of the bonded interface. *Dental Materials*.
- [BR04] C. BADET et B. RICHARD : Etude clinique de la carie. dental caries. *EMC - Dentisterie*, 1(1):40–48, 2004.
- [Bus] J. W. M. BUSH : Surface tension module. lecture 1 : The definition and scaling of surface tension. Department of Mathematics, MIT.
- [CIB70] C. T. COFFEY, M. J. INGRAM et A. M. BJORNDAL : Analysis of human dentinal fluid. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology*, 30(6):835–837, 1970.
- [CPMHDD⁺99] B. L. CHADWICK, P. M. H. P M H DUMMER, F. D. DUNSTAN, A. S. M. GILMOUR, R. J. JONES, C. J. PHILLIPS, J. REES, S. RICHMOND, J. STEVENS et E. T. TREASURE : What type of filling ? best practice in dental restorations. *British Medical Journal*, 8:202–207, 1999.
- [CYBP96] R.M. CARVALHO, M. YOSHIYAMA, P.D. BREWER et D.H. PASHLEY : Dimensional changes of demineralized human dentine during preparation for scanning electron microscopy. *Archives of Oral Biology*, 41:379–386, 1996.
- [CYHP95] R. M. CARVALHO, M. YOSHIYAMA, J. A. HORNER et D. H. PASHLEY : Bonding mechanism of variglas to dentin. *American Journal of Dentistry*, 8:253–258, 1995.

Bibliographie

- [Deg05a] M. DEGRANGE : Les systèmes adhésifs amélo-dentinaires. *Réalités Cliniques*, 16:327–348, 2005.
- [Deg05b] M. DEGRANGE : Systèmes adhésifs auto-mordançants. une mode ou la voie du futur ? *Journal dentaire du Québec*, 42:63–73, 2005.
- [DGBWQ02] P.G. DE GENNES, F. BROCHARD-WYART et D. QUÉRÉ : *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002.
- [DGPM08] C. DUPAS, A. GAUDIN, D. PERRIN et D. MARION : Étanchéité des obturations coronaires. *EMC - Odontologie (Elsevier, Paris)*, 23-063-F-10:10 p., 2008.
- [DMB07] D. I. DIMITROV, A. MILCHEV et K. BINDER : Capillary rise in nanopores : Molecular dynamics evidence for the lucas-washburn equation, 2007.
- [dMFG08] M. F. de MAGALHAES, R. A. N. FERREIRA et de Andrade R. M. GROSSI, P. A. and : Measurement of thermophysical properties of human dentin : Effect of open porosity. *Journal of Dentistry*, 36(8):588–594, 2008.
- [DMVLP⁺05] J. DE MUNCK, K. VAN LANDUYT, M. PEUMANS, A. POITEVIN, P. LAMBRECHTS, M. BRAEM et B. VAN MEERBEEK : A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue : Methods and results. *Journal of Dental Research*, 84(2):118–132, 2005.
- [DV90] F. C. M. DRIESSENS et R. M. H. VERBEECK : *Biominerals*. CRC Press, 1990.
- [Fea00] J. D.B. FEATHERSTONE : The science and practice of caries prevention. *The Journal of the American Dental Association*, 131(7):887–899, 2000.
- [FK02] R. FINN et A. A. Jr KOSMODEMYANSKII : Some unusual comparison properties of capillary surfaces. *Pacific Journal of Mathematics*, 205:119–137, 2002.
- [FOF88] D. E. FYFE, E. S. ORAN et M. J. FRITTS : Surface tension and viscosity with lagrangian hydrodynamics on a triangular mesh. *Journal of Computational Physics*, 76:349–384, 1988.
- [Fra05] P. FRATZL : *Learning from Nature How to Design New Implantable Biomaterials : From Biomineralization Fundamentals to Biomimetic Materials and*

- Processing Routes*, chapitre Hierarchical Structure and Mechanical Adaptation of Biological Materials. Springer, 2005.
- [FSE92] G. FOSSE, P.K. SAELE et R. EIDE : Numerical density and distributional pattern of dentin tubules. *Acta Odontologica Scandinavica*, 50(4):201–10, 1992.
- [Gar03] P. R. GARANT : *Oral cells and tissues*. Quintessence Publishing, 2003.
- [GAS07] I.M. GITMAN, H. ASKES et L.J. SLUYS : Representative volume : Existence and size determination. *Engineering Fracture Mechanics*, 74(16):2518–2534, 2007.
- [GB76] R. GARBEROGLIO et M. BRANNSTROM : Scanning electron microscopic investigation of human dentinal tubules. *Archives of Oral Biology*, 21(6):355–362, 1976.
- [GMB99] G. GORACCI, G. MORI et M. BALDI : Terminal end of the human odontoblast process : a study using sem and confocal microscopy. *Clinical Oral Investigations*, 3(3):126–132, 1999.
- [GPMG08] G. GRÉGOIRE, P. POPULER, S. MAGNE et J.-J. GUYONNET : Biocompatibilité des matériaux utilisés en odontologie. *EMC - Odontologie (Elsevier, Paris)*, 23-063-G-15:12 p., 2008.
- [Hap59] J. HAPPEL : Viscous flow relative to arrays of cylinders. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 5:174–177, 1959.
- [HBD02] L. HITMI, D. BOUTER et M. DEGRANGE : Influence of drying and hema treatment on dentin wettability. *Dental Materials*, 18(7):503 – 511, 2002.
- [HBM⁺02] S. HABELITZ, M. BALOOCH, S.J. MARSHALL, G. BALOOCH et G.W. Jr MARSHALL : In situ atomic force microscopy of partially demineralized dentin collagen fibrils. *Journal of Structural Biology*, 138:227–236, 2002.
- [HJP86] S. HEEGAARD, O. A. JENSEN et J. U. PRAUSE : Hexamethyldisilazane in preparation of retinal tissue for scanning electron microscopy. *Ophthalmic Research*, 18(4):203–208, 1986.

Bibliographie

- [HM01] M. HILPERT et C. T. MILLER : Pore-morphology-based simulation of drainage in totally wetting porous media. *Advances in Water Resources*, 24(3-4):243–255, 2001.
- [HOS⁺03] M. HASHIMOTO, H. OHNO, H. SANO, M. KAGA et H. OGUCHI : In vitro degradation of resin-dentin bonds analyzed by microtensile bond test, scanning and transmission electron microscopy. *Biomaterials*, 24(21):3795 – 3803, 2003.
- [IHHS93] S. INOKOSHI, H. HOSODA, C. HARNIRATTISAI et Y. SHIMADA : Interfacial structure between dentin and seven dentin bonding systems revealed using argon ion beam etching. *Operative Dentistry*, 18(1):8–16, 1993.
- [Isr82] J. ISRAELACHVILI : *Intermolecular & Surface Forces. Second edition.* Academic Press, 1982.
- [JS95] T. JACOBSEN et K.-J. SÖDERHOLM : Some effects of water on dentin bonding. *Dental Materials*, 11(2):132–136, 1995.
- [KFG⁺03] T. KANIT, S. FOREST, I. GALLIET, V. MOUNOURY et D. JEULIN : Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach. *International Journal of Solids and Structures*, 40(13-14):3647–3679, 2003.
- [KKH⁺98] A. KOPONEN, D. KANDHAI, E. HELLÉN, M. ALAVA, A. HOEKSTRA, M. KATAJA, K. NISKANEN, P. SLOOT et J. TIMONEN : Permeability of three-dimensional random fiber webs. *Physical Review Letters*, 80:716–719, 1998.
- [KNW⁺08] T. KOMABAYASHI, G. NONOMURA, L.G. WATANABE, G.W. MARSHALL JR. et S.J. MARSHALL : Dentin tubule numerical density variations below the cej. *Journal of Dentistry*, 36(11):953 – 958, 2008.
- [KPMM01] J. H. KINNEY, J. A. POPLE, G. W. MARSHALL et S. J. MARSHALL : Collagen orientation and crystallite size in human dentin : A small angle x-ray scattering study. *Calcified Tissue International*, 69(1):31–37, 2001.

- [Las98] J. J. LASFARGUES : Evolution des concepts en odontologie conservatrice. du modèle chirurgical invasif au modèle médical préventif. *Information Dentaire*, 40:3111–3124, 1998.
- [LDE93] C.P. LIN, W.H. DOUGLAS et S.L. ERLANDSEN : Scanning electron microscopy of type i collagen at the dentin-enamel junction of human teeth. *Journal of Histochemistry and Cytochemistry*, 41(3):381–388, 1993.
- [LL87] L. D. LANDAU et E. M. LIFSCHITZ : *Fluid mechanics*, volume 6. Pergamon, 1987.
- [LS02] W. J. LANDIS et F. H. SILVER : The structure and function of normally mineralizing avian tendons. *Comparative Biochemistry and Physiology - Part A : Molecular & Integrative Physiology*, 133(4):1135–1157, 2002.
- [Mar93] G. W. Jr MARSHALL : Dentin : microstructure and characterization. *Quintessence International*, 24(9):606–617, 1993.
- [MFF05] M. J. MOURA, P. J. FERREIRA et M. M. FIGUEIREDO : Mercury intrusion porosimetry in pulp and paper technology. *Powder Technology*, 160(2):61–66, 2005.
- [MHG⁺01] G. W. MARSHALL, S. HABELITZ, R. GALLAGHER, M. BALOOCH, G. BALOOCH et S. J. MARSHALL : Nanomechanical properties of hydrated carious human dentin. *Journal of Dental Research*, 80(8):1768–1771, 2001.
- [MHH05] S. MANTHEY, S. M. HASSANIZADEH et R. HELMIG : Macro-scale dynamic effects in homogeneous and heterogeneous porous media. *Transport in Porous Media*, 58(1):121–145, 2005.
- [MM98] I.A. MJÖR et J. E. MOORHEAD : Selection of restorative materials, reasons for replacement, and longevity of restorations in florida. *The Journal of the American College of Dentists*, 65(3):27–33, 1998.
- [MMHT02] G. J. MOUNT, G. S. MOUNT, W.R. HUME et H. TENENBAUM : *Préservation et restauration de la structure dentaire*. De Boeck Université, 2002.

Bibliographie

- [MN96] I.A. MJÖR et I. NORDAHL : The density and branching of dentinal tubules in human teeth. *Archives of Oral Biology*, 41(5):401–12, 1996.
- [MNMV07] A. D. MILUTINOVIC-NIKOLIC, V. B. MEDIC et Z. M. VUKOVIC : Porosity of different dental luting cements. *Dental Materials*, 23(6):674–678, 2007.
- [MS91] A. MUSY et M. SOUTTER : *Physique du sol*. PPUR presses polytechniques, 1991.
- [MSL00] S. MUYLLEAND, P. SIMOENS et H. LAUWERS : Tubular contents of equine dentin : a scanning electron microscopic study. *Journal of Veterinary Medicine, Series A*, 47(6):321–330, 2000.
- [Nak82] N. NAKABAYASHI : Bonding mechanism of resins and the tooth. *Kokubyo Gakkai Zasshi*, 49:410, 1982.
- [Nan07] A. NANJI : *Ten Cate's Oral Histology. Development, Structure, and Function. Seventh Edition*. Elsevier, 2007.
- [Nat83] J. L. NATION : A new method using hexamethyldisilazane for preparation of soft insect tissues for scanning electron microscopy. *Biotechnic and Histochemistry*, 58:347–351, 1983.
- [Nio85] F. NIORDSON : *Shell Theory*. North-Holland,, New York, 1985.
- [NP98] N. NAKABAYASHI et D. H. PASHLEY : *Hybridization of dental hard tissues*. Quintessence Publishing Co. Ltd. Tokyo, 1998.
- [NS53] G. NIKIFORUK et L. SREEBNY : Demineralization of Hard Tissues by Organic Chelating Agents at Neutral pH. *Journal of Dental Research*, 32(6):859–867, 1953.
- [NTNI04] S. NISHIMURA, S. TABATA, K. NAKAMURA, Y.-N. Okano et H. IWAMOTO : Three-dimensional architecture and distribution of collagen components in the goat hypophysis. *The Anatomical Record Part A : Discoveries in Molecular, Cellular, and Evolutionary Biology*, 277A:275–286, 2004.

- [O'B97] W. J. O'BRIEN : *Dental Materials and Their Selection*. Quintessence, Chicago, 1997.
- [OF03] S. OSHER et R. FEDKIW : *Level set methods and dynamic implicit surfaces*. Springer-Verlag, New York USA, 2003.
- [OS88] S. OSHER et J. SETHIAN : Fronts propagating with curvature dependant speed : Algorithms based on hamilton-jacobi formulations. *Journal of Computational Physics*, 79:12–49, 1988.
- [PB06] M. PRODANOVIC et S. L. BRYANT : A level set method for determining critical curvatures for drainage and imbibition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(2):442–458, 2006.
- [PCSH93] D. H. PASHLEY, B. CIUCCHI, H. SANO et J. A. HORNER : Permeability of dentin to adhesive agents. *Quintessence International*, 24(9):618–631, 1993.
- [Per95] J. PERDIGÃO : *An ultramorphological study of human dentin exposed to adhesive systems*. Thèse, Catholic University of Leuven, Belgium, 1995.
- [PLVM⁺95] J. PERDIGAO, P. LAMBRECHTS, B. VAN MEERBEEK, G. VANHERLE et A. B. LOPES : Field emission sem comparison of four postfixation drying techniques for human dentin. *Journal of Biomedical Materials Research*, 29(9):1111–1120, 1995.
- [Pot09] M. POTARD : *Le fibroblaste gingival*. Thèse d'état en chirurgie dentaire, Université René Descartes, 2009.
- [PR98] M. PALASSINI et A. REMUZZI : Numerical analysis of viscous flow through fibrous media : a model for glomerular basement membrane permeability. *American Journal of Physiology - Renal Physiology*, 274(1):F223–231, 1998.
- [PTM⁺07] G. PASQUANTONIO, F. TAY, A. MAZZONI, P. SUPPA, A. Jr. RUGGERI, M. FALCONI, R. DI LENARDA et L. BRESCHI : Electric device improves bonds of simplified etch-and-rinse adhesives. *Dental Materials*, 23(4):513–518, 2007.

Bibliographie

- [PZ99] S. POPINET et S. ZALESKI : A front-tracking algorithm for accurate representation of surface tension. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 30(6):775–793, 1999.
- [RB82] J. S. ROWLINSON et Widom B. : *Molecular theory of capillarity*. Dover Publication Inc., New York USA, 1982.
- [Ric31] L. A. RICHARDS : Capillary conduction of liquids through porous medium. *Physics*, 1:318–333, 1931.
- [Rou97] J.-F. ROULET : Benefits and disadvantages of tooth-coloured alternatives to amalgam. *Journal of Dentistry*, 25(6):459–473, 1997.
- [SB07] T. STYLIANOPOULOS et V. H. BAROCAS : Volume-averaging theory for the study of the mechanics of collagen networks. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 196(31-32):2981 – 2990, 2007.
- [SBW⁺07] V. P. SCHULZ, J. BECKER, A. WIEGMANN, P. MUKHERJEE et Wang C.-Y. : Modeling of two-phase behavior in the gas diffusion medium of pefcs via full morphology approach. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(4):B419–B426, 2007.
- [Set96] J. A. SETHIAN : *Level set methods*. Cambridge University Press, 1996.
- [SF07] M. A. SWARTZ et M. E. FLEURY : Interstitial flow and its effects in soft tissues. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 9:229–256, 2007.
- [SIP07] R. H. SELWITZ, A. I. ISMAIL et N. B. PITTS : Dental caries. *The Lancet*, 369(9555):51–59, 2007.
- [Slo07] P. J. SLOOTWEG : *Dental Pathology. A Practical Introduction*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [SM85] L. SCHROEDER et Frank R. M. : High-resolution transmission electron microscopy of adult human peritubular dentine. *Cell and Tissue Research*, 242(2):449–451, 1985.

- [SM91] Wakumoto S. SUZUKI M., Kato H. : Vibrational analysis by raman spectroscopy of the interface between dental adhesive resin and dentin. *Journal of Dental Research*, 70:1092–1097, 1991.
- [SS82] J. H. SCOTT et N. B. B. SYMONS : *Introduction to Dental Anatomy*. Churchill Livingstone, Edinburgh and London, 1982.
- [SSTH94] H. SANO, T. SHONO, T. TAKATSU et H. HOSODA : Microporous dentin zone beneath resin-impregnated layer. *Operative Dentistry*, 19:59–64, 1994.
- [SW02] P. SPENCER et Y. WANG : Adhesive phase separation at the dentin interface under wet bonding conditions. *Journal of Biomedical Materials Research*, 62: 447–456, 2002.
- [SWW⁺00] P. SPENCER, Y. WANG, M. P. WALKER, D. M. WIELICZKA et J. R. SWAFFORD : Interfacial chemistry of the dentin-adhesive bond. *Journal of Dental Research*, 79(7):1458–1463, 2000.
- [SY88] A. S. SANGANI et C. YAO : Transport processes in random arrays of cylinders. ii. viscous flow. *Physics of Fluids*, 31(9):2435–2444, 1988.
- [SYD⁺08] T. STYLIANOPOULOS, A. YECKEL, J. J. DERBY, X.-J. LUO, M. S. SHEPHARD, E. A. SANDER et V. H. BAROCAS : Permeability calculations in three-dimensional isotropic and oriented fiber networks. *Physics of Fluids*, 20(12):123601, 2008.
- [TA00] H. TANAKA et T. ARAKI : Simulation method of colloidal suspensions with hydrodynamic interactions : Fluid particle dynamics. *Physical Review Letters*, 85(6):1338–1341, 2000.
- [TB09] A. TAMAYOL et M. BAHRAMI : Analytical determination of viscous permeability of fibrous porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(9-10):2407 – 2414, 2009.

Bibliographie

- [TER⁺01] W. TESCH, N. EIDELMAN, P. ROSCHGER, F. GOLDENBERG, K. KLAUSHOFER et P. FRATZL : Graded microstructure and mechanical properties of human crown dentin. *Calcified Tissue International*, 69:147–157, 2001.
- [TMP99] F.R. TAY, K.M. MOULDING et D.H. PASHLEY : Distribution of nanofillers from a simplified-step adhesive in acid-conditioned dentin. *The Journal of Adhesive Dentistry*, 2:103–117, 1999.
- [TPK⁺07] F.R. TAY, D.H. PASHLEY, R.R. KAPUR, M.R.O. CARRILHO, Y.B. HUR, L.V. GARRETT et K.C.Y. TAY : Bonding BisGMA to Dentin—a Proof of Concept for Hydrophobic Dentin Bonding. *Journal of Dental Research*, 86(11):1034–1039, 2007.
- [TVC⁺06] H. TASSERY, J.-L. VICTOR, G. COUDERT, J.-L. BROUILLET et S. KOUBI : Dentisterie restauratrice a minima. *EMC - Odontologie (Elsevier, Paris)*, 23-145-A-05:13 p., 2006.
- [VBFD09] E. VENNAT, C. BOGICEVIC, J.-M. FLEUREAU et M. DEGRANGE : Demineralized dentin 3d porosity and pore size distribution using mercury porosimetry. *Dental Materials*, 25(6):729 – 735, 2009.
- [VDGN⁺93] B. VANMEERBEEK, A. DHEM, M. GORET-NICAISE, M. BRAEM, P. LAMBRECHTS et G. VANHERLE : Comparative sem and tem examination of the ultrastructure of the resin-dentin interdiffusion zone. *Journal of Dental Research*, 72(2):495–501, 1993.
- [VG80] M. T. VAN GENUCHTEN : A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44:892–898, 1980.
- [Vig07] P. VIGNEAUX : *Méthodes level set pour des problèmes d'interface en microfluidique*. Thèse, Université Bordeaux I, France, 2007.
- [VK98] H.-J. VOGEL et Roth K. : A new approach for determining effective soil hydraulic functions. *European Journal of Soil Science*, 49:547–556, 1998.

-
- [VLSDM⁺07] K. L. VAN LANDUYT, J. SNAUWAERT, J. DE MUNCK, M. PEUMANS, Y. YOSHIDA, A. POITEVIN, E. COUTINHO, K. SUZUKI, P. LAMBRECHTS et B. VAN MEERBEEK : Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*, 28(26):3757–3785, 2007.
- [VTS⁺05] H.-J. VOGEL, J. TOLKE, V. P. SCHULZ, M. KRAFCZYK et K. ROTH : Comparison of a Lattice-Boltzmann model, a Full-Morphology model, and a Pore Network model for determining capillary pressure-saturation relationships. *Vadose Zone Journal*, 4(2):380–388, 2005.
- [VVYL01] J. VAIDYANATHAN, T. K. VAIDYANATHAN, P. YADAV et C. E. LINARAS : Collagen-ligand interaction in dentinal adhesion : computer visualization and analysis. *Biomaterials*, 22(21):2911 – 2920, 2001.
- [Was21] E. W. WASHBURN : The dynamics of capillary flow. *Physical Review*, 17(3):273–283, 1921.
- [WH97] J. C. WATAHA et C. T. HANKS : Biocompatibility testing? what can we anticipate? *Transactions of the 1997 Academy of Dental Materials*, pages 109–120, 1997.
- [WS03] Y. WANG et P. SPENCER : Hybridization efficiency of the adhesive/dentin interface with wet bonding. *Journal of Dental Research*, 82:141–145, 2003.
- [WS04] Y. WANG et P. SPENCER : Overestimating hybrid layer quality in polished adhesive/dentin interfaces. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 68A:735–746, 2004.
- [YVMS⁺05] Y. YOSHIDA, B. VAN MEERBEEK, J. SNAUWAERT, L. HELLEMANS, P. LAMBRECHTS, G. VANHERLE, K. WAKASA et D. H. PASHLEY : A novel approach to afm characterization of adhesive tooth-biomaterial interfaces. *Journal of Biomedical Materials Research*, 47(1), 2005.