Bloc composite dentaire thermo-polymérisé sous haute pression favorable pour la CFAO

Anh Chi Phan

▶ **To cite this version:**

Anh Chi Phan. Bloc composite dentaire thermo-polymérisé sous haute pression favorable pour la CFAO. Matériaux. Université Sorbonne Paris Cité, 2015. Français. NNT : 2015USPCD019 . tel-01516751

HAL Id: tel-01516751

https://theses.hal.science/tel-01516751

Submitted on 2 May 2017

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.

UNIVERSITE PARIS 13 NORD

INSTITUT GALLILEE

Année 2015

N° attribué par la bibliothèque

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13

Présentée et soutenue publiquement :

Par

PHAN Anh Chi

Le 27 Mai 2015

Bloc composite dentaire thermo-polymérisé sous haute pression favorable pour la CFAO

Directeur de thèse

Monsieur le Professeur N.D.RUSE

Co-encadrant de thèse

Monsieur le Docteur M.SADOUN

JURY

Madame le Professeur L. JORDAN	Président
Madame le Professeur B. GROSGOGEAT	Assesseur
Madame le Professeur A. MAINJOT	Assesseur
Madame le Professeur V. MIGONNEY	Assesseur
Monsieur le Professeur N.D. RUSE	Assesseur
Monsieur le Docteur J.P. ATTAL	Assesseur
Monsieur le Docteur M. SADOUN	Assesseur

UNIVERSITE PARIS 13 NORD

INSTITUT GALLILEE

Année 2015

No attribué par la bibliothèque

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13

Présentée et soutenue publiquement :

Par

PHAN Anh Chi

Le 27 Mai 2015

Bloc composite dentaire thermo-polymérisé sous haute pression favorable pour la CFAO

Directeur de thèse

Monsieur le Professeur N.D.RUSE

Co-encadrant de thèse

Monsieur le Docteur M.SADOUN

JURY

Madame le Professeur V. MIGONNEY	Assesseur
Madame le Professeur B. GROSGOGEAT	Assesseur
Madame le Professeur L. JORDAN	Assesseur
Madame le Professeur A. MAINJOT	Assesseur
Monsieur le Professeur N.D. RUSE	Assesseur
Monsieur le Docteur J.P. ATTAL	Assesseur
Monsieur le Docteur M. SADOUN	Assesseur

A Madame le Professeur Véronique MIGONNEY,

Professeur des Universités

Université Paris 13

Je voudrais vous adresser mes remerciements pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je voudrais vous exprimer toute ma reconnaissance pour le temps que vous m'avez accordé.

A Madame le Professeur Brigitte GROSGOGEAT,

Professeur des Universités - Praticien Hospitalier

Université Lyon 1

Je souhaiterais vous remercier pour le temps que vous avez accordé à la lecture de cette thèse et d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et de votre implication dans l'évaluation de mes travaux. Je vous suis reconnaissant d'avoir accepté cette charge et pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux.

A Madame le Professeur Laurence JORDAN,

Professeur des Universités - Praticien Hospitalier

Université Paris Diderot

Je souhaiterais vous remercier pour le temps que vous avez accordé à la lecture de cette thèse et d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Je vous suis reconnaissant d'avoir accepté cette charge et pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux.

A Madame le Professeur Amélie MAINJOT,

Chargée de cours à l'Université de Liège, Chef de clinique au CHU de Liège, Belge

Je souhaiterais vous remercier pour le temps que vous avez accordé à la lecture de cette thèse et à l'élaboration du rapport. Je vous suis reconnaissant d'avoir accepté cette charge et pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux. Je vous remercie aussi de m'avoir encouragé et conseillé.

A Monsieur le Professeur N. Dorin Ruse,

Professeur des Universités

University of British Columbia

Je tiens à vous remercier pour avoir accepté d'être mon directeur et de m'avoir fait confiance malgré mes connaissances plutôt légères sur le domaine biomatériaux, et pour m'avoir guidé, encouragé, conseillé et enseigné la rigueur de la méthodologie scientifique. J'ai beaucoup appris à vos côtés et je vous adresse ma gratitude pour tout cela.

A Monsieur le Docteur Jean-Pierre Attal,

Maître de Conférence des Universités - Praticien Hospitalier

Université Paris 13

Je voudrais vous adresser mes remerciements pour m'avoir aidé à réaliser mon rêve de venir étudier en France. Je voudrais également vous remercier d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et de votre disponibilité et votre engagement pour le laboratoire et les étudiants.

A Monsieur le Docteur Michaël Sadoun,

Maître de Conférence des Universités - Praticien Hospitalier

Université Paris Descartes

Je souhaite vous exprimer ma profonde gratitude pour avoir m'accepté et dirigé cette thèse. Je suis très honoré d'avoir travaillé en votre compagnie car outre vos qualités scientifiques exceptionnelles mêlées d'une gentillesse extraordinaire, vous avez toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Je ne pourrais pas arriver jusqu'au bout sans vous.

Remerciements

A ma petite famille

A mon mari, mon amour, je te remercie pour ton grand amour que tu me donne toujours, pour tout ce que tu as fait pour moi. Je ne peux rien faire sans toi dans la vie. A mon petit Louis, pour ton sourire et tes brillants regards qui me donnent la force de passer tous les obstacles et d'arriver jusqu'au bout.

A ma famille qui m'a toujours encouragé

A mes parents ; maman, pour ton amour, ta douceur, et tout ce que tu m'as apporté, papa, pour ton amour et toujours ton soutien et ta confiance.

A mes beaux-parents qui m'ont toujours supporté, encouragé, ma belle-mère, pour ton amour et ta gentillesse que tu m'as donné, mon beau-père, pour ton soutien, ta confiance et ton bienveillance.

A ma grande tante Tam Huong et son époux Alain Paul BIDAULT, je vous remercie beaucoup de m'avoir guidé, conseillé et supporté pendant mes séjours en France. Je vous adresse mes sentiments les plus sincères.

A Dr Quoc Hung TRAN, pour toute ta gentillesse et ton aide précieuse.

Je remercie tout particulièrement mon laboratoire d'accueil, URB2I , EA 4462.

Aux membres du labo, Docteur Pascal Behin pour votre collaboration dans les études et mes collègues : Jean François, pour ta gentillesse, ta bon humeur et ton aide précieuse ; Claudine, pour tes encouragements ; Mathieu; Boris, Maud, Hélène Fron, Elisabeth, Gabrielle pour vos encouragements et votre gentillesse ; Stéphane, pour ton aide précieuse et de m'avoir guidé dans mes manips, Mie-leng, pour ton aide pour l' HPLC, nos discussions m'ont beaucoup amélioré mon niveau français, pour tout ce que tu as fait pour moi dans la vie et dans la recherche ; Anais, pour ta très gentillesse.

A Hélène Tardieux, je voudrais t'adresser mes remerciements pour ton aide précieuse, pour tes conseils de la vie à Paris, cela m'a beaucoup aidé. J'aurais aimé que tu sois encore parmi nous pour partager ce moment.

Sommaire

1. Introduction 12

2. CFAO 14

2.1. Développement de la CFAO 14

2.2 Systèmes de CFAO dentaire 15

2.3 Avantages et désavantages de CFAO 18

2.3.1 Avantages 18

2.3.2. Désavantages 20

3. Polymérisation 20

3.1 L'initiation 20

3.2 La propagation 21

3.3 Terminaison 29

3.4. La thermopolymérisation sous haute pression 30

3.5 Evaluation de la polymérisation 31

4. Composite 32

4.1 Généralités 32

4.2 Composition des composites dentaires 32

4.2.1 Phase organique 32

4.2.1.1 Résine matricielle 32

4.2.1.2 Diluants ou contrôleurs de viscosité 37

4.2.1.3 Inhibiteurs de prise 38

4.2.1.4 Agents de polymérisation 38

4.2.2 Charges 39

4.2.3 Silane 41

4.3 Propriétés physico-chimiques 42

4.3.1 Propriétés thermiques 42

4.3.2 Absorption hydrique et solubilité 42

4.4 Biocompatibilité 43

5. Objectifs 45

6. Première étude : Uréthane diméthacrylate polymérisé sous haute température-haute pression – les propriétés mécaniques et le relargage de monomère 47

7. Deuxième étude : Pression optimale pour la polymérisation à haute pression de l'uréthane diméthacrylate 61

8. Troisième étude : Blocs composites via un réseau vitrocéramique infiltré polymérisé sous haute température haute pression 72

9. Conclusion et perspectives 80

10. Bibliographie 82

11. Liste des illustrations 91

12. Liste des tableaux 93

1. Introduction

La recherche pour développer des biomatériaux dentaires plus performants est une motivation constante. Les problèmes esthétiques et de corrosion électrochimique associés aux alliages et aux amalgames, ainsi que la mauvaise stabilité chimique et biocompatibilité des résines composites nécessitent de développer des nouveaux matériaux.

Dans le début des années 1980, les premières techniques d'inlay composite ont été lancées en Suisse et en France. Avec l'amélioration des matériaux adhésifs et des techniques, on assiste au développement de ces restaurations indirectes qui tendent à prendre une place plus prépondérante dans la stratégie thérapeutique [110]. Le système composite indirect représente une solution alternative pour améliorer le résultat clinique des composites, tels que la contraction de polymérisation, la polymérisation insuffisante dans les zones interproximales, la relargage de monomères, les propriétés mécaniques, et l'usure...[110]

La composition des composites indirectes est similaire à celle des systèmes directs, mais diffère par l'utilisation de méthodes de polymérisation supplémentaires, ce qui permet d'augmenter le degré de conversion, un des inconvénients de la polymérisation classique. Ces procédés de polymérisation utilisent notamment la chaleur et/ou la pression (quelques bars).

Par ailleurs, il reste encore des incertitudes concernant leur pérennité et fiabilité clinique.

Il subsiste ainsi des monomères résiduels, après la polymérisation. De plus, ces monomères libres induisent des irritations aux niveaux des tissus mous ainsi que des réactions allergiques et stimulent la croissance bactérienne sont très controversés actuellement [96, 107]. Ils sont en outre aussi à l'origine de lésions sur les mitochondries et du stress oxydatif sur les fibroblastes gingivaux [55] et activent le processus d'apoptose sur les cellules pulpaires humaines [54].

La CFAO (conception, fabrication assistées par ordinateur) dentaire a mis 40 ans pour devenir une technique indispensable en dentisterie [114]. La CFAO permet une constance dans la qualité du travail en s'affranchissant de la compétence du technicien de laboratoire pour certaines étapes de la fabrication de la pièce prothétique. De plus, avec la CFAO, toutes les restaurations dentaires peuvent être concernées, telles que des inlays, des onlays, des couronnes et même des bridges. Les technologies CFAO se sont fortement développées ces dernières années et seront sans doute bientôt les plus utilisées pour la réhabilitation dentaire [64]. Deux types de matériaux sont utilisés pour fabriquer des blocs pour CFAO : les céramiques et les composites [37]. La céramique est le matériau le plus souvent utilisé [37, 59]. Pourtant, l'utilisation de nouveaux composites à la place de la céramique pourrait apporter des avantages tels que réduire considérablement le temps

d'usinage et l'usure des outils de coupe. Ces composites ayant donc des propriétés mécaniques optimisées [14, 19, 56] pourraient devenir une alternative aux céramiques par leur facilité d'usinage et de réparation.

Il serait ainsi intéressant d'améliorer les propriétés mécaniques, physiques et de diminuer le relargage de monomères en modifiant le mode de polymérisation de la résine. En effet, la polymérisation des composites dentaires se fait classiquement à pression ambiante et l'utilisation de hautes pressions (300 MPa) pourrait permettre d'améliorer leurs propriétés. Durant les années trente, Conant et Tongberg ont décrit la polymérisation d'isoprène sous haute pression (0,9-1,2 GPa) [20]. De même, Fawcett et Gibson ont décrit à cette époque des synthèses de molécules organiques via un dispositif permettant une polymérisation sous haute pression [30]. Plus récemment, des molécules de plus grande taille, telles que du polyéthylène et du polyméthylméthacrylate (PMMA), ont pu être synthétisées par très haute pression [7, 53]. La polymérisation sous haute pression confère une meilleure réactivité des molécules en réduisant l'espace intermoléculaire et le volume libre [90]. On pourrait donc prévoir une meilleure vitesse de polymérisation, des meilleures propriétés mécaniques, et une diminution du relargage de monomères.

L'intérêt d'une thermo-polymérisation sous haute pression a déjà été montré dans des études récentes avec comme résultat un relargage de monomère fortement diminué, augmentation importante des degré de conversion et du taux de réticulation [9], avec une augmentation significative des propriétés mécaniques des composites [72, 73]. Toutefois, cette polymérisation sous haute pression représente, dans la chaîne de fabrication des matériaux, un coût non négligeable qui augmente exponentiellement avec la pression utilisée.

Nous nous proposons d'étudier dans une première partie l'influence de la polymérisation à haute température et très haute pression d'uréthane dimethacrylate (UDMA) sur les propriétés mécaniques, physiques et le relargage de monomère ; dans une seconde étude, nous déterminerons l'influence de la pression sur le degré de conversion et les propriétés viscoélastiques ; et dans une troisième partie, nous incorporerons des charges pour réaliser un composite et étudier l'influence de l'initiateur et des charges sur ses propriétés mécaniques.

2. CFAO

2.1. Développement de la CFAO

Comme dans de nombreuses autres industries, les étapes de production sont de plus en plus automatisées en technologie dentaire. Les restaurations dentaires produites avec l'aide de l'ordinateur sont devenues plus fréquentes ces dernières années. La plupart des praticiens ont accès aux procédures de CFAO, soit directement au cabinet, soit au laboratoire de prothèse, ou soit sous la forme de centres de production. Le terme CAO/FAO (abrévié CFAO) dans la technologie dentaire est actuellement utilisé comme synonyme des prothèses produites par « la technologie d'usinage ». Ce n'est pas tout à fait correct. La CAO est l'abréviation de « conception assistée par ordinateur » et FAO signifie « fabrication assistée par ordinateur ».

Les systèmes CFAO ont été développé au début des années soixante dans le domaine aéronautique et automobile, et ont été appliquées à l'odontologie une décennie plus tard [1]. La première tentative d'appliquer cette technologie en dentaire a commencé dans les années 1970s aux États-Unis, en France et en Suisse [59]. Mais les principaux développements de systèmes CFAO dentaire ont eu lieu dans les années 1980s. Il y avait trois pionniers qui ont contribué à la mise au point des systèmes actuels de CAO / FAO dentaire [64].

Dr. Duret était la première personne à développer un dispositif CFAO dentaire dès 1971, et il a effectué une démonstration de son système au congrès international de l'ADF en Novembre 1985 avec la fabrication d'une couronne postérieure en moins d'une heure [25],[81].

Le second est le Dr. Mörmann, concepteur du système CEREC®. Il a collaboré avec Dr. Marco Brandestini, un ingénieur, qui a eu l'idée d'utiliser l'optique pour balayer les dents. En 1985, l'équipe avait réalisé le premier inlay direct au fauteuil en utilisant une combinaison de leur dispositif de scanner optique et d'un appareil d'usinage. Ils l'ont appelé CEREC, un acronyme pour la reconstruction en céramique assistée par ordinateur. C'est le premier système CFAO commercialisé [65].

Le troisième est le Dr. Andersson, le développeur du système Procera® [64] (maintenant connu sous le nom Nobel Procera, Nobel Biocare, Zurich, Suisse), une méthode de fabrication de haute précision couronnes dentaires en 1983 [10]. Il a également été la première personne à utiliser CFAO pour les facettes composites [4].

Cette première technologie a permis la fabrication d'inlays, onlays, facettes et des couronnes. Plus récemment, les systèmes CFAO permettent d'usiner des prothèses fixées partielles et des piliers sur implant [21]. Le logiciel permet des analyses de la conception des connections pendant le

processus de CAO pour diminuer le risque de fracture pendant la fonction [64]. Une autre application de la CFAO est en orthodontie. Un exemple de ceci est l'Invisalign (Align Technology, Inc., Santa Clara, CA, USA), un traitement d'alignement des dents utilisant une série gouttière amovibles et transparentes conçus et fabriqués par CFAO [21]. Le système CFAO est de plus en plus populaire dans les cabinets dentaires. Plus de 30.000 dentistes dans le monde sont équipés en CFAO; 10.000 d'entre eux sont aux États-Unis et au Canada et plus de 15 millions de restaurations CEREC ont été posées [21].

Les matériaux pour ce système devraient pouvoir être usinés rapidement, résister aux dommages d'usinage et être finis facilement (par exemple, poli, maquillé ou glacé) avant la mise en bouche. Les matériaux céramiques avec leurs qualités esthétiques et des propriétés mécaniques supérieures sont les matériaux les plus utilisés pour la CFAO actuellement. Les matériaux céramiques couramment utilisés pour les premières restaurations dentaires CFAO sont des vitrocéramiques usinables tels que Dicor ou Vita Mark ll [59].

Un nouveau matériau composite a été proposé pour la fabrication de restaurations CFAO. Le Paradigm (3M ESPE) à base de résine de bisphénol A diglycidyldimethacrylate / diméthacrylate de triéthylèneglycol (BisGMA/TEGDMA) avec une charge composée d'oxyde de zirconium nanocristallin et une silice amorphe [29].

2.2 Systèmes de CFAO dentaire

Le système CFAO utilise un ordinateur pour recueillir des informations, concevoir et fabriquer une large gamme de produits prothétiques. Il est constitué d'une unité d'acquisition des données en utilisant un scanner optique de laboratoire ou intra-oral (Figure 1), d'un logiciel de traitement de ces données permettant la conception de la pièce prothétique et d'une unité de fabrication (Figure 2).

Il existe plusieurs voies pour la CFAO dentaire [71]:

- La CFAO directe au cabinet

Elle est développée vers la fin des années 1980s [66] et permet de réaliser toutes les étapes de fabrication d'une pièce prothétique dans le cabinet pendant un seul rendez-vous. La pièce est ensuite collée en bouche. Les systèmes CEREC®, SOPHA ®, LYRA ®, DENTOCAM ® ou DENTICAD ® permettent cette CFAO directe.

- La CFAO indirecte au laboratoire

Des empreintes classiques avec des matériaux d'empreinte sont réalisées au cabinet puis envoyées au laboratoire de prothèse qui les coule en plâtre, les scanne, puis fabrique la pièce

prothétique. Si le cabinet est équipé d'une caméra d'acquisition, le chirurgien-dentiste enregistre la ou les préparations dentaires et transmet les données au laboratoire pour la fabrication de la pièce prothétique.

- La CFAO indirecte dans un grand centre

Dans ce cas, après la conception de la pièce, les données sont envoyées au centre de fabrication se situant à l'extérieur du laboratoire de prothèse.

Figure 1: Caméra optique CEREC®

Figure 2: Unité d'acquisition et de conception

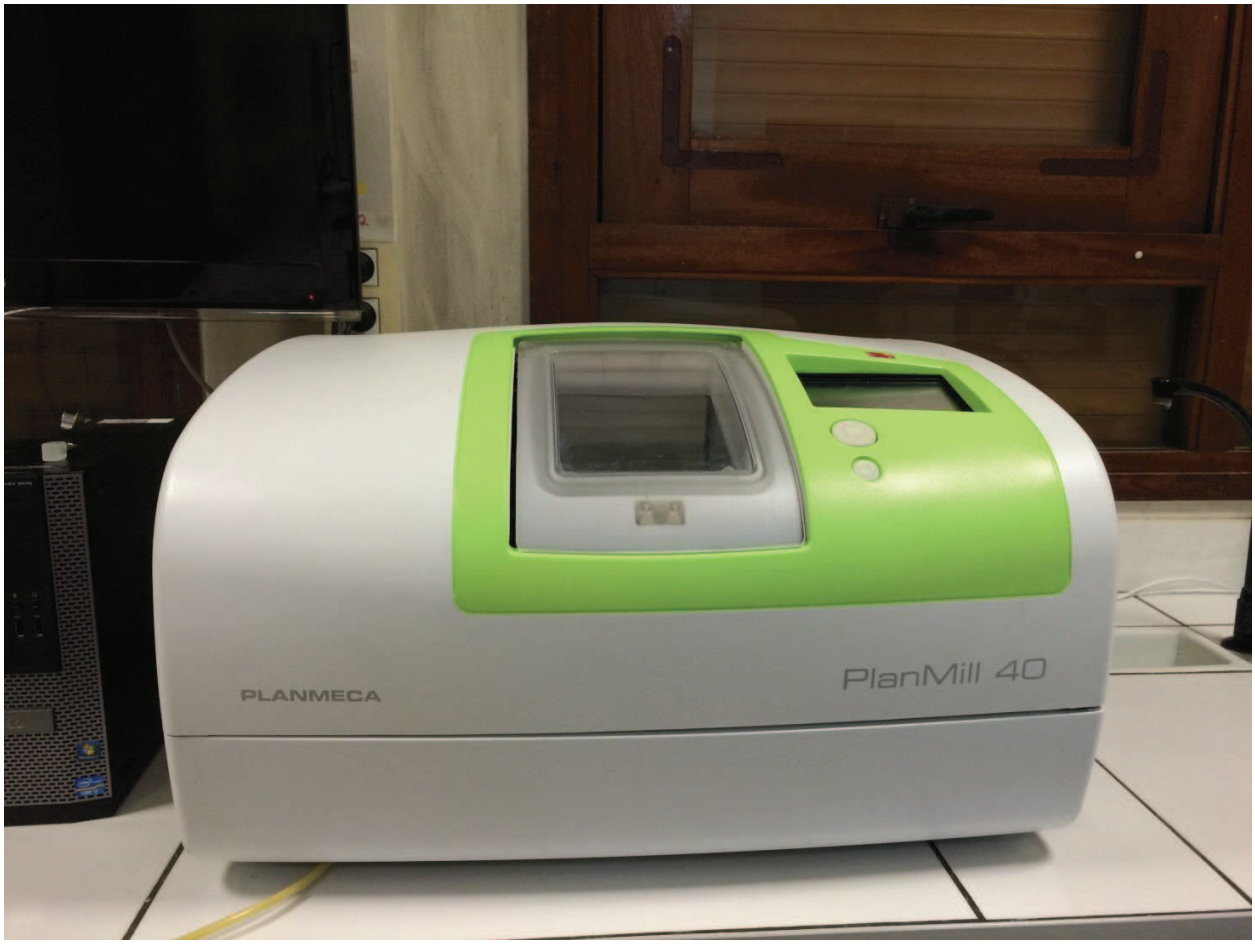


Figure 3: Unité d'usinage Planmeca®

2.3 Avantages et désavantages de CFAO

2.3.1 Avantages

L'utilisation de la technologie CFAO pour les restaurations dentaires présente de nombreux avantages par rapport aux techniques traditionnelles. Dans les laboratoires, les technologies classiques utilisent traditionnellement de la main-d'œuvre. Les pièces prothétiques dépendent fortement de l'expérience de technicien et ce travail prend beaucoup de temps. Le cout économique est devenu un facteur important dans la planification du traitement. Les systèmes CFAO permettent l'automatisation des procédés de fabrication avec une constance de la qualité dans un court laps de temps. Cela réduit non seulement les coûts de main-d'œuvre, mais offre des avantages financiers pour les propriétaires de laboratoires dentaires et les cabinets dentaires et, à

son tour, pour les patients. En outre, les systèmes de sous-traitance de certaines procédures spécialisées à un centre de traitement en utilisant des connexions de réseau permettent une réduction supplémentaire du temps de travail [64]. En plus, la qualité des restaurations CFAO est plus homogène [64, 114].

A côté de CFAO directe au fauteuil, les systèmes de scanner optique numérique permettent d'acquérir des donnés plus rapides et plus faciles en éliminant les certaines étapes telles que moulages et maquettes en cire [66]. L'empreinte d'une demi arcade avec la version la plus récente du CEREC prend 40 secondes et l'empreinte de l'arcade complète peut prendre 2 minutes de mise en œuvre [2]. D'autre part, les empreintes optiques aident à éviter les problèmes des empreintes classiques, tels que des bulles et des déchirures dans le matériau d'empreinte [18]. De plus, avoir le système CFAO sur place signifie que les patients peuvent recevoir leur restauration définitive le jour même où ils viennent, sans avoir besoin d'un deuxième rendez-vous. Les patients n'ont plus besoin d'avoir des restaurations provisoires, qui prennent du temps à fabriquer. Si une anesthésie est nécessaire pour les dents vitales, elle sera administrée qu'une fois.

Les systèmes de CFAO dentaires ont le potentiel de réduire les inexactitudes de la technique et de réduire les risques de contamination croisée infectieux associé à la fabrication classiques en plusieurs étapes des restaurations indirectes (à condition de bien désinfecter la caméra intra buccale qui n'est pas autoclavable). L'utilisation de la technologie CFAO permet de contrôler la qualité des appareils dentaires en concevant des formes optimales en fonction des caractéristiques des matériaux, empêchant ainsi les dégradations telles que la contrainte résiduelle due à des effets de traitement et, finalement, fournir un traitement reproductible et constant. Lors d'usinage d'un bloc de céramique, dont la qualité a été contrôlée au préalable par le fabricant, il n'y a presque pas de défauts internes, alors que le montage et le frittage en phase liquide de la céramique induisent généralement une porosité interne [64].

Un autre avantage est que toutes les fichiers peuvent être stockées sur l'ordinateur, tandis que les modèles en plâtre prennent de la place et peuvent casser s'ils sont mal entreposés [11].

Les avantages de cette technologie pour la fabrication de couronnes et les prothèses fixes dentaires (PFDs) peuvent être résumées comme suit: 1) l'accès à de nouveaux matériaux. 2) la vitesse 3) la facilité d'utilisation, 4) la rentabilité, 5) le contrôle de la qualité.

2.3.2. Désavantages

Pourtant, les systèmes de CAO / FAO présentent des inconvénients. Le coût initial de l'équipement et des logiciels est élevé, et l'utilisateur doit suivre une formation [66].
Actuellement, certains systèmes de prise d'empreinte numériques peuvent être retardés dans leur usage par la nécessité de multiples étapes intermédiaires. Par exemple, les dentistes qui utilisent certains scanners doivent d'abord envoyer les fichiers pour un processus de nettoyage, qui est suivi par la définition des limites par un technicien dentaire. Les images suivantes vont au laboratoire dentaire pour le traitement, puis y retournent pour le modèle. Enfin, les modèles sont renvoyés au laboratoire dentaire pour la fabrication de la restauration [42].

3. Polymérisation

La polymérisation se définie comme l'assemblage de monomères pour former un polymère. Qu'un type de monomère particulier puisse être converti en polymère dépend à la fois des considérations thermodynamiques et cinétiques. La polymérisation sera impossible si elle ne passe pas le test de faisabilité thermodynamique. La polymérisation n'est possible que si la différence de l'énergie-libre (ΔG) entre le monomère et le polymère est négative [76] .
La polymérisation de composite dentaire est classiquement une réaction de type radicalaire constituée par une séquence de trois étapes: l'initiation, la propagation et la terminaison.

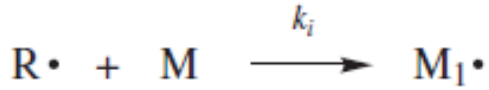
3.1 L'initiation

L'étape d'initiation est considérée comme impliquant deux réactions. La première, l'activation, est la production de radicaux libres, R, par la dissociation homolytique d'un d'initiateur (ou amorceur), I, (Figure 4)

où k_d est la constante de vitesse de dissociation

Figure 4: Production de radicaux libres

La deuxième, l'initiation, présente l'addition de radical libre à un monomère pour produire un monomère activé M1 (Figure 5).



où M représente une molécule de monomère et k_i est la constante de vitesse de l'étape d'initiation

Figure 5: Production de chaîne initiant

.

La figure 6 présente l'initiation de groupe vinylique :

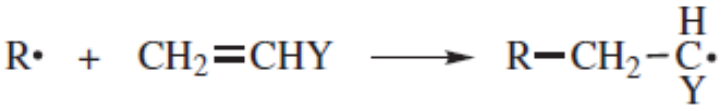
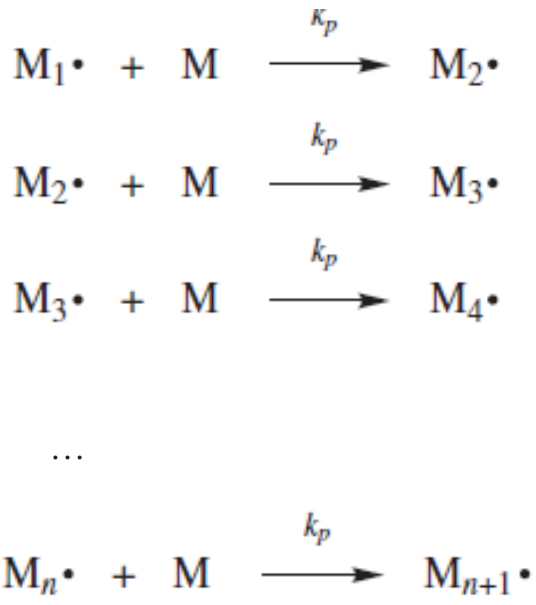


Figure 6: Initiation de groupe vinylique

Dans les systèmes activés chimiquement, les radicaux libres sont généralement produits par la réaction d'un peroxyde organique et d'une amine. Pour les systèmes activés par la lumière, la scission de la camphoroquinone (CQ) produit les radicaux libres. Quels que soient les moyens d'activation, les radicaux libres attaquent les doubles liaisons des molécules de monomères disponibles, ce qui entraîne le déplacement des électrons non partagés à la fin du monomère et la formation des molécules des monomères activés.

3.2 La propagation

La propagation se caractérise par la croissance de l'espèce de chaîne-initiateur (M1•) par des additions successives d'un grand nombre (des centaines, voire des milliers) de monomère en attaquant les doubles liaisons des monomères disponibles (Figure 7).



où k_p est la constante de vitesse de propagation

Figure 7: Propagation

Après chaque addition, un nouveau radical libre est créé qui est identique à celui précédent, sauf qu'il est plus grand d'une unité monomère. La valeur de k_p pour la plupart de polymérisation radicalaire est dans la plage de 10^2 à 10^4 L mol^{-1} s^{-1} [76].

La figure 8 présente la propagation de groupe vinylique:

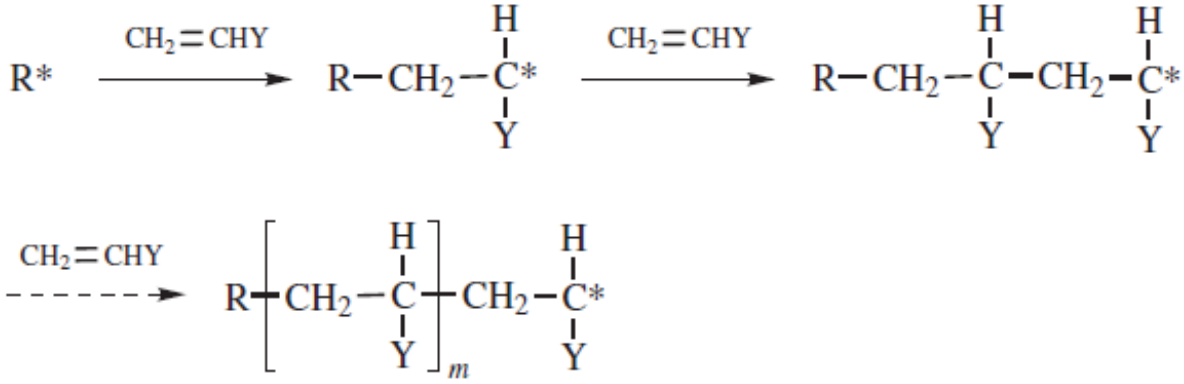


Figure 8: Propagation de groupe vinylique

D'un point de vue rhéologique, la propagation se déroule successivement en trois états, ou phases: un état de liquide visqueux, un état de gel (viscoélastique). et un état vitreux [85, 86] (Figure 9).

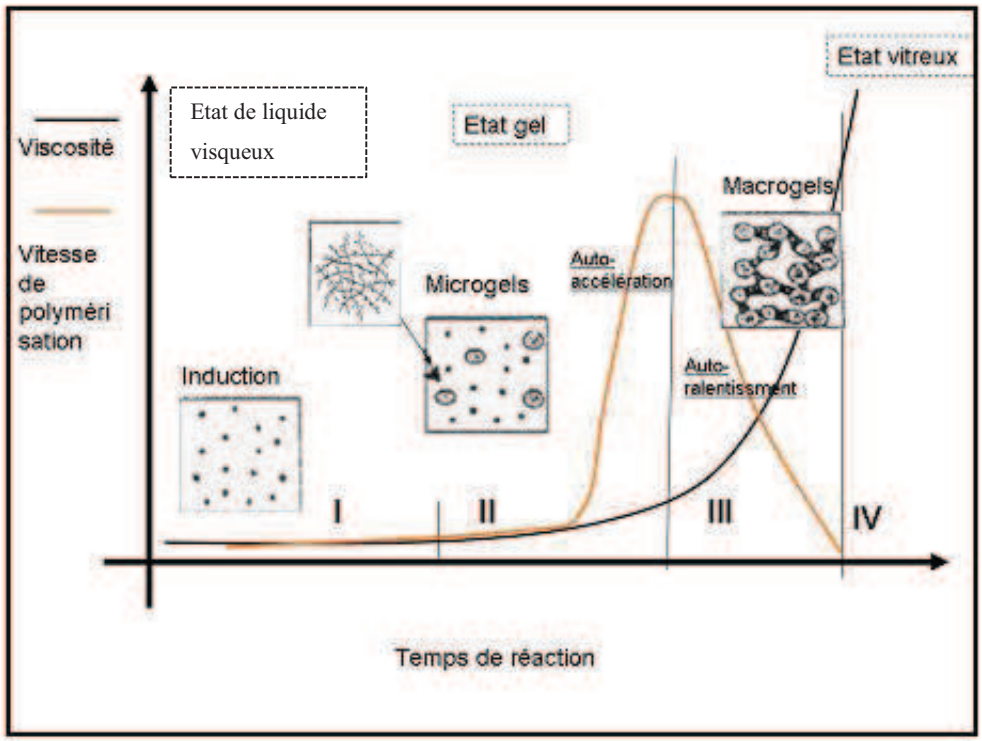


Figure 9: Les phases de propagation [71]

Etat de liquide visqueux (Phase I)

C'est la phase du début de propagation, dans laquelle les inhibiteurs sont consommés et la chaîne de polymère se développe. Pendant cette croissance différentes possibilités de structures peuvent être obtenues :

- Les doubles liaisons C=C pendantes des polymères réactifs en croissance réagissent avec 2 molécules de monomère à côté en formant un polymère croissance linéaire (Figure 10)

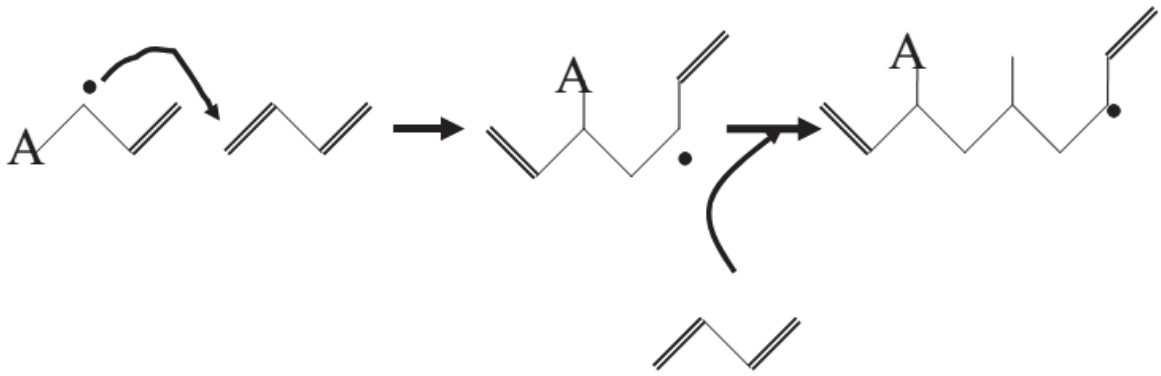


Figure 10: Propagation pour former un polymère linéaire [71]

- cyclisation primaire intramoléculaire (Figure 11)

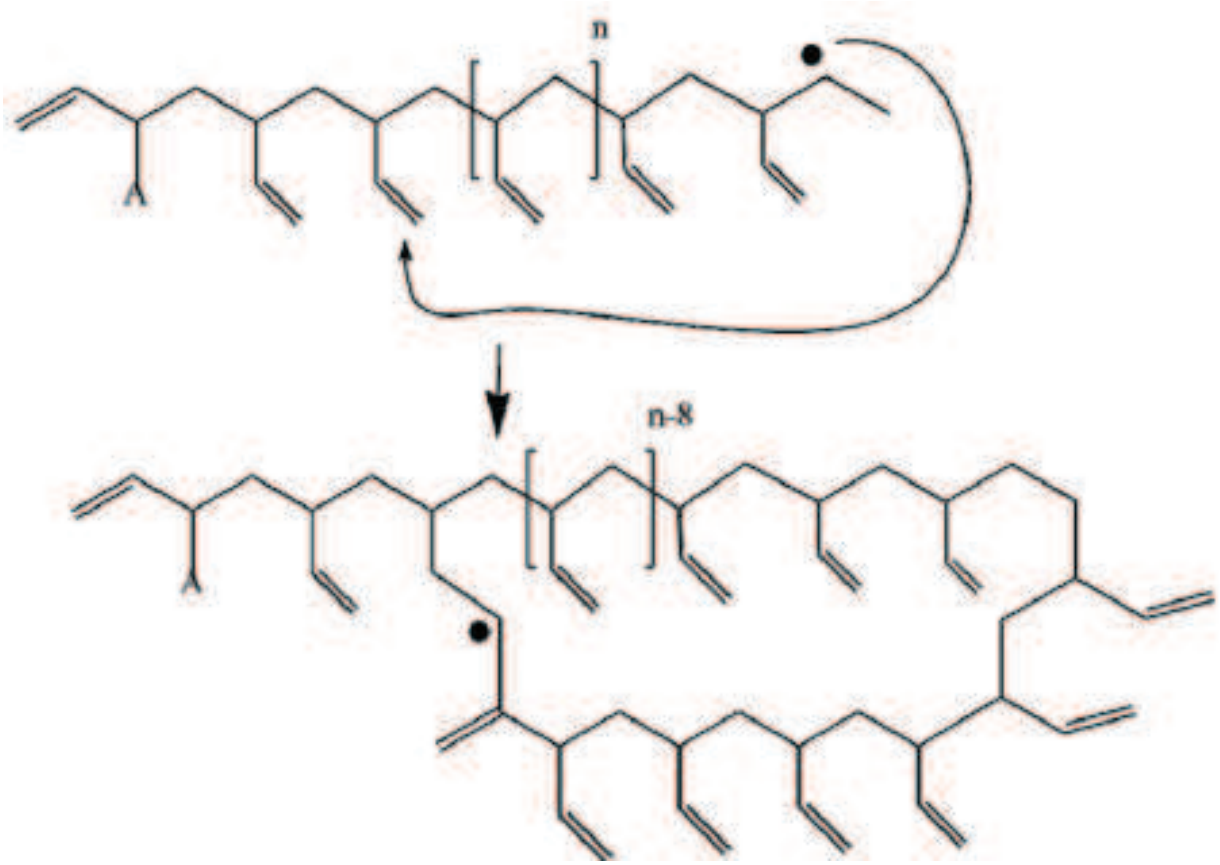


Figure 11 : La propagation pour former une cyclisation primaire [71]

- Avec un autre macroradical par réticulation intermoléculaire (Figure 12)

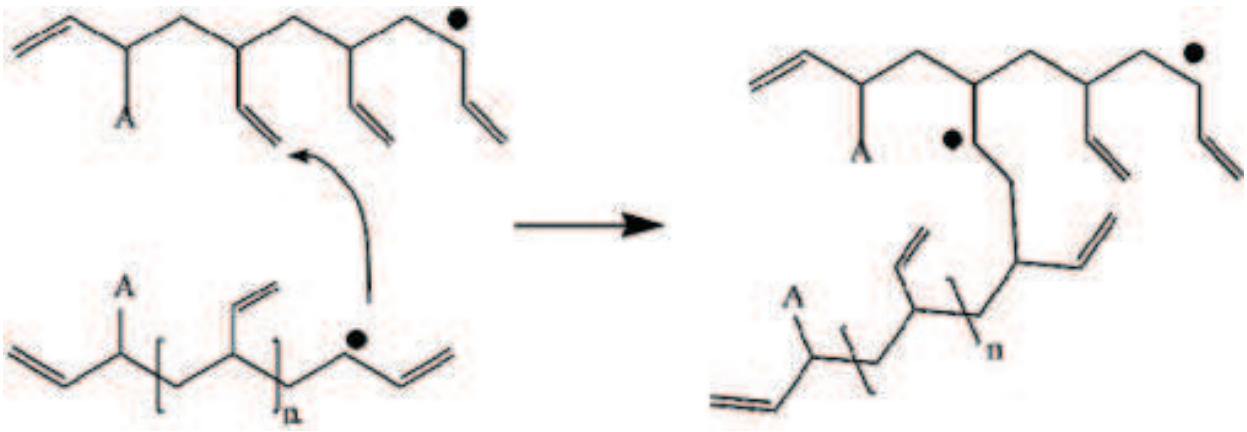


Figure 12: La propagation pour former une réticulation [71]

- par une cyclisation secondaire (Figure 13)

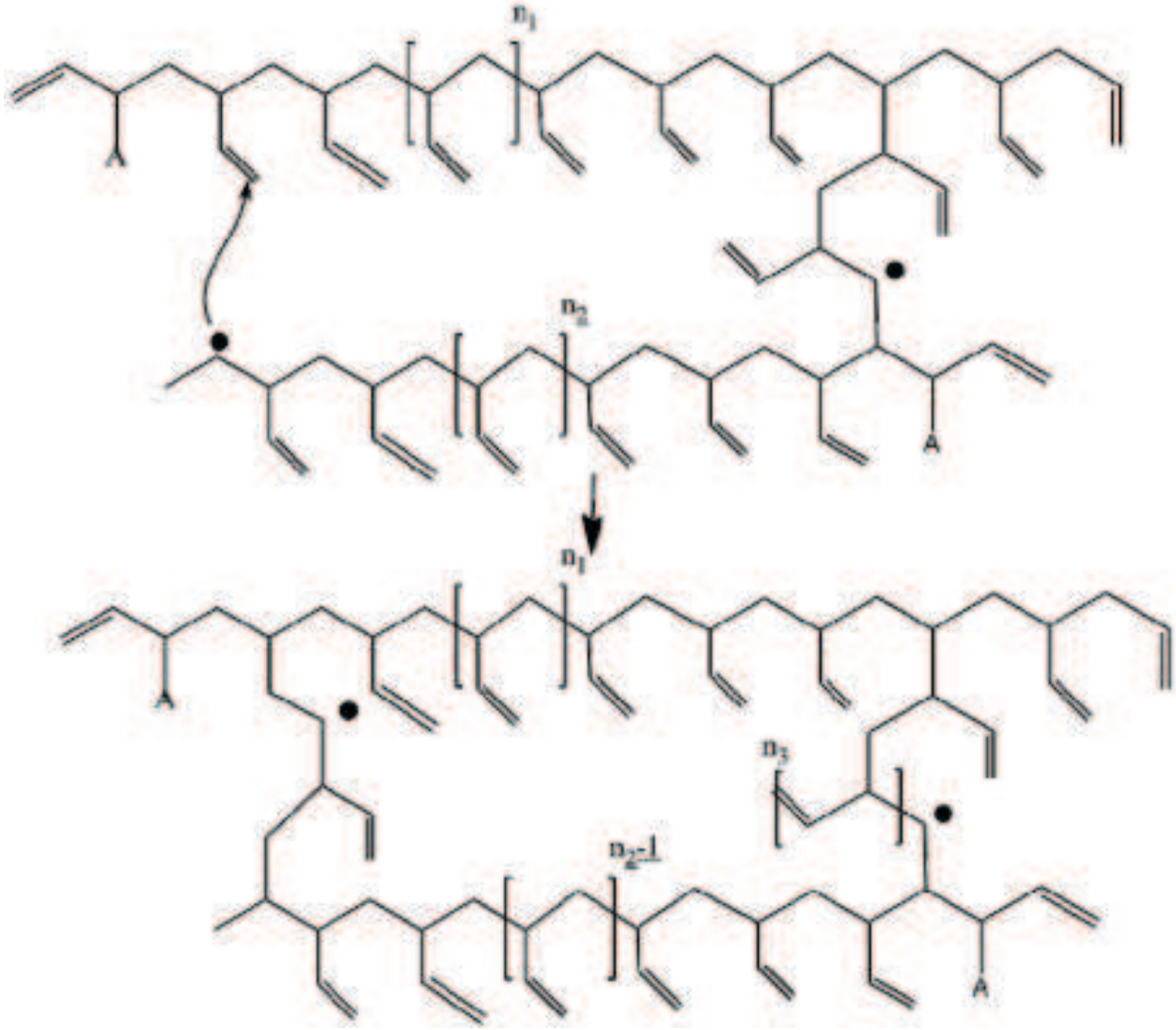


Figure 13: Propagation pour former une cyclisation secondaire [71]

Cependant, au tout début de la propagation, la cyclisation moléculaire domine en raison de la faible concentration en chaînes de polymères et de la haute concentration de centres activés provoquant la formation des microgels (Figure 14) à la phase II. Ceux-ci sont constitués de particules avec deux parties : la partie interne, très réticulée, qui renferme encore des doubles liaisons inaccessibles et la partie externe faiblement réticulée avec des doubles liaisons pendantes plus accessible et donc plus réactive, si bien que seules, celles-ci permettent la croissance du microgel. Ceci produit une hétérogénéité spatiale dans la structure de réseau des polymères basé

sur les diméthacrylates. Les régions faiblement réticulées sont constitués à l'extérieur du microgel de monomères qui n'ont pas réagis. Ces régions représentent les zones de faiblesse du polymère où les fissures se propagent [8, 84-86].

Etat de gel (Phase II et III)

Au point de gélification, la mobilité des radicaux localisés sur les grandes molécules diminue, tandis que les monomères localisés à la périphérie de microgels peuvent diffuser facilement. Cela induit la diminution du mode de terminaison par couplage et l'augmentation de concentration des centres actifs. La vitesse de réaction augmente, donc, et cette phénomène est appelée « auto-accélération » (Phase II). Pourtant, quand le procédé de conversion de double liaison augmente et les microgels croissent jusqu'à leur connexion chimique pour former des macrogels (Phase III), la viscosité augmente. Ceci conduit à la réduction de la mobilité des molécules, y comprise des monomères. La vitesse de réaction diminue et cette phénomène est appelée « auto-ralentissement».

Etat vitreux (Phase IV)

Le point de vitrification correspond au moment de réduction dramatique de la mobilité moléculaire et l'état passe de gel viscoélastique à un état de solide vitrifié. L'empêchement de la propagation dans l'état vitreux et le piégeage de radicaux libres dans le réseau de polymère expliquent pourquoi le degré de conversion (DC) n'atteint jamais 100 %, même avec des conditions optimales de réaction. L'état vitrifié renferme non seulement des radicaux libres mais aussi des doubles liaisons pendantes. Quand la mobilité du système augmente grâce à un solvant ou une augmentation de la température, ces radicaux peuvent réagir avec les doubles liaisons pendantes et la polymérisation peut continuer, la conversion après 24 h peut augmenter d'environ 10 % [36].

La concentration en radicaux libres, en liaisons C=C, le degré de réticulation (DR) et la viscosité du système sont les paramètres qui permettent d'évaluer la polymérisation.

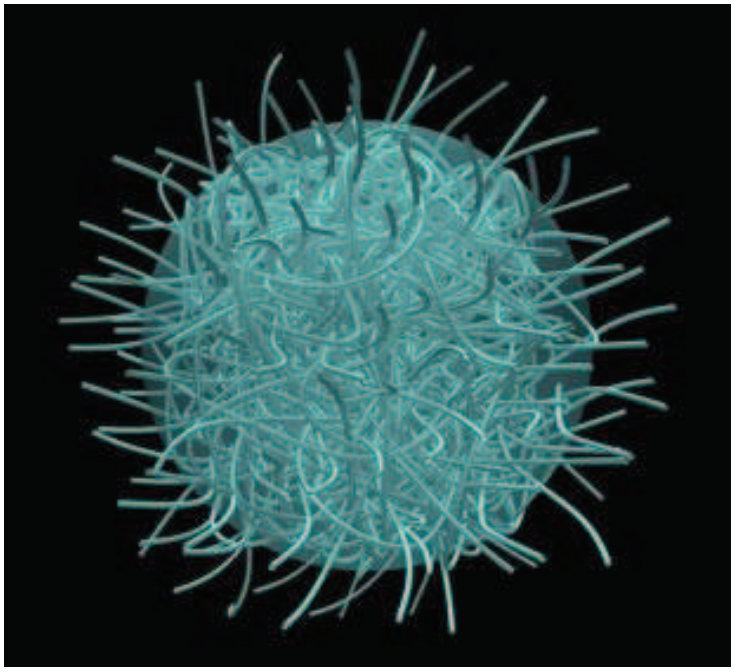


Figure 14: Microgel

3.3 Terminaison

La disparition des radicaux libres de croissance peut se produire par plusieurs mécanismes et peut entraîner la formation de branches et de réticulations.

- Soit la résiliation avec l'annihilation des centres radicalaires se produit par réaction bimoléculaire entre les radicaux. Deux radicaux réagissent l'un avec l'autre par combinaison (couplage) (Figure 15):

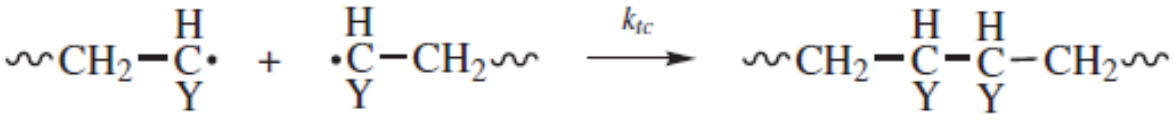


Figure 15 : Terminaison par couplage

- Soit plus rarement, par dismutation (Figure 16), dans lequel un radical hydrogène qui est bêta à un centre radical est transféré à un autre centre radical. Cela aboutit à la formation de deux molécules polymériques, un saturé et un non-saturé:

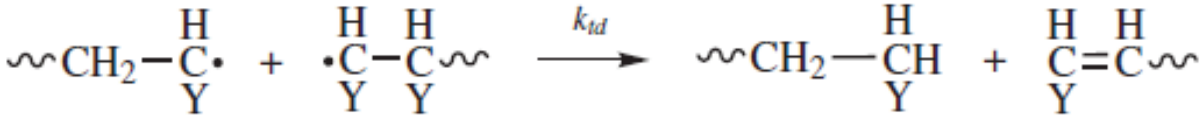


Figure 16 : Terminaison par dismutation

- Soit par la combinaison d'un couplage d'une dismutation

Les deux modes de terminaison différentes peuvent être représentées en termes généraux par la figure 17

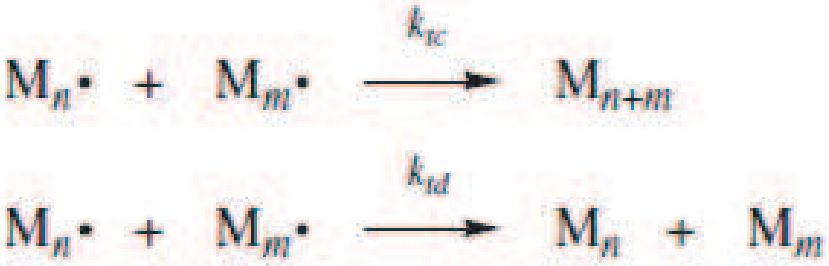


Figure 17 : Terminaison

où k_{tc} et k_{td} sont les constantes de vitesse de terminaison par couplage et dismutation, respectivement.

3.4. La thermopolymérisation sous haute pression

La synthèse sous haute pression (HP) de polymère est très importante de point de vue industriel car l'absence d'initiateur et/ou de catalyseurs permet d'obtenir des matériaux de haute pureté. La polymérisation sous HP d'isoprène et butyraldehyde a été développée en 1930 par Conant [20]. En 1933, Fawcett et Gibson ont réussi à polymériser le polyéthylène (densité : 0,91 g/cm^3) sous la pression de 0,1 à 0,2 GPa, à température inférieur 170 °C [30]. Dans ces périodes, des oligomères de diphényldiacétylène cyclique ont été synthétisés en l'absence d'initiateur ou

catalyseur par oligomérisation sous HP. Pourtant, le mécanisme de réaction n'est pas complètement compris, même si certains concepts généraux sont bien établis [89, 90]. Des études récentes montrent que la polymérisation sous HP se produit par le mécanisme radicalaire [119]. L'effet principale de la pression est la contraction du volume et, par conséquence, la diminution de la distance interatomique et intermoléculaire. Donc, l'augmentation de la pression se traduit généralement par une augmentation de la vitesse de polymérisation de 1,6 à 1,7 fois avec une augmentation de 100 MPa [68]. En fait, les réactions à HP sont contrôlées par des contraintes spatiales. Des obstacles empêchent la mobilité des molécules et leurs réorientations [68]. La très HP, surtout supérieur de la plage du GPa, provoque la gélation physique qui induit une faible conversion du monomère suite à une diminution drastique du coefficient de diffusion des espèces réactives. Les monomères perdent la mobilité nécessaire pour la polymérisation et se transforment probablement en cristaux de monomères [69, 90]. C'est pourquoi, l'accompagnement de haute température durant la polymérisation sous HP est nécessaire pour favoriser la mobilité moléculaire thermique [48]. La vitesse de polymérisation double avec tous les 10 °C d'augmentation de température [119]. L'augmentation de température permet de réduire le temps de polymérisation [48]. En fait, le principal facteur est la modification substantielle de la structure électronique des réactifs se produisant sous HP [24]. Ceci comprend des changements et l'élargissement des niveaux d'énergie électroniques [68]. Au départ, la réaction implique des molécules sur des sites équivalentes le long de l'axe α cristallographique conduisant à la formation des chaînes linéaires. Dans une étape ultérieure, les molécules nonéquivalentes participent aussi à la réaction, avec la formation des chaînes ramifiée [68]. L'étude récente de Kaminski a rapporté la formation de réseau réticulé de TEGDMA par la polymérisation à haute température (T=373 K) sous HP (1 GPa) [48, 49].

3.5 Evaluation de la polymérisation

Le degré de conversion (DC) et le degré de réticulation (DR) sont des paramètres principaux pour évaluer la polymérisation.

Le DC est une caractéristique très importante, définissant le pourcentage de doubles liaisons C=C converties pendant la polymérisation. La corrélation entre DC et les autres caractéristiques a été prouvée : une corrélation linéaire croissante avec la microdureté [31], la rétraction volumique [22], et la résistance à l'abrasion; et une corrélation décroissante avec l'élution des monomères [32, 78, 105]. Il y a plusieurs techniques pour mesurer le DC. Il peut être évalué indirectement par une analyse calorimétrique différentielle (DSC) [5, 63, 112] ou par la mesure de la

microdureté [61]. Des techniques permettant de mesurer le DC directement sont celles de spectrométrie à infrarouge (IR) qui mesurent la quantification des liaisons C=C résiduelles [44, 86, 104, 111]. La FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) mesure le DC en comparant la hauteur de pic à 6164cm^{-1} ou à 1636cm^{-1}, qui corresponde à la vibration d'élongation de –$CH=CH_2$ (vinyle) avant et après la polymérisation.

Le DR est un autre paramètre pour évaluer l'efficacité de la polymérisation. Pourtant, jusqu'à maintenant, il n'y a pas encore de méthode pour mesurer directement le DR. L'augmentation de la réticulation réduit la mobilité moléculaire, cela est présenté par l'augmentation de la température de transition vitreuse (Tg). Alors, le DR est évalué indirectement par DSC (différentiel scanning calorimétrie) ou DMA (analyse mécanique dynamique).

4. Composite

4.1 Généralités

Un composite est définie comme une combinaison de deux ou plusieurs phases différentes afin d'obtenir des propriétés supérieures à celles des constituants.

En général, les deux constituants majeurs sont la matrice et le renfort et les deux peuvent être métal, céramique, ou polymère. Basé sur leur géométrie, les renforts peuvent être des particules, des fibres, ou des flocons [62]. En odontologie, le composites définie un matériau constitué d'une matrice organique polymérisée, renforcé par des charges vitro-ceramiques et la cohésion entre ces deux phases est assurée par un agent de couplage, appelé silane.

4.2 Composition des composites dentaires

4.2.1 Phase organique

La phase organique comprend la résine matricielle, les abaisseurs de viscosité, le système de polymérisation et divers additifs et elle occupe, en moyenne, 24 à 50 % du volume du composite [115].

4.2.1.1 Résine matricielle

Cette matrice est composée d'un polymère qui est obtenu par la conversion de monomères méthacryliques. La matrice influence le coefficient d'expansion thermique, la rétraction de prise, l'absorption d'eau et la solubilité. En plus, son pourcentage ainsi que sa structure influencent aussi les propriétés mécaniques.

Actuellement, la matrice organique des composites dentaires est principalement constituée de diméthacrylates permettant la création d'un réseau réticulé.

Les monomères le plus souvent utilisés sont le bisphénol A-glycidyle méthacrylate (bis-GMA) ou l'uréthane-diméthacrylate (UDMA), et ses dérivés représentés par la formule simplifiée (Figure 18):

Figure 18 : Diméthacrylate

où R peut être n'importe lequel d'un certain nombre de groupes organiques, tels que méthyle, hydroxyle, phényl-, carboxyle, amide et-. Elles sont dérivées du Bis-GMA et des polyuréthanes.

- Bis-GMA

Développé par Bowen au milieu des années 60, le bisphénol A glycidyle méthacrylate, ou résine de Bowen [97] (Figure 19) est connue sous le nom de Bis-GMA . Par l'ajout de deux groupes méthyle méthacrylate aux extrémités d'une résine époxy, Bowen a résolu le problème de sensibilité des résines époxy à l'humidité. Avec des avantages comme la réduction de rétraction, la volatilité plus faible, la moindre diffusion dans les tissus dentaires et la capacité de former le réseau réticulé permettant d'améliorer les propriétés mécaniques, physiques et la réduction de toxicité,le bis-GMA est devenu une résine de remplacement des polymères polyméthacrylate de méthyle (PMMA) linéaires. Actuellement, le Bis-GMA est encore un des monomères le plus couramment utilisé dans les composites dentaires commerciaux.

En 1965, Bowen a obtenu le brevet qui présente 3 méthodes principales de synthèse de Bis-GMA [97] :

- La 1er est la réaction d'acide méthacrylique avec du glycidyle éther de bisphénol avec comme catalyseur une amine tertiaire. L'absence de bisphénol A dans la synthèse est l'avantage principal de cette méthode. La résine fabriquée avec cette méthode contient quelques ppm de bisphénol A. Actuellement, c'est la méthode que les fabricants de résine dentaire préfèrent en raison de l'absence du bisphénol A.
- La seconde méthode est la condensation d'un sel de sodium de bisphénol A avec la quantité équivalente de méthacrylate de glycidyle en présence d'acide chlorhydrique anhydre. Le désavantage de cette méthode est le résidu de sel de bisphénol A dans le produit final si la réaction est incomplète.

La troisième méthode est celle que Bowen a préféré quand il a déposé le brevet qui combine 2 moles de glycidyle méthacrylate avec 1 mole de bisphénol A.

La grande taille (masse moléculaire de 510,6 g.mol^{-1}) du Bis-GMA a pour conséquence une haute viscosité (1200 Pa.s) [8], qui provoque la limitation de l'incorporation des charges. La grande viscosité est aussi l'indication de la présence des interactions intermoléculaires. Ces interactions peuvent diminuer la mobilité des monomères dans la polymérisation. Donc, sa grande viscosité et sa faible concentration en double liaison (3.9 mol/kg) [94] entrainent un faible DC. En plus, les deux groupes hydroxyles (-OH) augmente aussi la viscosité à cause de la formation des liaisons hydrogènes fortes.

Plusieurs composés similaires ont été développés pour remplacer le Bis-GMA ou associer avec ce monomère dans la résine dentaire pour résoudre son problème de viscosité en diminuant la taille moléculaire. Deux exemples sont le Bis-DMA (bisphénol A diméthacrylate- masse moléculaire de 364 g.mol^{-1}) (Figure 20) et le Bis-EMA (bisphénol A ethoxyl diméthacrylate- masse moléculaire de 452 g.mol^{-1}) (Figure 21). En général, ces dérivés ont une structure analogue au Bis-GMA, avec un cycle phényl central et l'absence des 2 groupes hydroxyles pendants.

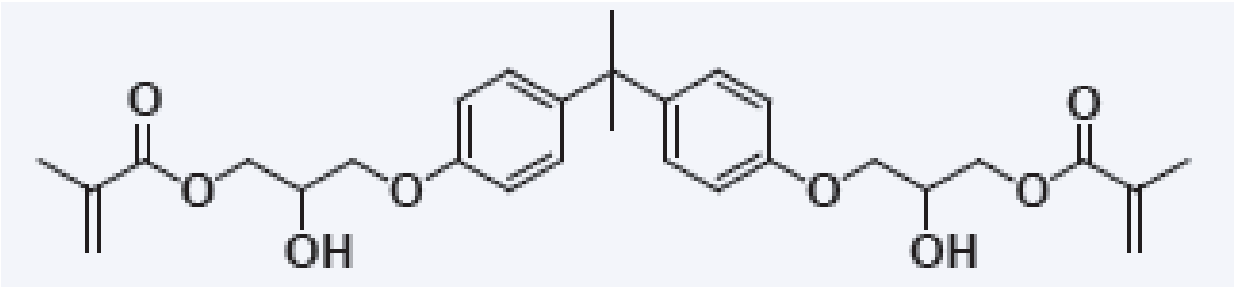


Figure 19 : Bis-GMA

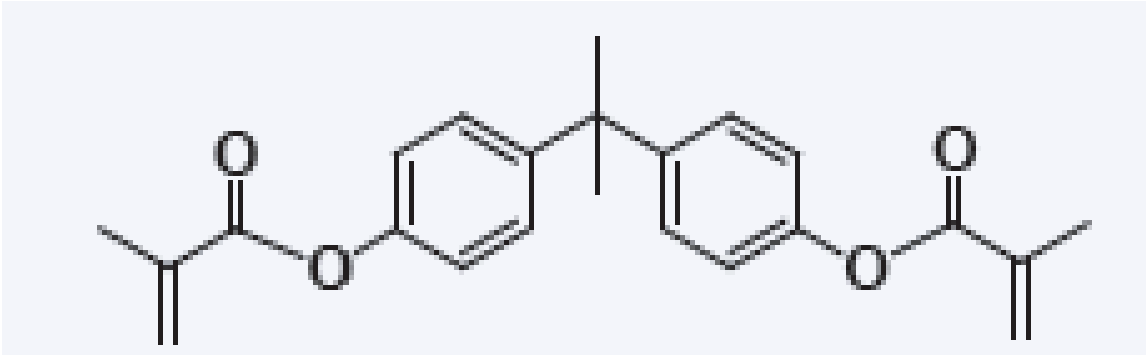


Figure 20 : Bis-DMA

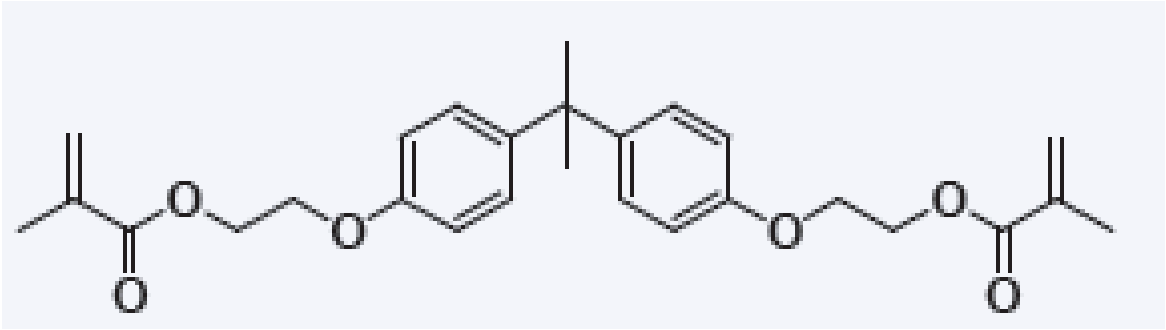


Figure 21 : Bis-EMA

- Uréthanes

L'uréthane diméthacrylate, en abrégé UDMA, est un autre monomère utilisé dans les résines dentaires. Par contre, le terme UDMA ne représente pas une seule molécule mais un groupe de molécule avec différentes structures chimiques et masses moléculaires (Tableau 1).

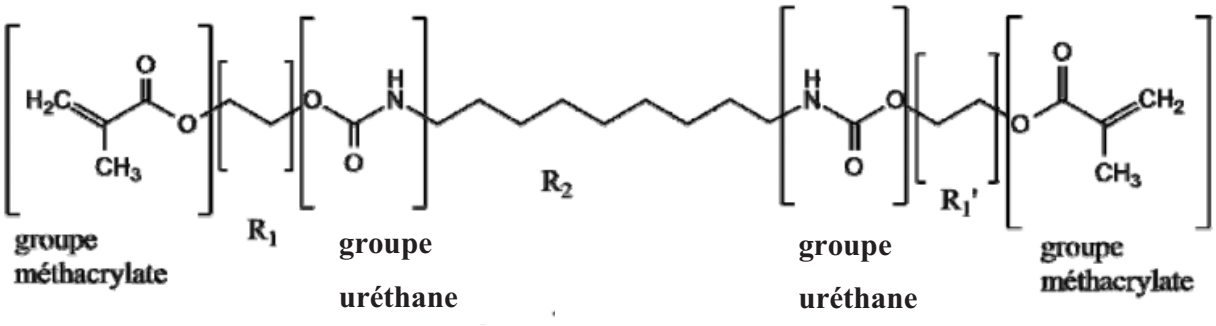


Figure 182: Structure d'UDMA

En général, l'UDMA utilisé pour les composites dentaires désigne un mélange d'isomères d'une molécule avec deux groupes uréthane et deux groupes méthacrylate (Figure 22). En outre, avec les variations du groupe R2, l'UDMA peut correspondre à une molécule ayant une MM de 498g.mol^{-1} (C26H42N208) ou de 470 g.mol^{-1} (C23H38N208). Cette dernière, à 470 g.mol^{-1}, possède des isomères différents. Alors, pour chaque étude, il faut bien décrire la formule chimique exacte et la structure de l'UDMA employé avec le numéro CAS (Chemical Abstract Service). L'UDMA 1,6-bis(methacrylyloxy-26ethoxyarbonylamino)-2,4,4- triméthylehexane, développé en 1974 par Forster et Walker [35], est de plus en plus souvent utilisé dans les composites dentaires.

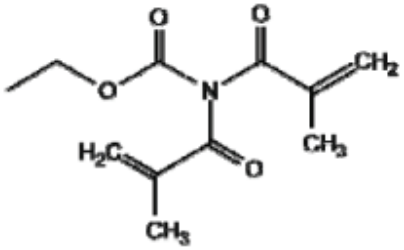
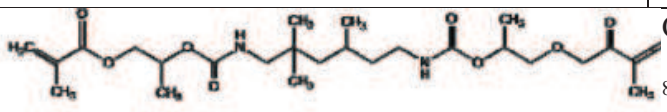
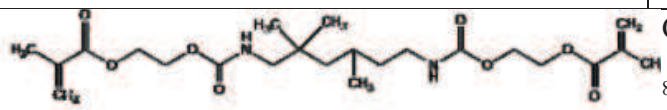
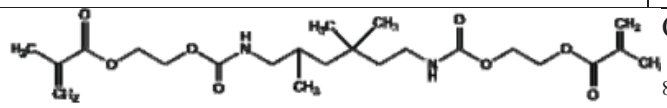
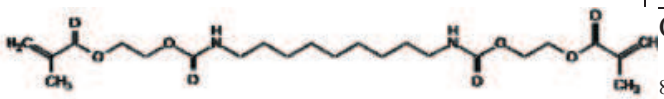
Avec une masse moléculaire plus petite que celle du Bis-GMA, sans les groupes hydroxyles, l'UDMA est beaucoup moins visqueux (23,1 Pa.s [8]) que le Bis-GMA. Cela permet d'incorporer un plus grand pourcentage de charges sans ajouter un diluant de faible poids moléculaire. En outre, le monomère UDMA est plus réactif que le Bis-GMA grâce à la flexibilité de sa structure moléculaire et avec les possibilités de réactions par transfert de chaîne avec le groupe N-H [95]. Cela induit un accroissement du DC atteint avant le début de la gélification [34], et aussi du DR [104].

L'UDMA a tendance à remplacer le Bis-GMA dans la formulation des composites [102]. Certains produits commerciaux contiennent l'UDMA comme seul monomère tandis que d'autres le combinent au bis-GMA.

Les polymères à base d'UDMA présentent quand même des inconvénients, tels que l'absorption d'eau, la rétraction de prise, et la toxicité…. Pour améliorer les propriétés mécaniques, physiques des polymères d'UDMA soit on modifie sa structure chimique en ajoutant des groupes acide

carboxylic [106] ou des substituants hydrophobes [50], soit on change le mode de polymérisation [72-74]. Cette dernière voie est aussi l'objectif de notre étude.

Tableau 1 : Les différentes formes d'UDMA [79]

Source	Structure moléculaire	Formule chimique	MM	CAS
ChemFinder		$C_{11}H_{15}NO_4$	225	indisponible
Dentsply De Trey GmbH		$C_{26}H_{42}N_2O_8$	498	105883-40-7
Esstech		$C_{23}H_{38}N_2O_8$	470	65256-52-2
Esstech		$C_{23}H_{38}N_2O_8$	470	41137-60-4
Degussa		$C_{23}H_{38}N_2O_8$	470	72869-53-0

4.2.1.2 Diluants ou contrôleurs de viscosité

Les monomères majeurs (Bis-GMA et UDMA), considérés comme les monomères de base dans la matrice résineuse, sont utilisés pour minimiser la rétraction de prise et augmenter le module élastique (E) des polymères. Par contre, ces monomères majeurs, possédant une grande viscosité, empêchent la mobilité moléculaire. L'addition des monomères mineurs comme TEGDMA (Triethylène glycol diméthacrylate) (Figure 23) et ses dérivés (MMA- Méthacrylate de méthyle, EGDMA- ethylène glycol diméthacrylate, DEGMA- diethylène glycol diméthacrylate) est la solution pour contrebalancer ce problème. Ces monomères mineurs sont ajoutés dans une proportion entre 20-50 % en poids [103]. Cela permet de réduire la viscosité globale de résine,

favoriser la conversion [23], faciliter la mise en œuvre clinique, élever la DR et incorporer plus de charges [33, 34, 36]. Les doubles liaisons pendantes de TEGDMA participent à former les cycles primaires qui augmentent la conversion mais ils ne contribuent pas à la formation de réseau. Les résines riches en TEGDMA réagissent initialement plus largement par réactions de cyclisations primaires aboutissant à une plus faible réticulation. Cela aboutie à la formation de polymères non homogènes [23]. C'est pourquoi, les propriétés mécaniques et physiques affectés par DR, telles que la résistance à la flexion et la rétraction volumétrique, sont compromises avec des systèmes ou les monomères de base sont en plus faible concentration. En plus, l'élution et donc le relargage des monomères qui sont corrélés positivement à la taille moléculaire [105] augmente aussi dans les composites riches en monomères mineurs.

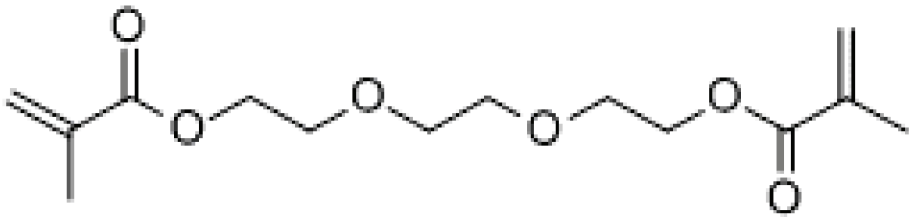


Figure 19 : TEGDMA

4.2.1.3 Inhibiteurs de prise

Les inhibiteurs utilisés dans les composites dentaires sont des substances ayant une forte réactivité avec les radicaux libres formés par la décomposition spontanée des initiateurs. Le rôle des inhibiteurs est d'éviter un début de polymérisation prématuré à température ambiante ou à la lumière, lors de la phase de stockage du matériau. Ce sont des dérivés de phénol : le butyl-hydroxytoluène (BHT : 2,6-di-tert-butyl-4 méthyle phénol) et le 4-méthoxyphénol (MEHQ).

4.2.1.4 Agents de polymérisation

Les agents de polymérisation sont des activateurs et des initiateurs qui lancent la réaction de polymérisation. Les initiateurs, ou amorceurs, sont décomposés par des activateurs pour former des radicaux libres qui provoquent l'ouverture des doubles liaisons et permettent la polymérisation à la température ambiante.

Pour la chémopolymérisation, les activateurs sont des amines (para amino acétate de méthyle, acides para toluène sulfoniques, thio-urées) et les initiateurs sont des peroxydes (peroxyde de benzoyle, peroxyde de cumène, tributylhydroperoxyde).

Pour le système de photopolymérisation, les activateurs sont les photons et l'initiateur est la camphroquinone, principalement.

4.2.2 Charges

Les charges sont généralement inorganiques et renforcent la résine. On peut les classer selon la nature, la forme et la taille.

- Selon la nature chimique de charges :

+ Les charges minérales sont de la Silice (SiO_2) sous formes cristallines comme la cristobalite, la tridymite et le quartz, ou sous forme non cristalline comme un verre boro-silicaté ; des métaux lourds (Sn, Ba, Zn) sont incorporé pour la radio opacité.

+ Les charges organiques constituées de résines prépolymérisées (triméthylolproprane triméthacrylate) ou céramiques organiquement modifiée (OrMoCers). Ils permettent de réduire la rétraction de polymérisation, le coefficient d'expansion thermique et d'améliorer les propriétés optiques.

+ Les charges organo-minérales sont organisées autour d'un noyau minéral (silice vitreuse) et son revêtement de matrice résineuse prépolymérisée.

- Selon la morphologie de charges :

Il s'agit des formes de charges produites issus du mode de préparation : la forme anguleuse obtenue par broyage et attrition ; la forme arrondie suivie d'un processus de frittage et la forme sphérique venue de la procédé sol-gel ou atomisation.

- Selon la taille des charges : C'est le paramètre qui est utilisée pour classer les composites. : Classification proposée par Ferracane [33] (Figure 24).

+ Macrocharge : la taille est de 10-50 µm

+ Microcharge : la taille est de 40-50 nm

+ Hybride : mélange des charges ayant la taille de 10-50 µm et 40 nm

+ Hybride de mid charge : mélange des petites particules ayant la taille de 1-10µm et de 40 nm

+ Hybride de mini charge : mélange des petites particules ayant la taille de 0,6-1µm et de 40 nm

+ Nanocharge : la taille est de 5-100 nm.

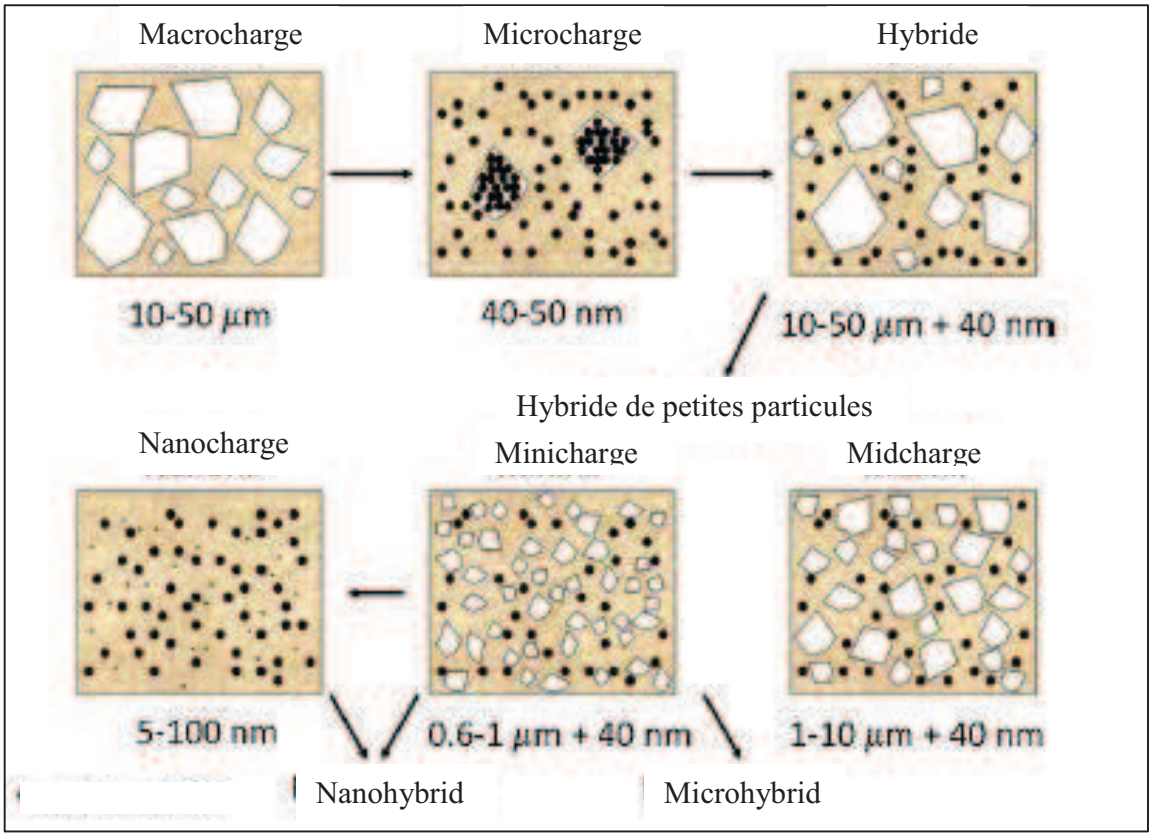


Figure 24 : La distribution granulométrique des charges [33]

Les propriétés physiques/mécaniques sont fortement influencées par la taille, la forme et le pourcentage de charge [67, 82]. Il s'agit de la corrélation positive entre la quantité de charge et de la dureté, la résistance à la compression [57] et la corrélation négative avec la rétraction de polymérisation [39], l'absorption d'eau et le coefficient de dilatation thermique [57]. Par contre, plus la taille des charges augmentent, plus la concentration de contrainte augmente, la résistance en flexion diminue [108]. C'est pourquoi, la diminution de la taille de particules de charges incorporées dans la matrice résineuse des composites dentaires commerciales a continué à se réduire au cours des années [43]. Un aspect intéressant est l'effet des charges sur les propriétés optiques du composite. Lorsqu'un rayon de la lumière interagit avec la surface du composite, une partie de la lumière est réfléchie et une autre partie est diffusée et réfractée. La densité de charge détermine comment la lumière est dispersée au sein de matériau. Dans les régions de faible proportion de charge, la dispersion est plus faible que celle dans les régions plus dense [67]. En plus, le rapport de fraction volumique entre la charge et la matrice influence la dispersion et l'absorption de la lumière et en conséquence les propriétés optiques et esthétiques [118].

4.2.3 Silane

L'incorporation de charge dans la matrice organique influence fortement et améliore les propriétés du composite à condition que les charges soient liés chimiquement à la matrice polymère. Le silane (Figure 25), une molécule bi fonctionnelle amphiphile, dont une extrémité permet une liaison au polymère par les groupes méthacrylate pendant la polymérisation et l'autre extrémité permet une liaison au charge siliceux, lie les charges a la matrice. Les organosilanes, tel le 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane, mercaptopropyl triméthoxysilane, sont généralement utilisés.

Cette liaison entre les charges et la matrice permet la distribution des contraintes mécaniques générées pendant la fonction. Le résultat net est un matériau avec des propriétés supérieures à celles de la charge et de la matrice. La liaison améliore également la rétention des charges au cours de l'action abrasive sur la surface du composite lors de la mastication.

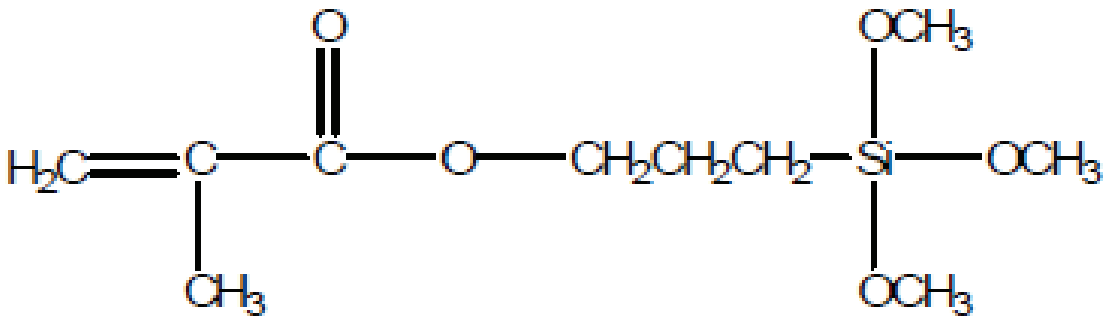


Figure 25 : Silane

4.3 Propriétés physico-chimiques

4.3.1 Propriétés thermiques

Les composites présentent un grand coefficient de dilatation thermique. Le coefficient de dilatation thermique des composites varié (de 25.10^{-6}/°C pour des composites macrochargés à 45.10^{-6}/°C pour des composites microchargés). Ce qui est 2 à 4 fois celui des tissus dentaires (émail : $11{,}4.10^{-6}$/°C ; dentine : $8{,}3.10^{-6}$/°C) [115]. Les polymères ont une tendance à se dilater et à se contracter avec une amplitude beaucoup plus grande que celle des tissus dentaire. Les changements dimensionnels de composite lors de changements de température dans la bouche induisent des contraintes à l'interface dent-composite qui augmente la capacité de percolation marginale.

Conductibilité thermique.

La conductibilité thermique des résines composites (1,09 $W.m^{-1}.K^{-1}$) est faible et proche de celle de l'émail (0,93 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et de la dentine (0,64 $W.m^{-1}.K^{-1}$), contrairement à l'amalgame (83 $W.m^{-1}.K^{-1}$) [115].

4.3.2 Absorption hydrique et solubilité

En raison du volume libre dans les polymères, les molécules d'eau sont capables d'être absorbée et de diffuser entre les chaînes de polymère. Ce phénomène a des aspects positifs et négatifs. Quand le polymère absorbe de l'eau, les chaines de polymères sont écartées légèrement, provoquant une expansion qui permet de compenser partiellement la rétraction de polymérisation, aboutissant à une amélioration l'étanchéité marginale [13, 109]. L'aspect négatif, l'eau absorbée est responsable de la rupture hydrolytique de la liaison entre le silane et les charges et la dégradation hydrolytique du polymère [99]. Cela induit aussi la détérioration des propriétés mécaniques/physiques telles que la résistance à la flexion et module d'élasticité [77], la résistance à la traction [98] et la stabilité de la couleur [93]. En plus, l'absorption de l'eau par des composites a été corrélée à une diminution de la dureté de surface et de la résistance à l'abrasion [88]. Le processus d'absorption d'eau est progressif, et dure plusieurs semaines et même plusieurs mois pour arriver à son stade final. Les études ont montré que l'eau est absorbée principalement dans la résine matricielle en fonction de sa structure et de son taux [27, 87]. Donc, les composites faiblement chargé et/ou avec un faible de degré de conversion absorberont plus d'eau.

La solubilité ou le relargage est aussi une caractéristique importante qui montre que la masse perdue de composite équivaut à la masse des monomères élués dans le solvant. Les principaux

éléments libérés détectés dans l'eau comprennent des oligomères ou des monomères résiduels. Par conséquent, une polymérisation incomplète provoque une augmentation du relargage. La plus grande partie de la dissolution a lieu dans les premières heures [75].

La norme ISO 4049 est utilisé internationalement pour déterminer l'absorption et la solubilité du composite. Selon cette norme, la valeur maximale recommandée de l'absorption d'eau doit être $\leq 40\ \mu g.mm^{-3}$ et la solubilité à $\leq 7,5\ \mu g.mm^{-3}$.

4.4 Biocompatibilité

La biocompatibilité des matériaux dentaires est une considération importante pour le patient, le clinicien, le technicien de laboratoire et le fabricant. Idéalement, ce type de matériau dentaire utilisé dans la cavité buccale devrait être bio inerte pour tous les tissus oraux, la gencive, la muqueuse, la pulpe et l'os. En outre, il ne devrait contenir aucun substance toxique, libérable, ou diffusible qui peut être absorbées dans le système circulatoire, causant des réponses systémiques, y compris des effets cancérigène ou tératogène. Ces matériaux devraient aussi ne pas avoir des agents qui pourraient provoquer une sensibilisation ou une réponse allergique chez un patient sensibilisé.

Pourtant, le relargage des monomères et des autres substances du composite due à la polymérisation incomplète est toujours un des risques à considérer pour la biocompatibilité. Le DC n'atteints jamais 100 %, surtout à la surface de composite à cause d'effet d'inhibition de l'oxygène (le DC peut diminuer jusqu'à 20 %) [28]. Grâce aux efforts de l'industrie, le pourcentage des monomères libres a diminué pendant les 10 années passées mais le problème n'est pas toujours supprimé. La quantité des monomères résiduels libres jusqu'à maintenant a été évalué dans un intervalle de 1,5-5 %. Cependant, ceci est assez pour induire des réactions cytotoxiques, allergiques et mutagéniques [80, 92, 100]. Des études histologiques sur l'effet des molécules de monomère résiduel sur tissu de la pulpe ont montré un degré modéré de cytotoxicité, même à de faibles concentrations ; les méthacrylates réactifs peuvent être suffisantes pour entraîner la transformation de la cellule, conduisant à un phénotype pathologique ou la mort cellulaire [116].

Certains de ces monomères de petite taille peuvent pénétrer dans le corps au travers des gants et des masques standards, donc, non seulement les patients, mais les personnels dentaires peuvent être exposés à ces substances [92]. TEGDMA avec sa petite taille est le monomère libéré en concentration élevée. Ce monomère peut pénétrer les membranes et réagir avec des molécules intracellulaires. A une concentration de > 2,5 mM, TEGDMA et HEMA (hydroxy éthyle

méthacrylate) induisent une réduction importante de glutathione intracellulaire (GSH) qui est responsable d'activité de détoxification cellulaire et provoque la cytotoxicité sévère dans des cultures de fibroblastes du ligament parodontal humaines [60] après 2-6 h d'exposition.[26, 101]. Non seulement TEGDMA mais d'autres monomères ont présenté un effet toxique sur les fibroblastes gingivaux humaines isolés [40]. La tyrosine phosphorylation intracellulaire est inhibée par HEMA [47] et cette dernière provoque aussi l'inhibition de la croissance de cellule [16]. L'évaluation de la mutagénécité a montré que TEGDMA provoque de grandes délétions de l'ADN dans les cellules des mammifères [91, 92]. En utilisant le test Comet (test d'électrophorèse de microgel de cellule unique alcaine), TEGDMA, UDMA et Bis-GMA entraînent la migration de l'ADN [52]. Les études récentes ont montré le potentiel d'induire des cassures double du brin de l'ADN dans les fibroblastes gingivaux humaines par Bis-GMA, UDMA, TEGDMA et HEMA [116, 117]. Des données plus récentes montrent que les monomères libres sont des facteurs de risque possible pour l'initiation de la tumeur des glandes salivaires humaines [51]. Une perturbation dans le cycle cellulaire des cellules de carcinome épidermique oral et fibroblastes de prépuce humains après incubation avec UDMA a été rapporté [70]. Plusieurs études ont montré l'induction de la mort cellulaire et la nécrose par UDMA [3, 83] via ROS (Reactive Oxygen Species) [15]. La cytotoxicité de Bis-GMA a été montré sur l'induction des nécroses et apoptoses par l'activation de la caspase sur les modèles animaux [58]. La cytotoxicité des monomères augmente selon l'ordre HEMA<TEGDMA<UDMA<Bis-GMA [83, 113]. Au début de la mise en place de la restauration en composite, ils sont plus cytotoxique qu'après vieillissement. Cependant, les effets à long terme devraient également être pris en considération. Cette réaction dépend aussi de la perméabilité et de l'épaisseur de la dentine résiduelle qui absorbe les monomères libres et, par conséquent, contribue à la diminution de la cytotoxicité du matériau [12].

Le Bisphenol A (BPA) et ses dérivés ont tendance à être rejeté. Pourtant, des données récentes montrent qu'il convient de distinguer. Le Bis GMA et le BisEMA ne peuvent pas être hydrolysée pour donner du BPA par opposition au BisDMA et aux polycarbonates [17, 45, 46]. Arenholt-Bindslev a indiqué l'augmentation importante de l'activité estrogénique dans la salive recueillie immédiatement après la mise en place d'un produit adhésif contenant BisDMA [6]. Cependant, même avec une restauration à base de BisDMA, le niveau de BPA dans la salive revient aux niveaux de base pendant plusieurs heures ou quelques jours [6, 120] (Figure 26). En fait, beaucoup d'autres études ont démontré que l'exposition humaine au BPA provenant de matériaux dentaires est minime et ne pose pas des effets défavorable connu sur la santé [45].

En outre, la présence et les effets des bactéries à l'interface dent-composite constituent des facteurs importants. L'EGDMA et TEGDMA favorisent la prolifération de microorganismes cariogène tels que Lactobacillus acidophilus et Streptococus sobrinus [41]. Le TEGDMA stimule la croissance des S. mutans et S. salivarius de la manière dépendante du pH [51]. Cela explique la formation de la carie secondaire développant sous le matériau contenant de la résine. En plus, les exotoxines bactériennes ont des effets nocifs sur les cellules de la pulpe après la diffusion dans les tubules de la dentine [38]. Des études récentes in vivo de la biocompatibilité montrent que les composites polymérisés complètement ou incomplètement, provoquent peu d'irritation de la pulpe si un joint marginal adéquat est présent. On a démontré que le degré élevé de sensibilité après la mise en place d'une restauration est une conséquence de l'invasion microbienne provenant de l'environnement buccal et pas de la toxicité chimique direct du composite.

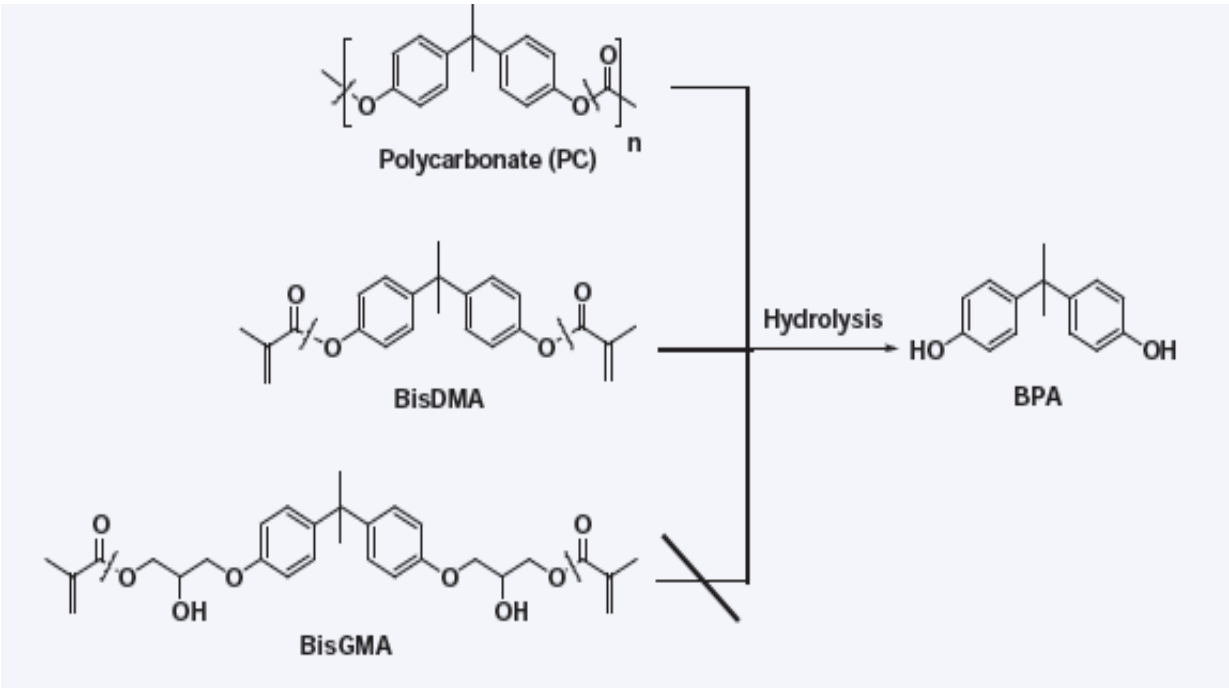


Figure 26 : L'hydrolyse de la liaison ester de BisDMA et carbonate forme BPA alors que la liaison éther de Bis-GMA est résistant à l'hydrolyse [17]

5. Objectifs

L'objectif de ce travail est de développer une nouvelle génération de composite dentaire sous forme de bloc destinée à la CFAO, avec des meilleures propriétés mécaniques, une stabilité chimique améliorée et un relargage diminué. Ce travail est divisé en trois étapes. Pour la

première, l'objectif a été d'étudier les propriétés mécaniques, physiques et le relargage de monomères d'un polymère à base d'UDMA obtenu par une polymérisation sous haute température et haute pression. L'objectif de la deuxième étape a été d'étudier la haute pression optimale pour la polymérisation sous haute température du même polymère. Et pour la troisième étape, l'objectif a été de réaliser un composite en bloc pour CFAO et de caractériser ses propriétés mécaniques et physiques.

6. Première étude : Uréthane diméthacrylate polymérisé sous haute température-haute pression – les propriétés mécaniques et le relargage de monomère

Publication internationale concernant ce chapitre:

High-temperature high-pressure polymerized urethane dimethacrylate—Mechanical properties and monomer release. Dent Mater. 2014, 30 (3):350-56.

Anh Chi Phan[a], Mie-leng Tang[a], Jean-François Nguyen[a] , N. Dorin Ruse[b], Michaël Sadoun[a].

[a] *Unité de Recherches Biomatériaux Innovants et Interfaces (URB2I-EA4462), Faculté de chirurgie dentaire, Université Paris Descartes, Sorbonne Paris Cité, Paris, France*

[b] *Faculty of Dentistry, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada*

Résumé:

L'objectif de cette étude a été de déterminer les propriétés mécaniques/physiques sélectionnés et la libération de monomères d'un polymère à base d'UDMA, polymérisé à haute température-haute pression (HT-HP).

Méthode : La résistance à la flexion (σ_f), la dureté, la ténacité à la rupture (K_{IC}) et la densité (ρ) ont été déterminés pour 5 blocs de la résine UDMA, produites via des protocoles de polymérisation différents. La chromatographique liquide à haute pression (HPLC) a été utilisé pour déterminer la libération des monomères de ces 5 polymères. Le test statistique ANOVA à un facteur, le test à postériori de Scheffé (α=0,05) et les statistique Weibull (pour σ_f) ont été utilisés pour analyser les résultats.

Résultats : Les résultats ont montré que la polymérisation à HT-HP aboutit à l'augmentation significative ($p<0,05$) de σ_f et ρ, ainsi qu'une augmentation de module Weibull ; par contre, aucune différence significative n'a été trouvée dans la dureté et K_{IC}. Une libération de monomères significativement plus faible ($p<0.05$) a été détecté pour les groupes HT/HP.

Signification: Les résultats de cette étude suggèrent que la polymérisation à HT-HP affecte la structure du réseau et conduit aux polymères UDMA avec des propriétés mécaniques, physiques améliorées et le réduit considérable de la libération de monomère. La faible élution de monomère des polymères polymérisés à HT-HP suggère l'accomplissement d'un degré plus élevé de conversion et un faible degré de l'inhomogénéité en ce qui concerne les domaines de microgels. Cependant, les résultats ne peuvent pas expliquer entièrement l'augmentation spectaculaire des

propriétés mécaniques/physiques rapporté précédemment pour les blocs de résines de composites, qui pourrais probablement être en raison de la meilleure interaction charge-matrice offerte par la polymérisation à HT-HP.

DENTAL MATERIALS 30 (2014) 350–356

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema

High-temperature high-pressure polymerized urethane dimethacrylate—Mechanical properties and monomer release

Anh Chi Phan[a], *Mie-leng Tang*[a], *Jean-François Nguyen*[a], *N. Dorin Ruse*[b], *Michaël Sadoun*[a,*]

[a] *Unité de Recherches Biomatériaux Innovants et Interfaces (URB2I-EA4462), Faculté de chirurgie dentaire, Université Paris Descartes, Sorbonne Paris Cité, Paris, France*

[b] *Faculty of Dentistry, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada*

ARTICLE INFO

Article history:
Received 26 September 2013
Received in revised form
6 December 2013
Accepted 17 December 2013

Keywords:
High-temperature high-pressure polymerization
UDMA
Mechanical properties
Physical properties
Monomer release

ABSTRACT

Objective. This study was conducted to determine selected mechanical/physical properties of and monomer release from high-temperature high-pressure (HT/HP) polymerized urethane dimethacrylate (UDMA).

Methods. Flexural strength (σ_f), hardness, fracture toughness (K_{IC}), and density (ρ) were determined for five UDMA resin blocks produced via different polymerization protocols. High performance liquid chromatography (HPLC) was used to determine monomer release from the five polymers. One way ANOVA, Scheffé multiple means comparisons ($\alpha = 0.05$), and Weibull statistics (for σ_f) were used to analyze the results.

Results. The results showed that HT/HP polymerization resulted in a significant ($p < 0.05$) increase in σ_f and ρ, along with an increase in Weibull modulus. No significant differences were found in hardness and K_{IC} between the two HT/HP polymerized materials. A significantly lower ($p < 0.05$) monomer release was detected for the HT/HP polymerized groups.

Significance. The results of this study suggest that HT/HP polymerization affects the network structure and leads to UDMA polymers with improved mechanical/physical properties and with dramatically reduced monomer release. The low elution of monomers from HT/HP and HP polymerized materials suggests the achievement of a higher degree of conversion and a lesser degree of inhomogeneity with regards to microgel domains. The results, however, cannot fully explain the dramatic increase in mechanical/physical properties reported previously for RCB, improvements that may be due to a better filler-matrix interaction afforded by HT/HP polymerization.

© 2013 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

It took 40 years for computer-aided design/computer aided manufacturing (CAD/CAM) to become a widely spread technology in dentistry [1]. From the dental laboratory perspective, it offers several advantages, including automation of fabrication procedures, increased quality, minimized inaccuracies, and faster delivery [2]. Ceramic and resin composite

* *Corresponding authors at*: Biomatériaux, Faculté de chirurgie dentaire 1 rue Maurice Arnoux 92120 Montrouge, France. Tel.: +39 1 58 07 68 02.
E-mail address: sadounm@wanadoo.fr (M. Sadoun).

0109-5641/$ – see front matter © 2013 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2013.12.009

blocks for CAD/CAM-produced indirect dental restorations is a fast growing segment of the dental material market [3,4].

While ceramic blocks, due to their superior aesthetics and mechanical properties have been the most used materials for CAD/CAM, easier machinability, considerable reduction in manufacturing time and wear on cutting tools, purportedly easier repair, and lower cost lead to the development of resin composite blocks (RCB) as a viable alternative [3,5]. The three main constituents of dental resin composites are the matrix, the filler, and a coupling agent that provides bonding between them. Commonly used monomers in the resin matrix are bisphenol A-glycidyl methacrylate (Bis-GMA) and urethane dimethacrylate (UDMA), combined with triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) to adjust viscosity. As part of the continuous effort to improve the mechanical properties of RCB, we have recently reported on the dramatic effect of high-temperature high-pressure (HT/HP) polymerization on the properties of commercial [6] and experimental resin composites [7].

The aim of this study was to assess the effect of HT/HP polymerization on the mechanical properties of and monomer release from the polymer alone, in order to better understand the results obtained for resin composites. Due to concerns related to the toxicity of bis-phenol A (BPA), we decided to base our experimental composites on UDMA [7]. Other advantages of UDMA over Bis-GMA are its lower molecular weight (and consequently higher concentration of double bonds) as well as lower viscosity due to the presence of flexible urethane or carbamate linkages and absence of aromatic groups, which may improve toughness of the polymer/composite [8,9]. The null hypotheses tested were: (1) mechanical/physical properties of and monomer release from HT/HP polymerized UDMA are not different from those of control thermo-cured or light-cured UDMA polymers; (2) mechanical/physical properties of and monomer release from HP/HT polymerized UDMA are not affected by the presence/absence of an initiator.

2. Materials and methods

The monomer used in this study was UDMA (MW = 470.56; CAS 72869-86-4; Esstech, Germany). Table 1 summarizes the materials, the polymerization parameters, and the group designation of the five UDMA polymers made, while the experimental details are given below.

2.1. Control, light-cured UDMA (group LC)

The monomer was mixed with 100 ppm hydroquinone monomethyl ether (HQME, Fluka, France), 0.5% (weight) camphoroquinone (CQ, Aldrich, Germany), and 1% (weight) 4,N,N-trimethylanilin (TMA, Aldrich, Germany) in a planetary mixer (Thinky AR 250, Tokyo, Japan). The mix was left at room temperature for 1 day before being cast into (2 × 4 × 20) mm silicone molds. Light-curing was performed three times (ones in the middle of the sample and once on each extremity of the sample) for 40 s each, with a LED curing unit (Radii, SDI, Victoria, Australia) operated at a power density of 1200 mW/cm^2 (measured with a curing radiometer, Dentsply Caulk, Milford, USA).

2.2. Control, thermo-cured UDMA (group TC)

The monomer was mixed with initiator, 0.5% benzoyl peroxide (BPO; Sigma Aldrich, Steinheim, Germany); 100 g was placed inside a flexible silicone tube (25 mm internal diameter) and was thermally cured at 90 °C, at ambient pressure (0.1 MPa), in a furnace (Memmert, Schwabach, Germany), for 4 h.

2.3. Experimental, HP cured UDMA (group 90I300)

The composition (monomer with 0.5% BPO) and curing temperature (90 °C) for this group was the same as that of the **TC** control group, the difference being the high pressure during curing. The monomer-initiator mix (100 g) was placed inside a flexible silicone tube (25 mm internal diameter) and cured at 90 °C under high pressure (300 MPa), in a custom-built autoclave, for 4 h.

2.4. Experimental, HT/HP cured UDMA (group 190I300)

The composition (monomer with 0.5% BPO) for this group was the same as that of the **TC** control group, the difference being the high temperature and high pressure during curing. This group differed from **90I300** group by the high temperature during curing. The monomer-initiator mix (100 g) was placed inside a flexible silicone tube (25 mm internal diameter) and cured at 190 °C under high pressure (300 MPa), in a custom-built autoclave, for 1 h.

2.5. Experimental, no initiator HT/HP cured UDMA (group 190NI300)

This group differed from the experimental **190I300** group by the absence of an initiator. The monomer (100 g) was placed inside a flexible silicone tube (25 mm internal diameter) and

Table 1 – Experimental group, materials, and polymerization parameters.

Group	Manufacturer	Polymer*	Initiator#	Polymerization parameters
LC	Laboratory	100% UDMA	0.5% CQ+ 1% 4,N,N-TMA + 100 ppm MEHQ	Light-cured
TC	Laboratory	100% UDMA	0.5% PBO	90 °C, 0.1 MPa for 4 h
90I300	Laboratory	100% UDMA	0.5% PBO	90 °C, 300 MPa for 4 h
190I300	Laboratory	100% UDMA	0.5% PBO	190 °C, 300 MPa for 1 h
190NI300	Laboratory	100% UDMA	None	190 °C, 300 MPa for 1 h

* UDMA is urethane dimethacrylate.
\# BPO is benzoyl peroxide; CQ is camphoroquinone; TMA is 4,N,N-trimethylanilin; HQME is hydroquinone monomethyl ether.

cured at 190 °C under high pressure (300 MPa), in a custom-built autoclave, for 1 h.

2.5.1. *Thermo-polymerization under high pressure*

A differential scanning calorimeter (DSC 823, Mettler Toledo, Greifensee, Switzerland) was used to determine the thermo-polymerization temperature of UDMA without initiator at atmospheric pressure (0.1 MPa). Since the determined polymerization temperatures were in the (160–190) °C range, it was decided to perform all the polymerization reactions at 190 °C. Thereafter, approximately 100 g of UDMA, with or without BPO, was placed inside a flexible silicone tube (25 mm internal diameter, 1 mm thickness), which was then introduced into a custom-built autoclave with pressure and temperature control (LabVIEW version 8.6, National Instruments, USA). A thermocouple was placed in the proximity of the sample to enable accurate monitoring and, via feed-back, control of the temperature. In the first stage, the pressure within the autoclave was increased to 300 MPa at a rate of 1 MPa/s at ambient temperature. In the second stage, the temperature was increased to 90 °C or to 190 °C, at a rate of 2 °C/min. The sample was then maintained at 300 MPa and 90 °C/190 °C for 60 min before being cooled off and the pressure released at a temperature inferior to 60 °C.

2.5.2. *Flexural strength*

One part of each polymer block was cut with an Isomet saw (Buehler) under water irrigation, into 30 rectangular bars (2 × 4 × 20) mm. Each bar was polished under water irrigation up to a final 4000 grit silicon carbide (SiC) paper and its dimensions were measured with a digital caliper (Mitutoyo Co., Kawasaki, Japan) before being tested. Flexural strength (σ_f) was determined by loading the samples in a three point bending device (with a 16 mm span) at a cross-head speed of 1 mm/min, using a computer controlled (NexyGen®, Lloyd, UK) Lloyd LRX (Lloyd, UK) universal testing machine. Flexural strength (in MPa) was calculated using the formula:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2hc^2}$$

where F is the load (in N) at fracture, L the specimen span (in mm), h the specimen width (in mm), and c the specimen height (in mm).

2.5.3. *Fracture toughness*

One part of each polymer block was cut, with an Isomet saw under water irrigation, into eight rectangular bars (8 × 8 × 15) mm, which were then wet ground on 1200 grit SiC to obtain (6 × 6 × 6 × 12) mm equilateral triangular prisms. Fracture toughness (K_{IC}) was determined using the notchless triangular prism (NTP) specimen K_{IC} test. The prisms were secured into one half of the specimen holder and a sharp scalpel was used to create a small (<0.1 mm-deep) defect along the loading edge before securing the second half of the specimen holder. The specimens were loaded in tension, using a computer controlled (Bluehill 2, Instron) universal testing machine (Instron model 4301, Instron Canada Inc.), at a crosshead speed of 0.01 mm/min until crack arrest or fracture. The maximum load (in N) recorded before crack arrest or complete failure (P_{max}) was used to calculate K_{IC} in MPa.m$^{1/2}$ using the following equation, proposed by Barker and adopted by ASTM standard E1304:

$$K_{IC} = Y^*_{min}\frac{P_{max}}{DW^{1/2}}$$

where Y^*_{min} is the minimum dimensionless stress intensity coefficient (28 for NTP samples [2]) D the specimen holder diameter (12 mm), and W the specimen holder length (10.4 mm).

2.5.4. *Hardness*

Fractured σ_f specimens were used for micro-hardness determinations. The specimens were surface coated with a thin (~10 nm) gold layer, in a sputter-coater (SC500, Bio-Rad, UK), in order to improve reading. Surface micro-hardness was measured by means of a Vickers indenter (MH3, Metkon, Bursa, Turkey), with 10 N load and 20 s dwell time. Thirty determinations on 10 specimens were made for each material.

2.5.5. *Density*

Fractured K_{IC} specimens were used for density determinations. The density of samples was determined based on Archimedes' principle using a XS205 (Mettler Toledo, Greifensee, Switzerland) balance. They were weighed in air and in deionized water and the density (in g/cm^3) was then calculated using the following formula:

$$\rho = \frac{A(\rho_w - \rho_a)}{A - B} + \rho_a$$

where ρ is the density of the sample (in g/cm^3), A the mass (in g) of the sample in air, B the mass (in g) of the sample in deionized water, ρ_w the density (in g/cm^3) of deionized water determined from the measurement of water temperature, and ρ_a the density of air (0.0012 g/cm^3). Thirty determinations on five specimens were made for each material.

2.5.6. *Analysis of monomer release with high-performance liquid chromatography (HPLC)*

From the tested 3 point bending specimens, 18 half-bars of each polymer were randomly selected, their surface area and weight were measured and recorded, and they were placed into three vials (six half-bars per vial). Each vial was then filled with 10 mL of 75% (volume) ethanol and 25% (volume) water, prepared from HPLC-grade ethanol and HPLC-grade water (Fisher Scientific, Bishop Meadow Road, UK). The vials were sealed and stored in an oven (Memmert, Schwabach, Germany) at 37 °C. After 1 d, 7 d, 14 d, and 28 d storage, three 20 μL aliquots of each vial were removed with a micro-syringe for HPLC analysis.

The HPLC analysis was conducted using an Agilent 1260 Infinity Quaternary LC (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany), equipped with a quaternary pump (model G1311B) and a UV diode array detector (model G4212B). The column used was Poroshell 120 EC-C18 (Agilent Poroshell, USA) with an internal diameter of 4.6 mm, length of 50 mm, and a filler-particle size of 2.7 μm. The solvent was HPLC-grade 65% acetonitrile (Fisher Scientific, Bishop Meadow Road, UK) in HPLC water, used in isocratic conditions with a flow rate of 1 μL/min [10]. The elution was performed at room temperature and monitored in the whole UV range. For quantification, the 210 nm spectra, where UDMA exhibits significant

Table 2 – Results[$] (mean ± SD) of the physical/mechanical properties and of the statistical analysis[#].

Group[*]	LC	TC	90I300	190I300	190NI300
Property					
σ_f (in MPa) ($n=30$)	159.8 ± 10.7^{c}	171.8 ± 11.6^{b}	174.1 ± 9.9^{b}	191.4 ± 11.2^{a}	184.8 ± 10.9^{a}
Hardness (in HVN) ($n=30$)	20.89 ± 0.77^{ab}	20.57 ± 0.16^{b}	20.98 ± 0.35^{a}	21.23 ± 0.31^{a}	21.08 ± 0.55^{a}
K_{IC} (in MPa.m$^{1/2}$) ($n=9$)	1.22 ± 0.22^{a}	0.87 ± 0.14^{b}	1.38 ± 0.22^{a}	1.36 ± 0.28^{a}	1.23 ± 0.25^{a}
Density (in g/cm^3) ($n=30$)	1.1933 ± 0.0014^{d}	1.1965 ± 0.0003^{c}	1.2004 ± 0.0002^{b}	1.2043 ± 0.0002^{a}	1.2008 ± 0.0002^{b}
Weibull modulus	15.99	16.08	18.69	18.75	18.41
$\sigma_{63.21\%}$ Weibull strength	164.02	177.68	179.47	196.37	190.57

[$] Highlighted values are the highest recorded for the tested property.
[#] Same superscript letters indicate statistically homogeneous subgroups within a tested property (Scheffé test, α=0.05).
[*] **LC**—UDMA with initiator photopolymerized; **TC**—UDMA with initiator polymerized at 90 °C 0.1 MPa for 1 h; **90I300**—UDMA with initiator polymerized at 90 °C 300 MPa for 4 h; **190I300**—UDMA with initiator polymerized at 190 °C 300 MPa for 1 h; **190NI300**—UDMA without initiator polymerized at 190 °C 300 MPa for 1 h.

absorption, were used. Identification of the analyte, UDMA, was made based on the retention time of the UDMA peaks registered for the standard solutions (1.327 min).

For quantitative analysis, a calibration curve was constructed using seven 10 mL solutions of UDMA [(10^{-3}; 10^{-4}; 10^{-5}; 5×10^{-6}; 10^{-6}; 5×10^{-7}; and 10^{-7}) mol/L] which were obtained from the stock solution sequential dilution. The 1×10^{-3} mol/L UDMA stock solution was prepared by dissolving the appropriate amount of UDMA in 75% (volume) ethanol and 25% (volume) water. These solutions were stored at ambient temperature. Linearity of the calibration curve, based on the quantitative determination of UDMA in the seven solutions, was assessed by linear regression analysis. The relationship obtained for the linear peak area (A) – concentration (c) for the analyte (UDMA) was: $A = 2.03494\times10^{7}\times c$, with a correlation coefficient $R^2 = 0.99168$ and $\sigma = 16.17527$ (where A = peak area and c = concentration).

The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) were determined using calibration in the low concentration region [(1×10^{-7}, 5×10^{-6}, 1×10^{-6}, 5×10^{-5}, 1×10^{-5}) mol/L] [10,11]. Their values were calculated from the calibration curve according to the formula:

$$\mathrm{LOD} = \frac{3.3\sigma}{S} \quad \text{and} \quad \mathrm{LOQ} = \frac{10\sigma}{S}$$

where σ = standard residual deviation of intercept and S = the slope.

The accuracy of the procedure was checked using the standard addition method. One real sample was spiked with appropriate volumes of a standard solution of UDMA and satisfactory results for the recovery, ranging from 102.48% to 105.72%, confirmed that the method was accurate and appropriate for quantitative analysis.

2.5.7. *Statistical analysis*

The results were analyzed by one way ANOVA followed, if warranted, by Scheffé multiple means analysis, all performed at 0.05 level of significance.

Weibull statistics parameters were calculated for σ_f results using the Weibull statistics option in Excel® (Microsoft,USA). The description of the Weibull distribution is given by [12]:

$$P_f = 1 - e^{-(\sigma/\sigma_0)^m}$$

where m is the shape parameter (Weibull modulus), σ_0 is the scale parameter or characteristic strength $\sigma_{63.21\%}$, and P_f is the fracture probability, also defined by the relation:

$$P_f = \frac{\kappa}{N+1}$$

where κ is the rank in strength from least to greatest and N denotes the total number of specimens in the sample.

3. Results

The results of the physical/mechanical properties are summarized in Table 2, along with the results of the statistical analysis. Fig. 1 presents Weibull plots for σ_f results.

With regards to σ_f, significantly higher results were obtained for the two HT/HP polymers (**190I300** and **190NI300**) ($p<0.05$) than for the all the other groups. The results also suggested that thermo-polymerization at 90 °C, with or without added pressure (**90I300** and **TC**), lead to higher σ_f compared to the light-cured polymer (**LC**), which had the lowest σ_f. These findings were confirmed by the ranking of the corresponding characteristic Weibull strengths. Moreover, the Weibull moduli of the materials polymerized under pressure (**90I300, 190I300** and **190NI300**) were higher than those of the two control groups, with the **LC** material having the lowest value.

With regards to hardness, the values recorded were within ~3% of each other. The lowest value was obtained for the light-cured group (**LC**), which was not statistically different from that of **TC**. No other significant differences were identified.

With regards to K_{IC}, the value for the light-cured group (**LC**) was significantly lower than that of all the other groups, which were not significantly different from each other.

With regard to ρ, the significantly higher values were obtained for the three materials polymerized under pressure, with the HT/HP polymer (**190I300**) having a significantly higher ρ than the other two (**90I300** and **190NI300**). The control **LC** group had a significantly lower ρ than **TC**, the other control group.

Table 3 summarizes the results of the cumulative monomer release from the five polymers over 28 days, while Fig. 2 presents the same results graphically along with lines corresponding to LOD and LOQ.

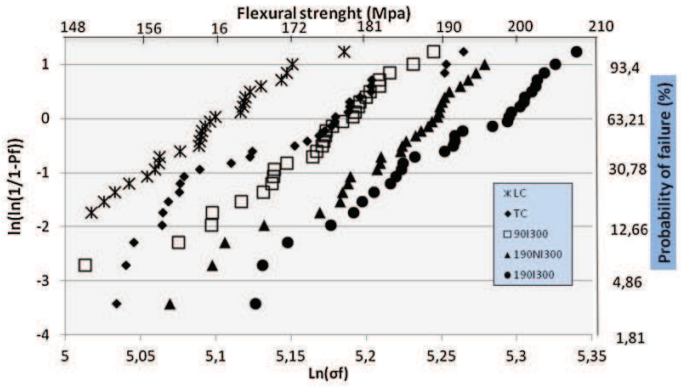


Fig. 1 – Weibull plot of the flexural strength (σ_f) results.

Table 3 – Results (mean ± SD) of cumulative UDMA release (in M/g/cm^2 × 10^{-6}; $n = 12$) and of the statistical analysis[#].

Time immersion	1 day	7 days	14 days	28 days
Group[*]				
LC	120.43 ± 32.26[a]	263.13 ± 57.30[a]	300.10 ± 50.50[a]	323.48 ± 39.71[a]
TC	6.68 ± 0.26[b]	22.28 ± 0.65[b]	35.63 ± 0.98[b]	57.39 ± 1.77[b]
90I300	0.12 ± 0.04[d]	0.15 ± 0.20[d]	0.08 ± 0.02[e]	0.12 ± 0.02[d]
190I300	0.04 ± 0.01[e]	0.11 ± 0.02[d]	0.19 ± 0.05[d]	0.29 ± 0.06[d]
190NI300	0.31 ± 0.12[c]	1.00 ± 0.38[c]	1.66 ± 0.63[c]	2.70 ± 1.09[c]
LOD		2.62 × 10^{-6} mol/L		
LOQ		7.95 × 10^{-6} mol/L		

[#] Same superscript letters indicate statistically homogeneous subgroups within a time period (Scheffé test, $\alpha = 0.05$).

[*] **LC**—UDMA with initiator photopolymerized; **TC**—UDMA with initiator polymerized at 90 °C 0.1 MPa for 1 h; **90I300**—UDMA with initiator polymerized at 90 °C 300 MPa for 4 h; **190I300**—UDMA with initiator polymerized at 190 °C 300 MPa for 1 h; **190NI300**—UDMA without initiator polymerized at 190 °C 300 MPa for 1 h; **LOD**—limit of detection; **LOQ**—limit of quantification.

The analyte UDMA was released from the two control polymers (**LC** and **TC**) in quantities higher than LOQ (7.95 × 10^{-6} mol/L) and LOD (2.62 × 10^{-6} mol/L) at all storage times, with LC releasing more UDMA than TC. For both materials, the release increased significantly from 1 d to 28 d. Monomer release from the three pressure-polymerized materials (**90I300, 190I300** and **190NI300**) was inferior to **LOD** and **LOQ** at all storage times, with the exception 28 d release from **190NI300**, which was just above **LOQ**. The identified statistically significant difference in released monomers between **190I300** and **190NI300** after 28 d of immersion showed that the presence of initiator was still an important factor in the polymerization protocol, most-likely improving cross-linking and the degree of conversion.

Overall, the best results (see highlighted results in Table 2) were obtained for the HT/HP polymerized UDMA in the presence of initiator (**190I300**), followed closely by the other two pressure polymerized materials (**90I300 and 190NI300**).

Based on the above results, both null hypotheses were rejected: HT/HP did improve mechanical/physical properties and reduced monomer release; the presence of an initiator was beneficial, especially for the monomer release.

4. Discussion

In the 1930s, Conant and Tongberg reported interest in HP polymerization of isoprene [13] while Fawcett and Gibson [14] described a HP device serving to study a series of organic and polymerization reactions. Later on, other studies reported the production of several polymers (polyethylene, poly-methyl methacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate) using HP polymerization [15–17]. The topic of HP polymerization is the subject of several books and the procedure is used in both research and industrial settings [18–20]. It has been shown that under conditions of HP the mobility of monomers decreases [21], especially above the GPa range, resulting in slower kinetics of polymerization and consequently, in reduced degree of conversion. At HP, molecules could lose the mobility necessary for polymerization and, most likely, transform into solids, forming monomer crystals [22,23]. Low degrees of conversion would result in polymers with poor mechanical properties [24,25]. To circumvent this drawback, we have decided to conduct the polymerization reaction under HP and at HT, hypothesizing that HT would restore monomer mobility. The

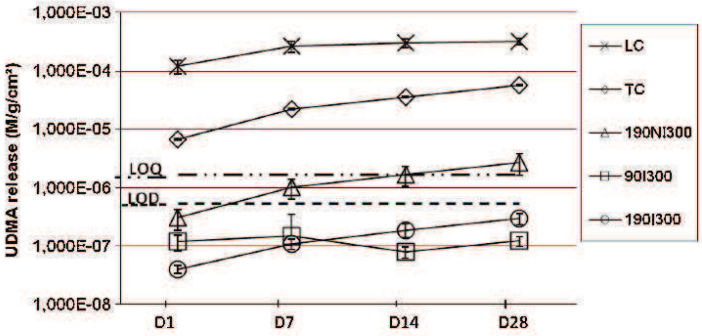


Fig. 2 – Cumulative UDMA release vs. storage time.

results previously reported for RCB polymerized under HT/HP conditions support this hypothesis [6,7]. Consequently, in this study, we used the same polymerization protocol, which combined HT (190 °C) and HP (300 MPa), to obtain experimental polymers. This allowed us to investigate the effect of HT/HP polymerization on the matrix component of the RCB studied previously, in an effort to better understand the previously reported dramatic increase in properties afforded by HT/HP polymerization [6,7].

The results of the mechanical/physical characterizations showed that HP polymerization lead to polymers with significantly higher ($p < 0.05$) σ_f and ρ. Moreover, these polymers were characterized by higher Weibull moduli, indicative of higher reliability, higher homogeneity. The best results were obtained for the HT/HP polymer that contained initiator (**190I300**), suggesting that the combination of HT/HP with the presence of the initiator made a difference. It is likely that the improved σ_f, ρ, and Weibull moduli were due to a higher degree of cure and, possibly, to a better cross-linking, a direct consequence of HP-induced decrease in intermolecular distances, in free volumes, and in the size of defects [6]. This is further supported by the dramatic difference in monomer release between the HP-polymerized materials and the two controls (**LC** and **TC**). The HP-polymerized materials showed a monomer release that was under the detection/quantification limit.

The fact that there was no difference in K_{IC} between the five materials (the control **TC** was different, but just) may be partly explained based on the microgel theory [9,26,27]. Generally, at 0.1 MPa, polymer networks prepared by free radical polymerization of dimethacrylates show spatial heterogeneity, with some parts being densely cross-linked and some parts being loosely cross-linked. As a consequence, the final morphology of a dimethacrylate network is the result of the formation of microgels, formed by a densely cross-linked network placed in a less cross-linked matrix. The latter is the weakest link in the network, an area through which cracks propagate. Polymerization under HP (300 MPa), owing to the reduction of free volumes, could result in a more homogeneously cross-linked network and decreased microgel formation. However, this hypothesis should be investigated by future fractographic AFM studies aimed at identifying and quantifying the presence and size of nodules, which are linked to the microgel structure [9,27].

However, the improvement in the determined mechanical/physical properties of HT/HP-polymerized UDMA compared to the two controls (**LC** and **TC**) was not a dramatic one and it could not explain the dramatic difference reported for RCB obtained under HT/HP polymerization conditions [6,7]. It is possible that in the case of composites there exist a synergetic contribution of an improved polymeric matrix and a significantly better matrix-filler interaction afforded by HT/HP. This hypothesis needs to be further investigated.

The release of monomers has always been an important criterion in evaluating the biocompatibility of resin-based dental materials. Many studies have indicated that the components of resin composites can and are eluted into the oral environment [28–30]. Ferracane has shown that the extent of the polymerization reaction, measured by the degree of conversion, correlates directly to the amount of released monomer [24,31]. The above correlation and the monomer release results obtained in this study suggest that HT/HP polymerization of UDMA lead to polymers having a higher degree of conversion and a lesser degree of inhomogeneity with regards to the microgel domains.

The fact that there was no statistically significant difference in UDMA release between **90I300** and **190I300** at 28 d suggests that the polymer networks achieved in both materials were similar. This may be partially explained by exothermic polymerization, which increased the temperature in both materials to above 190 °C (as detected by the thermocouple for a few minutes for **90I300** and for 1 h for **190I300**).

The results of HPLC analysis suggested a significant improvement in HT/HP-polymerized polymer networks in comparison with the conventionally-cured ones. The results should be confirmed for composites as well, since polymerization of monomers is different from that of composites.

5. Conclusions

High-pressure polymerization is an interesting strategy in the attempt to improve polymer properties. The results

of this study suggest that HT/HP polymerization affects the network structure and leads to UDMA polymers with improved mechanical/physical properties and with dramatically reduced monomer release. The results, however, cannot fully explain the dramatic increase in mechanical/physical properties reported previously for RCB, improvements that may be due to a better filler-matrix interaction afforded by HT/HP polymerization.

REFERENCES

[1] van Noort R. The future of dental devices is digital. Dent Mater 2012;28:3–12.
[2] Liu Y, Zheng S, Nie K. Epoxy nanocomposites with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane. Polymer 2005;46:12016–25.
[3] Giordano R. Materials for chairside CAD/CAM-produced restorations. J Am Dent Assoc 2006;137:14S–21S.
[4] Touati B, Aidan N. Second generation laboratory composite resins for indirect restorations. J Esthet Dent 1997;9:108–18.
[5] Miyazaki T, Hotta Y, Kunii J, Kuriyama S, Tamaki Y. A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience. Dent Mater J 2009;28:44–56.
[6] Nguyen JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization. Dent Mater 2012;28:534–92.
[7] Nguyen JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Properties of experimental urethane dimethacrylate-based dental resin composite blocks obtained via thermo-polymerization under high pressure. Dent Mater 2013;29:535–41.
[8] Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. Dent Mater 1998;14:51–6.
[9] Barszczewska-Rybarek IM. Structure–property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. Dent Mater 2009;25:1082–9.
[10] Stefova M, Ivanova V, Muratovska I. Identification and quantification of Bis-GMA and Teg-DMA released from dental materials by HPLC. J Liq Chromatogr Related Technol 2005;28:289–95.
[11] Samanidou V, Hadjicharalampous M, Palaghias G, Papadoyannis I. Development and validation of an isocratic HPLC method for the simultaneous determination of residual monomers released from dental polymeric materials in artificial saliva. J Liq Chromatogr Related Technol 2012;35:511–23.
[12] Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability. J Appl Mech 1951;18:293–7.
[13] Conant JB, Tongberg CO. Polymerization reactions under high pressure. I. Some experiments with isoprene and butyraldehyde. J Am Chem Soc 1930;52:1659–69.
[14] Fawcett EW, Gibson RO. The influence of pressure on a number of organic reactions, in the liquid phase. J Chem Soc 1934:386–95.
[15] Arita T, Kayama Y, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T. High-pressure atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate for well-defined ultrahigh molecular-weight polymers. Polymer 2008;49:2426–9.
[16] Kaminski K, Paluch M, Wrzalik R, Ziolo J, Bogoslovov R, Roland CM. Pressure-induced polymerization of tetraethylene glycol dimethacrylate. J Polym Sci Part A Polym Chem 2008;46:3795–801.
[17] Kojima Y, Matsuoka T, Takahashi H. Structure of poly(methyl methacrylate) synthesized under high pressure. J Mater Sci Lett 2002;21:473–5.
[18] Jurczak J, Baranowski B. High pressure chemical synthesis. Amsterdam: Elsevier; 1989.
[19] Matsumoto K, Acheson RM. Organic synthesis at high pressures. New York, NY: Wiley; 1991.
[20] Eldik Rv, Klärner FG. High pressure chemistry synthetic, mechanistic, and supercritical applications. Weinheim: Wiley-VCH; 2002.
[21] Kwiatkowski P, Jurczak J, Pietrasik J, Jakubowski W, Mueller L, Matyjaszewski K. High molecular weight polymethacrylates by AGET ATRP under high pressure. Macromol 2008;41:1067–9.
[22] Murli C, Song Y. Pressure-induced polymerization of acrylic acid: a Raman spectroscopic study. J Phys Chem B 2010;114:9744–50.
[23] Schettino V, Bini R, Ceppatelli M, Citroni M. Activation and control of chemical reactions at very high pressure. Phys Scr 2008;78:1–5.
[24] Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. J Oral Rehabil 1994;21:441–52.
[25] Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, Todd R. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. J Dent Res 1997;76:1508–16.
[26] Dusek K, Galina H, Mikes J. Features of network formation in the chain crosslinking (co)polymerization. Polym Bull 1980;3:19–25.
[27] Rey L, Galy J, Sautereau H. Reaction kinetics and morphological changes during isothermal cure of vinyl/dimethacrylate networks. Macromol 2000;33:6780–6.
[28] Lefeuvre M, Bourd K, Loriot MA, Goldberg M, Beaune P, Perianin A, Stanislawski L. TEGDMA modulates glutathione transferase P1 activity in gingival fibroblasts. J Dent Res 2004;83:914–9.
[29] Moharamzadeh K, Van Noort R, Brook IM, Scutt AM. HPLC analysis of components released from dental composites with different resin compositions using different extraction media. J Mater Sci: Mater Med 2007;18:133–7.
[30] Noda M, Komatsu H, Sano H. HPLC analysis of dental resin composites components. J Biomed Mater Res 1999;47:374–8.
[31] Mohsen NM, Craig RG, Hanks CT. Cytotoxicity of urethane dimethacrylate composites before and after aging and leaching. J Biomed Mater Res 1998;39:252–60.

Figure 27 : Autoclave artisanal du laboratoire

Figure 208 : Scie tronçonneuse Isomet (Buehler)

Figure 29 : Polisseuse circulaire

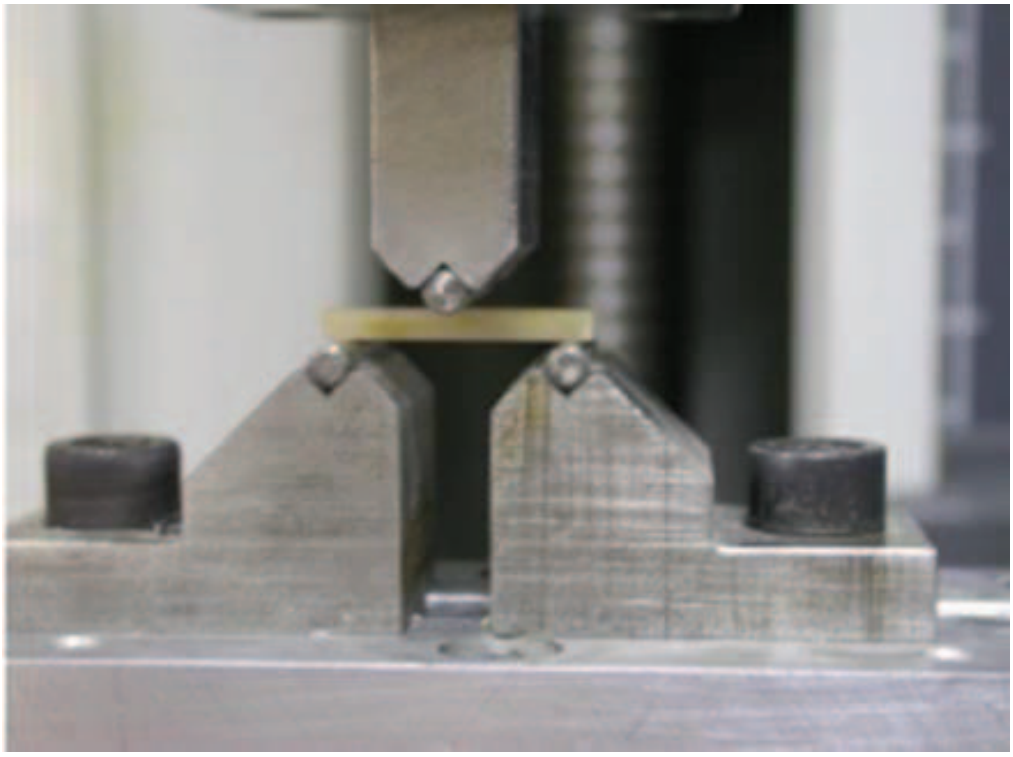


Figure 30 : Test de flexion 3 points

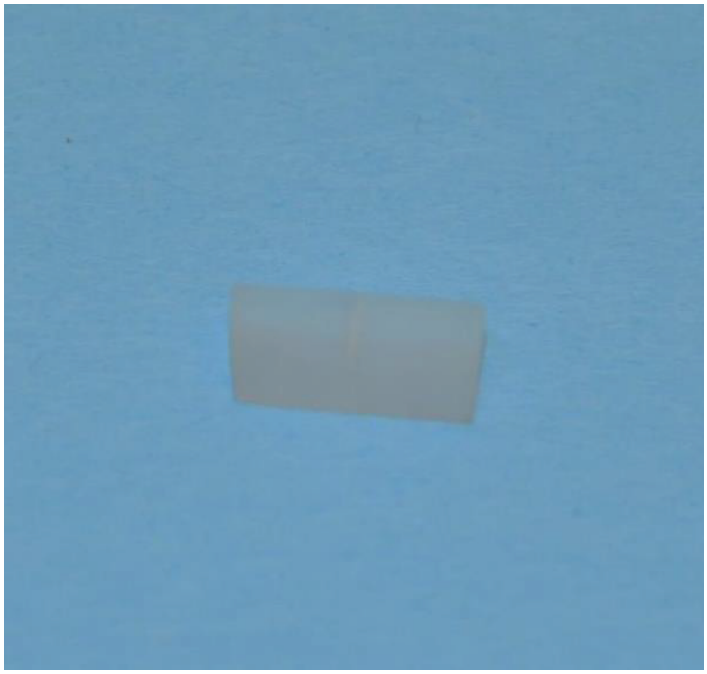


Figure 31 : Prisme

Figure 32 : Test NTP

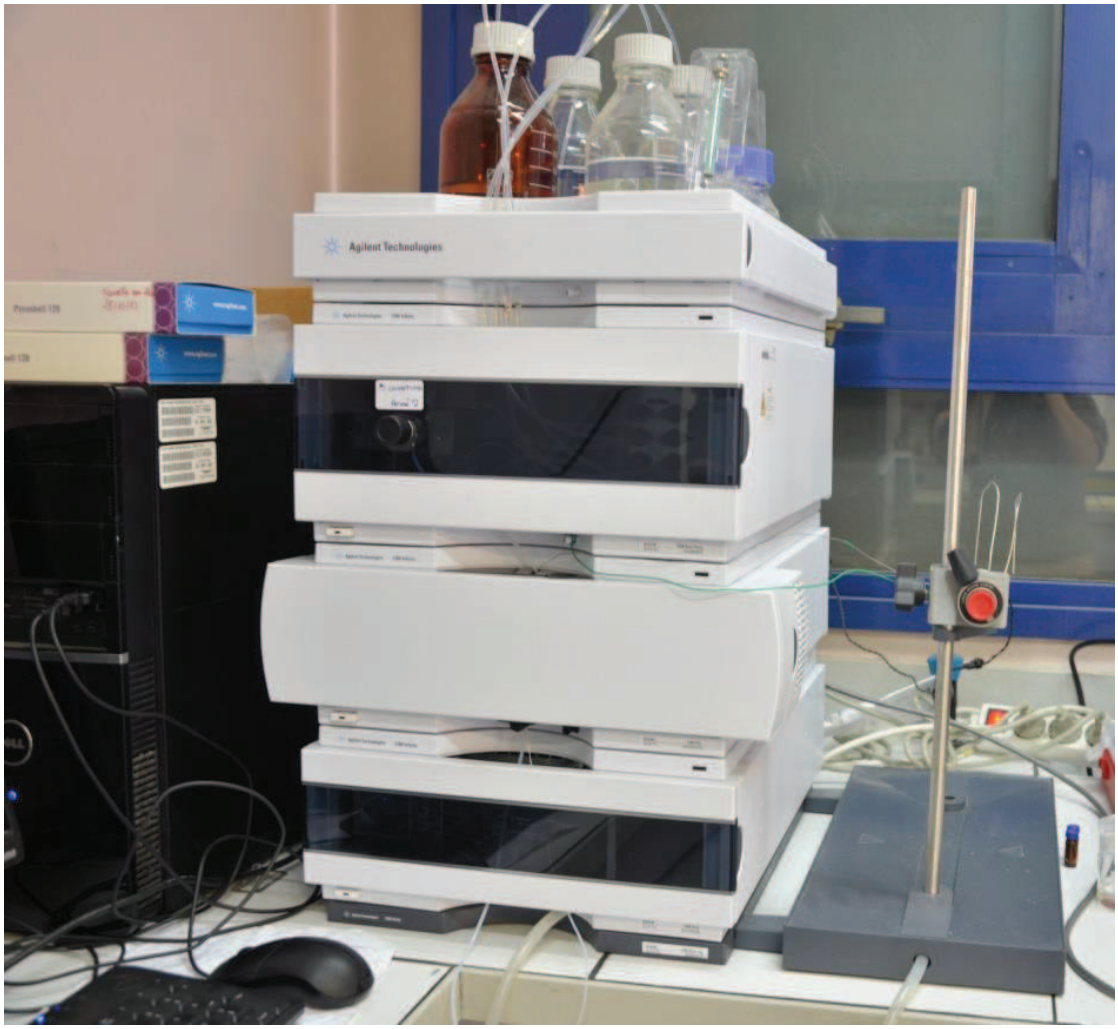


Figure 33: HPLC

7. Deuxième étude : Pression optimale pour la polymérisation à haute pression de l'uréthane diméthacrylate

Publier le 10 février 2015 à la revue Dental Material

Anh Chi Phan[a], Pascal Béhin[b], Grégory Stoclet[c], N. Dorin Ruse[d], Jean François Nguyen[e], Michaël Sadoun[a]

[a]*Unité de Recherches Biomatériaux innovants et interfaces (URB2I-EA-4462), Faculté de chirurgie dentaire, Université Paris Descartes, Sorbonne Paris Cité, Paris, France*

[b]*Laboratoire de biomatériaux dentaires, Faculté de chirurgie dentaire, Université de Lille 2, Lille, France*

[c]*UMET, Faculté de sciences, Université de Lille1, Villeneuve d'Ascq, France*

[d]*Faculty of Dentistry, The University of British Columbia, Vancouver, Canada*

[e]*UFR d'odontologie, Université Paris Diderot, Paris, France*

Résumé :

Le but de la 2è étude a été de déterminer la haute pression optimale pour la polymérisation sous haute température (90 °C) de diméthacrylate d'uréthane (UDMA) en présence d'initiateur (0,5 % de peroxyde de benzoyle), en déterminant le DC et des propriétés viscoélastiques des polymères obtenus. .

Méthode : Le DC et les propriétés viscoélastiques de seize polymères UDMA, y compris deux contrôles (thermo- polymérisé et thermo- polymérisé suivie d'une relaxation de « post-cure ») et quatorze groupes expérimentaux (les polymères HP, dans la plage de 50 MPa à 350 MPa, par incréments de 50 MPa, avec et sans la relaxation de post-cure) ont été déterminés par l'analyse spectroscopique par proche infrarouge et l'analyse mécanique dynamique.

Résultats: Les résultats ont montré que les polymères UDMA polymérisés sous HP ont le DC supérieure à celle du groupe témoin. En ce qui concerne E' et E'', les résultats n'ont montré aucune différence significative entre le contrôle et les polymères HP. Le facteur d'amortissement, tan δ, a diminué avec l'augmentation de la pression, tandis que E'rub et Tg ont augmenté. La polymérisation à 150 MPa ou plus ont entraîné E'rub et Tg plus élevé significativement.

Signification : Les résultats de cette étude suggèrent que la HP polymérisation à 90 °C d'UDMA réduit le nombre de défauts et le volume libre, ce qui conduit à un réseau plus homogène. Les résultats ont également suggéré que 200 MPa est une pression optimum de polymérisation,

aboutissant des polymères ayant DC, E'rub, et Tg plus élevés significativement, tout en conservant la capacité d'amortissement suffisante (tan δ).

DENTAL MATERIALS XXX (2015) XXX–XXX

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema

Optimum pressure for the high-pressure polymerization of urethane dimethacrylate

Anh Chi Phan[a], *Pascal Béhin*[b], *Grégory Stoclet*[c], *N. Dorin Ruse*[d,*], *Jean-François Nguyen*[e], *Michaël Sadoun*[a]

[a] *Unité de Recherches Biomatériaux innovants et interfaces (URB2I-EA-4462), Faculté de chirurgie dentaire, Université Paris Descartes, Sorbonne Paris Cité, Paris, France*
[b] *Laboratoire de biomatériaux dentaires, Faculté de chirurgie dentaire, Université de Lille 2, Lille, France*
[c] *UMET, Faculté de Sciences, Université de Lille 1, Villeneuve d'Ascq, France*
[d] *Faculty of Dentistry, The University of British Columbia, Vancouver, Canada*
[e] *UFR d'Odontologie, Université Paris Diderot, Paris, France*

ARTICLE INFO

Article history:
Received 15 October 2014
Received in revised form
20 December 2014
Accepted 12 January 2015
Available online xxx

Keywords:
Polymers
High-pressure polymerization
Dynamic mechanical analysis
Degree of conversion

ABSTRACT

Objectives. The aim of this study, part of our research to improve properties of resin composite blocks suitable for CAD/CAM and to better understand underlying mechanisms associated with high-temperature/high-pressure (HT/HP) polymerization, was to determine an optimum polymerization pressure of urethane dimethacrylate (UDMA) in the presence of an initiator (0.5% benzoyl peroxide) by determining the degree of conversion (DC) and viscoelastic properties of polymers obtained at 90 °C under varying HP.

Methods. DC and viscoelastic properties of 16 UDMA polymers, two controls (thermo-cured and thermo-cured followed by post-cure relaxation) and 14 experimental groups (HP polymers, in the range of 50–350 MPa, in 50 MPa increments, without and with post-cure relaxation) were determined via near infrared spectroscopic analysis and dynamic mechanical analysis, respectively.

Results. The results have shown that HP UDMA polymers have DC superior to that of the control group. With regards to E' and E'', the results have shown no significant difference between control and HP polymers. The damping factor, $\tan\delta$, decreased with increasing pressure, while E'_{rub} and T_g increased. Polymerization at 150 MPa or higher resulted in significantly higher E'_{rub} and T_g.

Significance. The results of this study suggested that HP polymerization at 90 °C of UDMA reduced the number of defects and the free volume, leading to a more homogeneous polymer network. The results have also suggested that 200 MPa is an optimum polymerization pressure, resulting in polymers with significantly higher DC, E'_{rub}, and T_g, while maintaining adequate damping capacity ($\tan\delta$).

© 2015 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

* *Corresponding author.* Tel.: +1 604 822 4438; fax: +1 604 822 3562.
E-mail address: dorin@dentistry.ubc.ca (N. Dorin Ruse).

http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.01.010
0109-5641/© 2015 Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Please cite this article in press as: Phan AC, et al. Optimum pressure for the high-pressure polymerization of urethane dimethacrylate. Dent Mater (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.01.010

1. Introduction

Research and development in dental computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM) systems has been actively pursued worldwide since the 1980s [1] due to the advantages that it can provide, such as automation of fabrication procedures, increased quality, minimized inaccuracies, and faster delivery [2]. Progress in CAD/CAM technology [3] has been accompanied by developments in associated dental materials, ceramics, and resin composites. Easier machinability, considerable reduction in manufacturing time and wear on cutting tools, along with lower cost lead to increased interest in resin composite blocks (RCB) as viable alternative to ceramic blocks [2,4,5].

One of the major drawbacks of light- or thermo-cured dental resin composites is their incomplete polymerization, as identified by the relatively low (55–67% [6–8]) degree of conversion (DC), i.e., the percentage of double bonds reduced during the polymerization process. Problems associated with inadequate polymerization include inferior physical/mechanical properties, chemical instability, increased solubility in the oral environment due to the release of unreacted monomers and/or small molecular weight reaction products, and increased microleakage. All these problems may result in recurrent decay and/or irritation of the pulp [9].

The use of high-temperature high-pressure (HT/HP) polymerization in the fabrication of RCB suitable for CAD/CAM applications, recently reported [10], has led to materials that demonstrated significant increase in physical/mechanical properties [10–12], increased cross-linking [13], and dramatic decrease in monomer release [12,14]. The effects of HP polymerization at 300 MPa on the polymeric matrix have been assessed in a previous study [13]. However, HP polymerization represents a considerable cost in the chain of material production, a cost that increases exponentially with the pressure used. Therefore, the determination of an optimal pressure was considered important from both research and industrial points of view. Moreover, previous results have suggested that the presence of an initiator (0.5 wt% benzoyl peroxide) lead to improved properties and that a post-cure treatment (90 °C, 0.1 MPa, 12 h) lead to a relaxation of polymerization stresses [13]. Therefore, the aim of this study, which is part of our research effort to improve the properties of RCB suitable for CAD/CAM and to better understand the underlying mechanisms associated with HT/HP polymerization, was to attempt to determine an optimum polymerization pressure of urethane dimethacrylate (UDMA) in the presence of an initiator by determining DC and viscoelastic properties of polymers obtained at 90 °C under varying HP conditions in the range of 50–350 MPa, in 50 MPa increments. The null hypothesis tested was that varying polymerization pressure has no effect on DC and on the viscoelastic properties of the polymers obtained in comparison with those of control, thermo-cured UDMA polymers.

2. Materials and methods

2.1. Specimen preparation

The monomer used in this study was urethane dimethacrylate (UDMA; MW = 470.56; CAS 41137-60-4; Esstech, Germany), which was polymerized at 90 °C in the presence of 0.5% benzoyl peroxide (BPO; Sigma Aldrich, Steinheim, Germany). Sixteen different UDMA polymers, including two control groups [thermo-cured (TC) and thermo-cured followed by post-cure relaxation (TCRX)] and 14 experimental groups (HP polymers, in the range of 50–350 MPa, in 50 MPa increments, without and with post-cure relaxation) were made. Table 1 summarizes the materials, the polymerization parameters, and the group designation of the 16 polymers made, while the experimental details are given below.

2.1.1. Control, thermo-cured UDMA (group TC), intended for the determination of DC

The monomer–initiator mix was thermally cured at 90 °C, at ambient pressure (0.1 MPa), in an oven (Memmert, Schwabach, Germany), for 4 h.

Table 1 – Test, group, polymerization, and post-polymerization parameters.

Test[a]	Group	Polymerization parameters	Post-polymerization parameters
DC	TC	90 °C, 0.1 MPa for 4 h	None
	50	90 °C, 50 MPa for 4 h	None
	100	90 °C, 100 MPa for 4 h	None
	150	90 °C, 150 MPa for 4 h	None
	200	90 °C, 200 MPa for 4 h	None
	250	90 °C, 250 MPa for 4 h	None
	300	90 °C, 300 MPa for 4 h	None
	350	90 °C, 350 MPa for 4 h	None
DMA	TCRX	90 °C, 0.1 MPa for 12 h	None
	50RX	90 °C, 50 MPa for 4 h	90 °C, 0.1 MPa for 12 h
	100RX	90 °C, 100 MPa for 4 h	90 °C, 0.1 MPa for 12 h
	150RX	90 °C, 150 MPa for 4 h	90 °C, 0.1 MPa for 12 h
	200RX	90 °C, 200 MPa for 4 h	90 °C, 0.1 MPa for 12 h
	250RX	90 °C, 250 MPa for 4 h	90 °C, 0.1 MPa for 12 h
	300RX	90 °C, 300 MPa for 4 h	90 °C, 0.1 MPa for 12 h
	350RX	90 °C, 350 MPa for 4 h	90 °C, 0.1 MPa for 12 h

[a] DC is degree of conversion; DMA is dynamic mechanical analysis.

Please cite this article in press as: Phan AC, et al. Optimum pressure for the high-pressure polymerization of urethane dimethacrylate. Dent Mater (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.01.010

2.1.2. *Experimental, HP cured UDMA (groups 50 to 350), intended for the determination of DC*
The monomer–initiator mix (100 g) was placed inside a flexible silicone tube (25 mm internal diameter) and cured at 90 °C under HP (in the range of 50–350 MPa, in 50 MPa increments), in a custom-built autoclave, for 4 h [10].

2.1.3. *Control, thermo-cured UDMA (group TCRX), intended for the determination of viscoelastic properties*
The same protocol was applied as for the **TC** group, except the time of polymerization was 12 h.

2.1.4. *Experimental, HP cured UDMA with post-cure relaxation (groups 50RX to 350RX), intended for the determination of viscoelastic properties*
The groups 50RX to 350RX were obtained with the same protocol as groups 50 to 350 (90 °C; 50–350 MPa, in 50 MPa increments; for 4 h) and then were subjected to post-cure relaxation in an oven at 90 °C under 0.1 MPa for 12 h.

2.2. Degree of conversion

Ten specimens (19 mm × 12 mm × 3 mm) were made from each polymer and were polished with a 2400 grit silicon carbide (SiC) paper on a water-irrigated grinding wheel. After drying, they were placed in a metal holder between two glass cover slips. In order to assess if NIR determination of DC could only be performed with dedicated NIR spectrometers or if commonly used IR could be used as well, the measurements of DC were done using two apparatuses:

- Transmission NIR analysis using a Cary 5000 UV-VIS-NIR double beam spectrophotometer (Agilent Technologies, Santa Clara, USA), equipped with a 30 Hz chopper beam Splitting System and a cooled PbS Photocell detector.
- Transmission NIR analysis using a Nicolet IS10 FT-IR Spectrometer (Thermo Scientific, Madison, WI, USA).

The spectra were recorded at a rate of 300 cm^{-1} min^{-1} and a data interval of 0.5 cm^{-1} for Cary and with 32 scans at a resolution of 2 cm^{-1} for Nicolet. The absorption intensity of peaks was measured after baseline correction in the 5000–8000 cm^{-1} region for both techniques. An initial high-resolution static spectrum of UDMA monomer allowed analysis of the peak area of the fully resolved methacrylate (=C–H first overtone absorption centered at 6164 cm^{-1}) [15]. The degree of conversion was calculated using changes in the molar ratios of polymer (P)/monomer (M) =C–H first overtone peak areas. Conversion was calculated by using the following equation:

$$\%\text{Conversion} = \left(1 - \frac{P}{M}\right) \times 100,$$

where *P* is the area of the peak absorbance of the =C–H UDMA polymer, and *M* is the area of the peak absorbance of the =C–H UDMA monomer. The results were analyzed by one-way ANOVA followed, if warranted, by Scheffe multiple mean comparisons (α=0.05), using PASW Statistics 18 (SPSS, USA).

2.3. Dynamic mechanical analysis

One part of each polymerized polymer block obtained was cut with a low-speed Isomet saw (Buehler, Lake Bluff, Il, USA) under water irrigation into 20 rectangular bars (1 mm × 4 mm × 20 mm), from which seven were randomly selected. Each sample was polished on an 800-grit SiC paper on a water-irrigated grinding wheel and stored at room temperature under dry conditions.

The viscoelastic properties of the polymers were determined via dynamic mechanical analysis (DMA) [16], operating in a three-point bending mode, using a RSA3 instrument (TA Instrument, New Castle, DE, USA). A static load of (0.3 ± 0.02) N was applied. The dynamic load was applied in the form of a sinusoidal wave with the corresponding static load being 10% higher than the dynamic load. The experiments were strain-controlled and maximum flexural strain has been maintained at 0.05% for the entire set of experiments. The dimensions of each sample were measured with a digital caliper (Mitutoyo Co, Kawasaki, Japan) before testing. Measurements were carried out each two degrees from 30 to 180 °C at a frequency of 1 Hz and a 10 mm spread of the three-point bending arrangement. The properties determined under this oscillating loading conditions were storage modulus (E', at 32 °C), loss modulus (E'', at 32 °C), and damping factor ($\tan\delta$, at T_g). In DMA, E' is a measure of stored energy without phase difference between stress and strain and represents the elastic component of a viscoelastic material; E'' is a measure of the energy lost as heat and represents the viscous component of a viscoelastic material; δ represents the phase lag between the applied stress and the corresponding strain in a viscoelastic material, while $\tan\delta$ is the ratio (in percentage) of loss modulus to storage modulus (E''/E') and is a measure of the energy dissipation, or damping. $\tan\delta$ reaches a maximum as the polymer undergoes transition from the glassy to the rubbery state at the glass transition temperature, T_g. From the DMA results, T_g was determined as the position of the maximum on the $\tan\delta$ vs. temperature plot. The value of T_g is dependent on the degree of polymerization and crosslinking present in the analyzed polymer. In the rubbery plateau, the area above T_g and before the melting temperature, at 170 °C, the storage modulus, E'_{rub}, was determined for each polymer. The value of E'_{rub} is dependent on the molecular weight between entanglements or crosslinks.

The normality of the distribution of the results was assessed using the Shapiro-Wilk's test. The Levene test was used to compare variance across the groups. The results were analyzed by one-way analysis of variance (ANOVA) followed, if warranted, by Scheffé multiple-mean comparisons ($\alpha = 0.05$), using PASW Statistics 18.

3. Results

3.1. Degree of conversion

The results of the DC are summarized in Table 2, along with the results of the statistical analysis.

There was no statistically significant difference between the results obtained by the two apparatuses, the Cary 5000

Please cite this article in press as: Phan AC, et al. Optimum pressure for the high-pressure polymerization of urethane dimethacrylate. Dent Mater (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.01.010

Table 2 – Degree of conversion (mean ± SD; $n = 10$) and results of statistical analysis.[a]

Group[b]	NIR Carry 5000	FTIR Nicollet 10FS
TC	89.36 ± 2.27e	88.57 ± 1.78e
50	91.97 ± 0.98d	92.76 ± 0.73d
100	93.91 ± 1.07bcd	94.93 ± 1.28c
150	93.49 ± 0.57cd	95.05 ± 0.10bc
200	95.73 ± 0.75abc	96.56 ± 0.34ab
250	95.74 ± 0.86abc	97.02 ± 0.42a
300	96.43 ± 0.88a	97.43 ± 0.32a
350	96.06 ± 1.61ab	96.52 ± 0.32ab

[a] Same letters indicate statistically homogeneous subgroups within a tested property for each apparatus (Scheffé test, $p > 0.05$).
[b] All groups contained UDMA + 0.5% benzoyl peroxide and were polymerized at 90 °C for 4 h. The polymerization pressures were: TC – control – 0.1 MPa; 50 – 50 MPa; 100 – 100 MPa; 150 – 150 MPa; 200 – 200 MPa; 250 – 250 MPa; 300 – 300 MPa; and 350 – 350 MPa.

and Nicollet IS10. The results from the two apparatuses used have shown that UDMA polymers obtained via HP polymerization (groups 50 to 350) have DC superior to that of the control group (TC). Among the HP groups, the results have shown no significant increase in DC beyond 200 MPa.

3.2. *Dynamic mechanical characterization*

The results of DMA characterization, along with the results of the statistical analyses, are summarized in Table 3, while Fig. 1, aimed to facilitate comparisons, shows box plots of the results.

With regards to E' and E'', the results have shown no significant difference between the control group (TCRX) and experimental HP polymers. The damping factor, $\tan\delta$, decreased with increasing polymerization pressure while E'_{rub} and T_g increased. The groups polymerized at pressures of 150 MPa or higher, had significantly higher E'_{rub} and T_g, than those polymerized at lower pressures.

Based on the above results, the null hypothesis of no effect of HP on DC and viscoelastic properties was rejected.

4. Discussion

Commonly used monomers in dental composites' resin matrix are bisphenol A-glycidyl methacrylate (Bis-GMA) and urethane dimethacrylate (UDMA), combined with triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), to adjust viscosity. Due to concerns related to the toxicity of bis-phenol A (BPA) [17,18] and other advantages of UDMA over Bis-GMA, such as its smaller molecular weight (and consequently a higher concentration of double bonds per weight) and lower viscosity (due to the presence of the flexible urethane linkage and absence of aromatic groups, which may improve toughness of the polymer/composite [19,20]), we decided to use the UDMA monomer in this study.

For the determination of DC, several analytical methods have been used: differential scanning calorimetry (DSC), which provides a measure of methacrylate conversion based on the enthalpy of the exothermic polymerization process [21–23]; hardness test [24]; optical microscopy [25]; vibrational methods, such as Fourier-transform infrared spectroscopy [26–28], near infrared spectroscopy [15,29] and Raman spectroscopy [30]. However, the majority of analyses have been based on the use of Fourier-transform infrared and near infrared spectroscopy, which provides a direct measure of unreacted methacrylate groups.

Mid-IR techniques have been classically used to determine methacrylate DC, by using the C=C absorption peak centered at 1637 cm^{-1} [15,21–24,26,31–33]. For this technique, due to the high absorbance at 1637 cm^{-1}, very thin samples (~20 μm) are needed [15,26] and cutting such thin sections from the HP polymerized blocks obtained in this study would have damaged their surface. Moreover, Stansbury has shown that techniques using Mid-IR (C=C absorption peak centered at 1637 cm^{-1}) and NIR (=C–H absorption peak centered at 6164 cm^{-1}), with 3 mm thick samples for NIR, yielded equivalent DC results [15]. In view of the above, in this study, DC was determined in transmission in NIR. To confirm our results and to investigate if commonly available IR spectrometers could be used in the NIR domain, it was decided to use two apparatuses, a Nicolet IS10 FT-IR and a dedicated NIR spectrometer Carry 5000 NIR. Similar results were obtained, which suggested that both apparatuses are suitable for the determination of DC and that a pressure of 200 MPa could be sufficient to achieve DC superior to 95%.

The effects of HP polymerization have been noted since the 1930s [34] and they continue to be investigated [35–43]. These reports have shown that an increase in pressure will favor chemical reactions occurring with a negative reaction volume, resulting in a decrease of the mobility of monomers. Especially at pressures above the GPa range, the molecules could lose the mobility necessary for propagation and, most likely, would transform into solids, forming monomer crystals. Our recent studies [10–12,44] [27–30] have supported this hypothesis. The results of the current study, based on both DC results and the DMA characterization, suggested an optimum polymerization pressure of 200 MPa, at 90 °C, for UDMA in the presence of an initiator.

At 90 °C, in the presence of HP, the initiation and propagation steps were most likely enhanced and the termination was suppressed [36,45], which increased the polymerization rate and DC. It has been previously shown that polymerization at 500 MPa was about 20 times faster than that at the ambient pressure [36]. This could explain the significantly higher DC of the HP polymerized materials obtained in this study, compared to the control group.

On other side, molecules under HP polymerization conditions are strongly deformed and show appreciable dipole moments [46] and changes in electron excitation [47], resulting in enhancing the activation of free radical chains and the formation of crosslinked polymer networks [37]. This leads to an increase of DC with increasing pressure, as demonstrated by the current results (Table 3 and Fig. 1).

The viscoelastic properties of polymers determined via DMA characterization shed light upon their structure and could provide indications regarding the crosslink density achievable under HP conditions [47]. The results obtained in this study suggested that polymerization under 200 MPa could lead to a significant improvement in both DC and viscoelastic properties, namely E'_{rub} and T_g. The thermo-polymerization

Please cite this article in press as: Phan AC, et al. Optimum pressure for the high-pressure polymerization of urethane dimethacrylate. Dent Mater (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.01.010

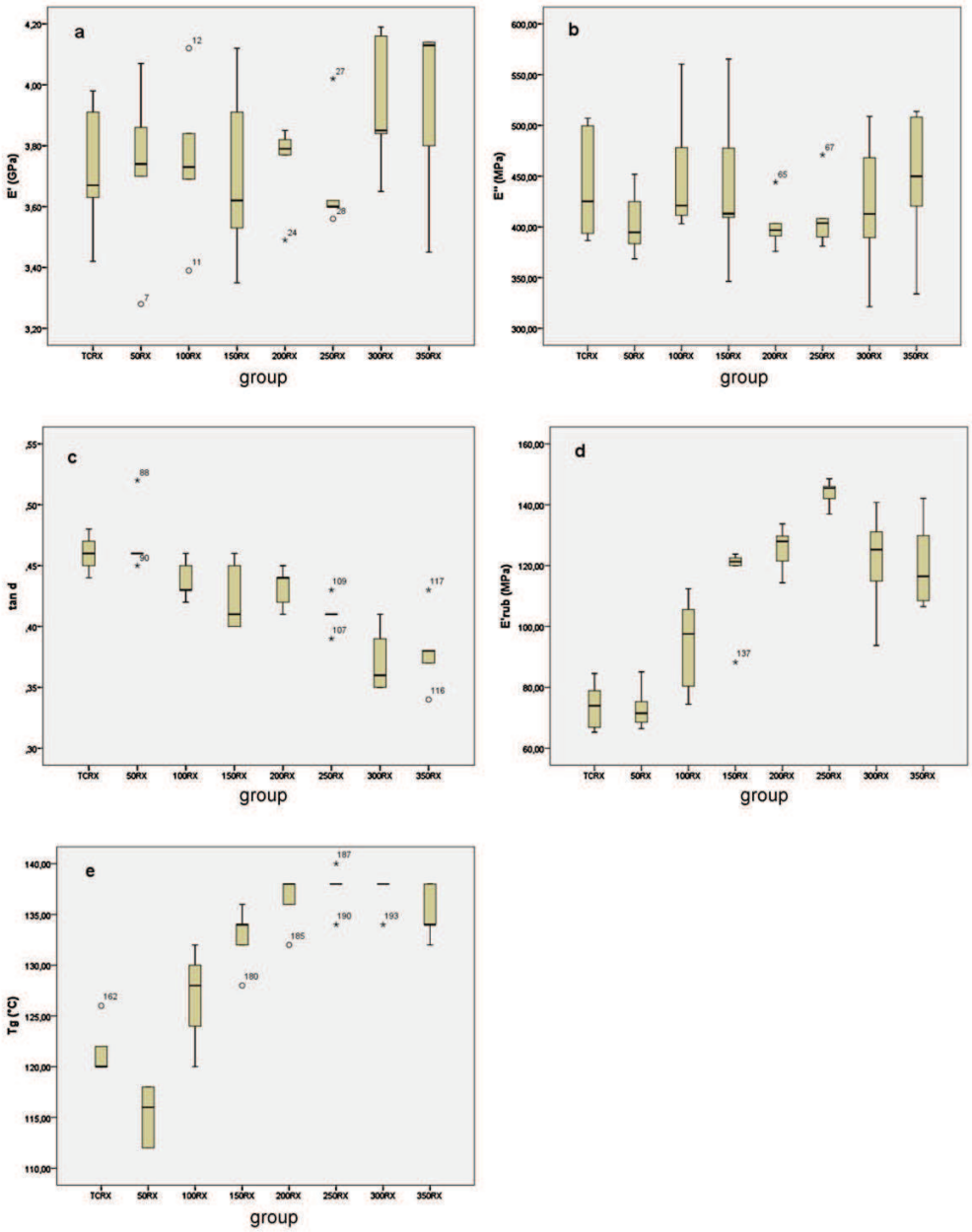


Fig. 1 – Box plots of: (a) storage modulus (E′); (b) loss modulus (E″); (c) loss tangent (tan δ); (d) rubberry storage modulus (E'_{rub}); and (e) glass transition temperature (T_g) for the polymers characterized. (All groups contained UDMA + 0.5% benzoyl peroxide and were polymerized at 90 °C for 4 h, followed by a post-cure treatment at 90 °C, 0.1 MPa for 12 h; the polymerization pressures were: TCRX – control – 0.1 MPa; 50RX – 50 MPa; 100RX – 100 MPa; 150RX – 150 MPa; 200RX – 200 MPa; 250RX – 250 MPa; 300RX – 300 MPa; and 350RX – 350 MPa).

Please cite this article in press as: Phan AC, et al. Optimum pressure for the high-pressure polymerization of urethane dimethacrylate. Dent Mater (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.01.010

Table 3 – Results (Mean ± SD) of storage modulus (E′), storage modulus in the rubbery region at 170 °C (E'_{rub}), loss modulus (E″), tan δ, and T_g, along with results of statistical analyses.[a]

Property	E′ (in GPa)	E″ (in MPa)	tan δ (in %)	E'_{rub} (in MPa)	T_g (in °C)
Polymer					
TCRX	3.72 ± 0.23a	442.39 ± 57.57a	0.46 ± 0.02ab	73.93 ± 8.11d	121.60 ± 2.61c
50RX	3.73 ± 0.29a	404.68 ± 33.52a	0.47 ± 0.03a	73.40 ± 7.35d	115.20 ± 3.03d
100RX	3.75 ± 0.37a	454.83 ± 86.08a	0.44 ± 0.02ab	94.09 ± 20.42dc	126.80 ± 2.00bc
150RX	3.71 ± 0.31a	442.39 ± 82.95a	0.42 ± 0.03abc	115.17 ± 15.11bc	132.80 ± 3.03ab
200RX	3.74 ± 0.15a	402.24 ± 25.50a	0.43 ± 0.02ab	125.40 ± 7.59ab	136.40 ± 2.61a
250RX	3.68 ± 0.19a	410.79 ± 35.36a	0.41 ± 0.01bcd	143.78 ± 4.49a	137.60 ± 2.19a
300RX	3.94 ± 0.23a	420.13 ± 72.32a	0.37 ± 0.03d	121.16 ± 17.93ab	137.20 ± 1.79a
350RX	3.93 ± 0.31a	445.25 ± 73.56a	0.38 ± 0.03cd	120.70 ± 15.06abc	135.20 ± 2.68a

[a] Same letters denote no significant differences ($p > 0.05$) for respective property.

protocol selected for the control group (TCRX) maintained the mixture at ambient pressure, at 90 °C, for 12 h, a commonly used procedure. The experimental groups, 50RX to 350RX, followed a different timeline, maintaining the mixture at HP, at 90 °C for 1 h, followed by a 12 h, 90 °C post-cure treatment in order to allow the polymer to undergo stress relaxation subsequent to HP polymerization. Changing the HP-polymerization pressure from 50 to 350 MPa (50RX vs. 350RX), lead to an increase in T_g until 200 MPa, suggesting an increase in crosslinking and DC. These results are in agreement with the results obtained for DC. It was interesting to note that changing the polymerization pressure from ambient pressure to 50 MPa (TCRX vs. 50RX), leads to a significant decrease in T_g, suggesting that the initial increase in pressure may have resulted in a decrease in crosslink density. A possible explanation for this finding may be that under HP conditions, there is a decrease in the size of defects, in intermolecular distances and in free volume [13,16] and at the same time there is a decrease in monomer mobility. The nodular morphology of control polymer (TCRX), as previously characterized by atomic force microscopy (AFM) [13,48,49], is characteristic and has been attributed to densely crosslinked agglomerated microgels surrounded by a loosely cross-linked gel. As the pressure increases, molecular mobility decreases, leading to a decrease in the size of nodules and an increase in the size of the gel, a structure with higher DC but lower crosslinking [47], responsible for the observed decrease in T_g at 50 MPa. As the pressure is increased, up to (200–250) MPa, DC in the gel phase continues to increase and is responsible for the detected increase in T_g. The results obtained suggested that beyond 250 MPa the free volume could not be further reduced, resulting into a plateau in DC and, most likely, in crosslinking. This interpretation/hypothesis is in line with the other results of DMA characterization, E'_{rub} and tan δ. Thus, E'_{rub} remained unaffected by low pressure (50 MPa) and then increased with pressure up to 250 MPa, indicative of an increase in molecular weight between entanglements. At the same time, there was a decrease in the damping factor, tan δ, which was significant beyond 250 MPa, suggesting a decrease in the capability to absorb stresses. Based on the results obtained and on the above discussion, it seems that the optimum polymerization pressure for UDMA with 0.5 wt% BPO is 200 MPa.

It should be noted, however, that these results pertain to the matrix only and that different parameters might be required in the case of composites, where the presence of the inorganic filler may have a significant impact, an aspect that will be further investigated.

5. Conclusion

The results of this study, a continuation of our efforts to improve polymer/composite properties in order to obtain RCB suitable for CAD/CAM applications, suggested that HP polymerization at 90 °C of UDMA + 0.5% BPO reduced the number of defects and the free volume, leading to a more homogeneous polymer network. The results have also suggested that 200 MPa is an optimum polymerization pressure, resulting in polymers with significantly higher DC, E'_{rub}, and T_g, while maintaining adequate damping capacity (tan δ). This finding should be confirmed in the presence of fillers.

REFERENCES

[1] Miyazaki T, Hotta Y, Kunii J, Kuriyama S, Tamaki Y. A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience. Dent Mater J 2009;28(1):44–56.
[2] Giordano R. Materials for chairside CAD/CAM-produced restorations. J Am Dent Assoc 2006;137(suppl_1):14S–21S.
[3] van Noort R. The future of dental devices is digital. Dent Mater 2012;28(1):3–12.
[4] Li PR. A panorama of dental CAD/CAM restorative systems. Compend Contin Educ Dent 2005;26(7), 507–8, 510, 512.
[5] Ruse ND, Sadoun MJ. Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications. J Dent Res 2014;93:1232–4.
[6] Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, Todd R. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. J Dent Res 1997;76(8):1508–16.
[7] Shin DH, Rawls HR. Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiator systems. Dent Mater 2009;25(8):1030–8.
[8] Ferracane JL. Resin composite—state of the art. Dent Mater 2011;27(1):29–38.
[9] Rathbun MA, Craig RG, Hanks CT, Filisko FE. Cytotoxicity of a BIS-GMA dental composite before and after leaching in organic solvents. J Biomed Mater Res 1991;25(4):443–57.
[10] Nguyen JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization. Dent Mater 2012;28(5):529–34.
[11] Nguyen JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Properties of experimental urethane dimethacrylate-based dental resin composite blocks obtained via thermo-polymerization under high pressure. Dent Mater 2013;29(5):535–41.

Please cite this article in press as: Phan AC, et al. Optimum pressure for the high-pressure polymerization of urethane dimethacrylate. Dent Mater (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.01.010

[12] Phan AC, Tang ML, Nguyen JF, Ruse ND, Sadoun M. High-temperature high-pressure polymerized urethane dimethacrylate—mechanical properties and monomer release. Dent Mater 2014;30(3):350–6.
[13] Béhin P, Stoclet G, Ruse ND, Sadoun M. Dynamic mechanical analysis of high pressure polymerized urethane dimethacrylate. Dent Mater 2014;30(7):728–34.
[14] Tang ML, Nguyen JF, Sadoun M, Ruse ND. HPLC analysis of monomer release from conventionally and high temperature high-pressure polymerised urethane dimethacrylate intended for biomedical applications. J Chromatogr Sep Tech 2014;5(3):227–30.
[15] Stansbury JW, Dickens SH. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. Dent Mater 2001;17(1):71–9.
[16] Menard KP. Dynamic mechanical analysis – a practical introduction. Boca Raton, FL: CRC Press; 2008.
[17] Soderholm KJ, Mariotti A. BIS-GMA-based resins in dentistry: are they safe? J Am Dent Assoc 1999;130(2):201–9.
[18] Yano J, Kitamura C, Nishihara T, Tokuda M, Washio A, Chen KK, Terashita M. Apoptosis and survivability of human dental pulp cells under exposure to Bis-GMA. J Appl Oral Sci 2011;19(3):218–22.
[19] Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. Dent Mater 1998;14(1):51–6.
[20] Barszczewska-Rybarek IM. Structure–property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. Dent Mater 2009;25(9):1082–9.
[21] Antonucci JM, Toth EE. Extent of polymerization of dental resins by differential scanning calorimetry. J Dent Res 1983;62:121–5.
[22] Miyazaki K, Horibe T. Polymerization of multifunctional methacrylates and acrylates. J Biomed Mater Res 1988;22(11):1011–22.
[23] Urabe H, Wakasa K, Yamaki M. Cure performance of multifunctional monomers to photo-initiators – a thermoanalytical study on Bis-GMA-based resins. J Mater Sci 1991;26(12):3185–90.
[24] Matsumoto H, Gres JE, Marker VA, Okabe T, Ferracane JL, Harvey GA. Depth of cure of visible light-cured resin: clinical simulation. J Prosthet Dent 1986;55(5):574–8.
[25] Heilig J, Yates J, Siskin M, McKnight J, Turner J. Calcium hydroxide pulpotomy for primary teeth: a clinical study. J Am Dent Assoc 1984;108:775–8.
[26] Ferracane JL, Greener EH. Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins—methods comparison. J Dent Res 1984;63(8):1093–5.
[27] Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. Dent Mater 1990;6(4):241–9.
[28] Guerra RM, Duran I, Ortiz P. FTIR monomer conversion analysis of UDMA-based dental resins. J Oral Rehabil 1996;23(9):632–7.
[29] Trujillo M, Newman SM, Stansbury JW. Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. Dent Mater 2004;20(8):766–77.
[30] Aust JF, Cooper JB, Wise KL, Jensen BJ. *In situ* analysis of a high-temperature cure reaction in real time using modulated fiber-optic FT-Raman spectroscopy. Appl Spectrosc 1999;53(6):682–6.
[31] Soares LE, Martin AA, Pinheiro AL, Pacheco MT. Vicker's hardness and Raman spectroscopy evaluation of a dental composite cured by an argon laser and a halogen lamp. J Biomed Opt 2004;9(3):601–8.
[32] Newman SM, Murray GA, Yates JL. Visible lights and visible light-activated composite resins. J Prosthet Dent 1983;50(1):31–5.
[33] Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. Biomaterials 2002;23(8):1819–29.
[34] Fawcett EW, Gibson RO. The influence of pressure on a number of organic reactions in the liquid phase. J Chem Soc 1934:386–95.
[35] Murli C, Song Y. Pressure-induced polymerization of acrylic acid: a Raman spectroscopic study. J Phys Chem B 2010;114(30):9744–50.
[36] Arita T, Kayama Y, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T. High-pressure atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate for well-defined ultrahigh molecular-weight polymers. Polymer 2008;49(10):2426–9.
[37] Kaminski K, Paluch M, Wrzalik R, Ziolo J, Bogoslovov R, Roland CM. Pressure-induced polymerization of tetraethylene glycol dimethacrylate. J Polym Sci Part A Polym Chem 2008;46(11):3795–801.
[38] Kojima Y, Matsuoka T, Takahashi H. Structure of poly (methyl methacrylate) synthesized under high pressure. J Mater Sci Lett 2002;21(6):473–5.
[39] Kwiatkowski P, Jurczak J, Pietrasik J, Jakubowski W, Mueller L, Matyjaszewski K. High molecular weight polymethacrylates by AGET ATRP under high pressure. Macromolecules 2008;41(4):1067–9.
[40] Mueller L, Jakubowski W, Matyjaszewski K, Pietrasik J, Kwiatkowski P, Chaladaj W, Jurczak J. Synthesis of high molecular weight polystyrene using AGET ATRP under high pressure. Eur Polym J 2011;47(4):730–4.
[41] Rackley FA, Turner HS, Wall WF. Polymers of improved modulus by high-pressure polymerization. Nature 1973;241(5391):524–5.
[42] Rackley FA, Turner HS, Wall WF. Preparation of crosslinked polymers with increased modulus by high-pressure polymerization. J Polym Sci B: Polym Phys 1974;12(7): 1355–70.
[43] Yu JC, Tonpheng B, Andersson O. High-pressure-induced microstructural evolution and enhancement of thermal properties of nylon-6. Macromolecules 2010;43(24): 10512–20.
[44] Bourgoin S, Rostaing-Rigattieri S, Nguyen JP, Berberich E, Duvaldestin P, Fattaccini CM, Hamon M, Cesselin F. Opposite changes in dopamine metabolites and met-enkephalin levels in the ventricular CSF of patients subjected to thalamic electrical stimulation. Clin Neuropharmacol 1999;22(4):231–8.
[45] Schettino V, Bini R, Ceppatelli M, Citroni M. Activation and control of chemical reactions at very high pressure. Phys Scr 2008;78(5):1–5.
[46] Mugnai M, Pagliai M, Cardini G, Schettino V. Mechanism of the ethylene polymerization at very high pressure. J Chem Theory Comput 2008;4(4):646–51.
[47] Bini R, Ceppatelli M, Citroni M, Schettino V. From simple to complex and backwards. Chemical reactions under very high pressure. Chem Phys 2012;398:262–8.
[48] Karger-Kocsis J, Gryshchuk O, Schmitt S. Vinylester/epoxy-based thermosets of interpenetrating network structure: an atomic force microscopic study. J Mater Sci 2003;38(3):413–20.
[49] Rey L, Duchet J, Galy J, Sautereau H, Vouagner D, Carrion L. Structural heterogeneities and mechanical properties of vinyl/dimethacrylate networks synthesized by thermal free radical polymerisation. Polymer 2002;43(16):4375–84.

Please cite this article in press as: Phan AC, et al. Optimum pressure for the high-pressure polymerization of urethane dimethacrylate. Dent Mater (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.01.010

Figure 34: Nicolet IS10 FT-IR Spectrometer

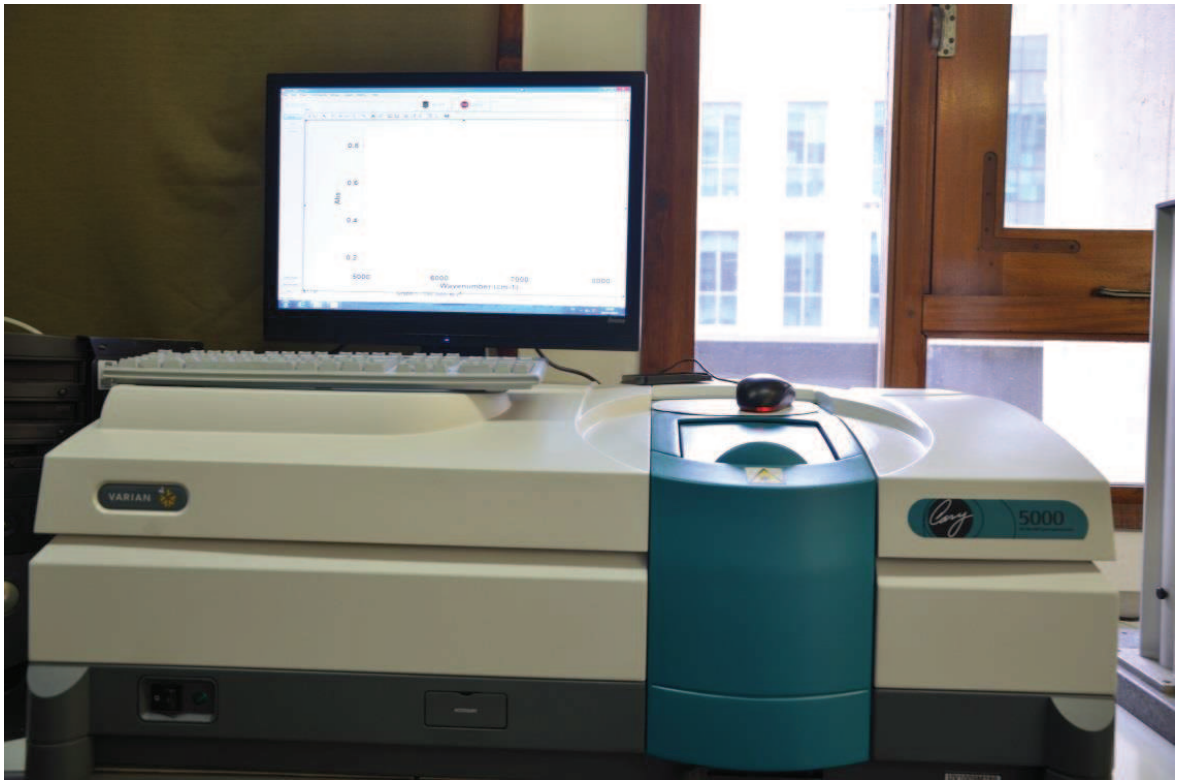


Figure 35: Cary 5000 UV-VIS-NIR

8. Troisième étude : Blocs composites via un réseau vitrocéramique infiltré polymérisé sous haute température haute pression

Publication internationale concernant ce chapitre

High-temperature-pressure polymerized Resin-infiltrated Ceramic Networks. J Dent Res, 2014; 93(1):62-7

Nguyen JF[a], Ruse ND[b], Phan AC[a], Sadoun M[a].

[a]*Unité de Recherches Biomatériaux Innovants et Interfaces (URB2I-EA4462), Faculté de chirurgie dentaire, Université Paris Descartes, Sorbonne Paris Cité, Paris, France*

[b]*Faculty of Dentistry, University of British Columbia, Vancouver, Canada*

Résumé:

L'objectif de cette 3è étude a été de synthétiser un bloc composite expérimental formé à partir d'un réseau en vitrocéramique fritté avec une fraction volumique de charges supérieure à 70 %, secondairement infiltré par des monomères, puis polymérisé à HT-HP. L'effet de frittage de réseau et l'absence ou la présence d'initiateur a été testé.

Méthode : Les propriétés mécaniques ont été déterminées et comparées à celles des blocs de Paradigm MZ100 (3M ESPE) et des blocs de composites expérimentale "classique" polymérisés sous HT-HP, dans laquelle la charge a été incorporée par un mélange conventionnel. Le réseau inorganique a été fabriqué à partir de charges en vitrocéramique en poudre de type VITA Mark II (VITA Zahnfabrik, Allemagne) formé par le coulage en barbotine et étaient soit fritté ou non. Les réseaux céramiques ont été silanisées, infiltré par UDMA, avec ou sans initiateur, et polymérisés sous HT- HP (180 °C, 300 MPa,) pour obtenir un bloc composite ayant un réseau résine infiltrée vitrocéramique (PICN ou Polymer-Infiltrated-Ceramic-Network)). Le bloc composite polymérisé sous HT- HP a également été faites d'un composite expérimentale "classique". La résistance à la flexion (σf), la ténacité (K_{IC}), et la dureté Vickers ont été déterminés et analysés par l'analyse ANOVA à un ou deux facteur, les comparaisons multiples de moyennes Scheffé ($\alpha = 0,05$), et les statistiques de Weibull (pour σ_f). Les surfaces fracturées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Résultat et signification: Les propriétés mécaniques du bloc composite PICN ont été plus élevées significativement. Le frittage a provoqué une augmentation significative de σ_f et de la dureté, tandis que la présence de l'initiateur a diminué significativement la dureté. Les résultats suggèrent

que PICN et la polymérisation sous HT- HP peuvent être utilisées pour obtenir des blocs composites avec des propriétés mécaniques supérieures qui convient à l'application de CFAO.

RESEARCH REPORTS
Biomaterials & Bioengineering

J.F. Nguyen[1]*, D. Ruse[2], A.C. Phan[1], and M.J. Sadoun[1]

[1]Faculté de chirurgie dentaire, Université Paris Descartes, Sorbonne Paris Cité, 1 rue Maurice Arnoux, Montrouge, 92120, France; and [2]University of British Columbia, 2199 Wesbrook Mall, Vancouver, BC, V6T 1Z3, Canada; *corresponding author, jfdtnguyen@yahoo.fr

J Dent Res XX(X):1-6, 2013

High-temperature-pressure Polymerized Resin-infiltrated Ceramic Networks

ABSTRACT

The aim of this study was to produce composite blocks (CB) for CAD/CAM applications by high-temperature-pressure (HT/HP) polymerization of resin-infiltrated glass-ceramic networks. The effect of network sintering and the absence/presence of initiator was investigated. Mechanical properties were determined and compared with those of Paradigm MZ100 (3M ESPE) blocks and HT/HP polymerized experimental "classic" CB, in which the filler had been incorporated by conventional mixing. The networks were made from glass-ceramic powder (VITA Zahnfabrik) formed by slip casting and were either sintered or not. They were silanized, infiltrated by urethane dimethacrylate, with or without initiator, and polymerized under HT/HP (300 MPa, 180°C) to obtain resin-infiltrated glass-ceramic network (RIGCN) CB. HT/HP polymerized CB were also made from an experimental "classic" composite. Flexural strength (σ_f), fracture toughness (K_{IC}), and Vickers hardness were determined and analyzed by one- or two-way analysis of variance (ANOVA), Scheffé multiple-means comparisons ($\alpha = 0.05$), and Weibull statistics (for σ_f). Fractured surfaces were characterized with scanning electron microscopy. The mechanical properties of RIGCN CB were significantly higher. Sintering induced significant increases in σ_f and hardness, while the initiator significantly decreased hardness. The results suggested that RIGCN and HT/HP polymerization could be used to obtain CB with superior mechanical properties, suitable for CAD/CAM applications.

KEY WORDS: composite materials, CAD, glass-ceramics, polymers, materials science, prosthodontics.

DOI: 10.1177/0022034513511972

Received July 15, 2013; Last revision September 15, 2013; Accepted October 13, 2013

© International & American Associations for Dental Research

INTRODUCTION

Chairside computer-aided design/manufacturing (CAD/CAM) is currently gaining rapid popularity (Van Noort, 2012) because it allows the dentist to eliminate the need for a technician for certain laboratory steps, to obtain a constant quality of work, and to shorten the fabrication process. CAD/CAM also enables new materials to be used with better properties compared with those used in direct restorative procedures.

Thanks to their chemical stability, ceramics have good mechanical and optical properties and excellent biocompatibility. However, once they are in place, subsequent interventions may be problematic. Resin composites are easier to machine, but their wear, mechanical properties, and biocompatibility are inferior to those of ceramics. Consequently, it would be desirable to develop resin composite blocks (CB) with enhanced properties, suitable for CAD/CAM applications. For this, new industrial processes could be used. The use of high-temperature/high-pressure (HT/HP) polymerization (300 MPa, 180°C) (Sadoun, 2012; Nguyen *et al.*, 2012, 2013; Franco Steier *et al.*, 2013) and of interpenetrating network technology (Sadoun, 2011; He and Swain, 2011; Coldea *et al.*, 2013) significantly enhanced the mechanical properties of composites and could probably decrease the release of monomers. Moreover, the possibility of achieving a higher volume fraction filler (V_f) could also increase flexural strength (σ_f), modulus of elasticity, and hardness while decreasing polymerization shrinkage, thermal expansion coefficient, absorption coefficient, and water solubility (Bowen, 1963, 1964; Li *et al.*, 1985; Braem *et al.*, 1989; Shajii and Santerre, 1999; Chun *et al.*, 2009). However, increasing V_f makes mixing more difficult and promotes the formation of voids and poor filler distribution, with clusters, and consequently could lead to a decrease in σ_f (Atsuta and Turner, 1982; Ilie and Hickel, 2009). To solve this problem associated with the mixing of fillers into the monomers, another method of incorporating fillers should be considered.

During the 1980s, to enhance the mechanical properties of ceramics, investigators were successful in increasing the ratio of crystalline/glass phase to achieve full-ceramic crowns. The first interpenetrating networks developed for dental materials were the glass-infiltrated ceramics, called In-Ceram® (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany). The process led to ceramics with higher alumina content ($V_f = 75\%$) with enhanced mechanical properties compared with those of (40-50)% V_f leucite-containing ceramics. In dental composites, V_f could be increased beyond the current limits achievable by mixing by using the In-Ceram® process.

Sintered alumina networks vacuum-infiltrated with monomers and polymerized at 0.1 MPa have already been manufactured (Giordano, 1997, 1998; Chaiyabutr *et al.*, 2009). The 1.78 refractive index of alumina compared with the 1.48 to 1.53 refractive index of methacrylate monomers leads to an

Downloaded from jdr.sagepub.com at Univ Rene Descartes Paris on November 20, 2013 For personal use only. No other uses without permission.

© International & American Associations for Dental Research

Table 1. Details of Materials Used[#]

Composite and Manufacturer	Matrix[&]	Filler	V_f (%)	Configuration Filler	Initiator	Group	Polymerization Parameters
PARADIGM MZ100 (3M ESPE)	Bis GMA TEGDMA	Zirconia Silica 0.6 μm	64.2	Mixing with matrix		P	As-received CAD/CAM blocks
Experimental	100% UDMA	VITA Mark II	73.8	Sintered block, 800°C	Di-tert-amyl peroxide	ESI	HT/HP
Experimental	100% UDMA	VITA Mark II	73.8	Sintered block, 800°C	None	ES	HT/HP
Experimental	100% UDMA	VITA Mark II	72.6	Non-sintered block	Di-tert-amyl peroxide	EI	HT/HP
Experimental	100% UDMA	VITA Mark II	72.6	Non-sintered block	None	E	HT/HP
Experimental	100% UDMA	VITA Mark II	65.0	Mixing with matrix	Di-tert-amyl peroxide	EM	HT/HP

[#]The composition of the organic matrix and filler content of Paradigm MZ100 was obtained from manufacturer's data.
[&]BisGMA = bisphenol A glycol-dimethacrylate; TEGDMA = triethyleneglycol dimethacrylate; UDMA = urethane dimethacrylate (CAS: 72869-86-4); VITA Mark II = feldspathic ceramic reinforced with albite nepheline.

opaque microstructure; using a glass-ceramic would be a better compromise between mechanical and optical properties. Enamic blocks (VITA Zahnfabrik), based on this principle, became commercially available in early 2013. Furthermore, monomer polymerization leads to volume shrinkage and internal stress (Ferracane, 2005; Park and Ferracane, 2006) and, in the case of a rigid sintered network, could lead to interfacial debonding between polymer and ceramic network. Polymerization under HP could limit shrinkage by reducing free volume (Brosh *et al.*, 2002; Kaminski *et al.*, 2008; Kwiatkowski *et al.*, 2008; Schettino *et al.*, 2008) and could also limit the development of internal stress (Sadoun, 2011).

The aim of this study was to produce and characterize experimental CB, with V_f higher than 70%, based on resin-infiltrated glass-ceramic networks (RIGCN), polymerized under HT/HP, suitable for CAD/CAM applications. Their mechanical properties were compared with those of a commercially available dental CAD/CAM CB and with those of HT/HP polymerized experimental "classic" CB, in which the filler had been incorporated by conventional mixing. The influence of the status of the network (sintered or not) and the absence or presence of initiator was also investigated.

The null hypotheses tested were: (1) There are no differences in the mechanical properties among HT/HP polymerized RIGCN CB, a commercially available dental CAD/CAM CB, and an experimental "classic" CB; (2) sintering does not affect the mechanical properties of RIGCN CB; and (3) the initiator does not affect the mechanical properties of RIGCN CB.

MATERIALS & METHODS

Four RIGCN CB were manufactured under HP/HT conditions. As controls, we used experimental "classic" CB, in which the filler had been incorporated by conventional mixing, polymerized under the same HT/HP conditions, and a commercially available CAD/CAM CB, Paradigm MZ100 (3M ESPE, St. Paul, MN, USA). Table 1 summarizes the details regarding the materials used and the group codes; sample preparation and characterization procedures are described below.

Processing of the Glass-Ceramic Network

The inorganic network was processed by slip casting with glass-ceramic powder VITA Mark II (VITA Zahnfabrik) with 5.13 μm D50 grain size distribution. We produced the slip by mixing 56% volume ratio glass-ceramic powder with water in a planetary mixer (Thinky ARE-250, Thinky Corporation, Tokyo, Japan). The slip was cast in a plaster mold to achieve the grain agglomeration and then was dried overnight at room temperature. The non-sintered blocks were dehydrated in a furnace at 160°C for 2 hrs. We added a sintering step at 800°C for 2 hrs to obtain partially sintered blocks with open porosities (0.25 μm). The sizes and volumes of porosities were measured with a mercury porosimeter (Autopore, Micromeritics, Norcross, GA, USA).

Monomer Infiltration of Open-porosity Networks

Sintered and non-sintered porous blocks were silanated with pre-hydrolyzed 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) and then heated at 140°C for 6 hrs. Complete vacuum infiltration was done with pure urethane dimethacrylate (UDMA) (Esstech, Essington, PA, USA) (no initiator) or with a mixture of 99% (wt) UDMA and 1% (wt) initiator (di-tert amyl peroxide (Sigma-Aldrich); after vacuum release, the infiltrated blocks were maintained at 70°C for 8 hrs.

Preparation of Experimental "Classic" Composite

The same glass-ceramic powder, VITA Mark II, was used as filler in UDMA monomer, along with di-tert amyl peroxide as initiator. The incorporation of filler into the monomer was accomplished by the use of a planetary mixer to obtain the experimental "classic" composites with 65% V_f.

Thermo-polymerization under High Pressure

A differential scanning calorimeter (DSC823, Mettler-Toledo, Greifensee, Switzerland) was used to determine the thermo-polymerization temperature of UDMA without initiator at atmospheric pressure. Since the determined polymerization temperatures were in the 160 to 180°C range, it was decided to

Downloaded from jdr.sagepub.com at Univ Rene Descartes Paris on November 20, 2013 For personal use only. No other uses without permission.
© International & American Associations for Dental Research

conduct all polymerization reactions at 180°C. Thereafter, approximately 100 g of the experimental "classic" composite placed inside a flexible silicone tube (25-mm internal diameter) and the sintered/non-sintered infiltrated blocks were introduced into a custom-built autoclave, with pressure and temperature control (LabVIEW 8.6, National Instruments, Austin, TX, USA). A thermocouple was placed in the proximity of the sample to facilitate accurate monitoring and, *via* feed-back, control of the temperature. In the first step, the pressure within the autoclave was increased to 300 MPa at a rate of 1 MPa/sec. In the second step, the temperature was increased to 180°C at a rate of 2°C/min. The sample was maintained at 300 MPa and 180°C for 60 min before being cooled and the pressure released.

Flexural Strength

One part of each HT/HP polymerized CB was cut, with an Isomet saw (Buehler, Lake Bluff, IL, USA) under water irrigation, into 30 rectangular bars (4 x 2 x 20 mm). Each bar was wet-polished on a 4,000-grit silicon carbide (SiC) paper disc, and its dimensions were measured with a digital caliper (Mitutoyo Co., Kawasaki, Japan) before being tested. The bars were loaded in a three-point bending device (16-mm span) at a cross-head speed of 1 mm/min, in a computer-controlled (NexyGen®, Lloyd, UK) Lloyd LRX (Lloyd, UK) universal testing machine.

Flexural strength, σ_f, was calculated according to the formula:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2hc^2}$$

where F is the load at fracture, L the span, h the specimen width, and c the specimen height.

Fracture Toughness

One part of each HT/HP polymerized CB was cut, with an Isomet saw under water irrigation, into 8 rectangular bars (8 x 8 x15 mm), which were then wet-ground on 800-grit SiC to obtain 6 x 6 x 6 x 12 mm equilateral triangular prisms. Fracture toughness (K_{IC}) was determined with the notchless triangular prism (NTP) specimen K_{IC} test (Ruse *et al*., 1996). The prisms were secured into one half of the specimen holder, and a sharp scalpel was used to create a small (< 0.1-mm-deep) defect along the loading edge, before it was secured to the second half of the specimen holder. The specimens were loaded in tension, in a computer-controlled (Bluehill, Instron Canada Inc., Burlington, ON) universal testing machine (Instron model 4301), at a cross-head speed of 0.01 mm/min until crack arrest or fracture. The maximum load recorded (P_{max}) was used to calculate K_{IC} in MPa·m$^{1/2}$ according to the following equation, proposed by Barker (1977) and adopted by ASTM standard E1304:

$$K_{IC} = \frac{Y^*_{min} P_{max}}{DW^{1/2}}$$

where Y^*_{min} is the minimum dimensionless stress intensity coefficient, estimated at 28 for NTP samples (Ruse *et al*., 1996), D the specimen-holder diameter (12 mm), and W the specimen-holder length (10.4 mm).

Hardness

To improve reading, test samples of each material were surface-coated with a thin gold layer by means of a sputter-coater (SC500, Bio-Rad, Maxted Road, Hemel Hempstead, Herts, UK). Surface microhardness was measured by means of a Vickers indenter (MH3, Metkon, Bursa, Turkey), under a 10-N loading and 20-second dwell time. Thirty determinations on 5 samples were made for each material.

Fractured Surface Morphology

Representative fractured NTP specimens of each material were sputter-coated with gold. The surface morphology was then characterized under a scanning electron microscope (SEM) (JSM-6400, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) at low and high magnification.

Statistical Analysis

The results were analyzed by one- or two-way analysis of variance (ANOVA) followed, if warranted, by Scheffé multiple-mean comparisons ($\alpha = 0.05$), using PASW Statistics 18 (SPSS, Chicago, IL, USA). Weibull statistics parameters were calculated for the σ_f data by the Weibull statistics option in Excel® (Microsoft, USA). The description of the Weibull distribution is given by

$$P_f = 1 - e^{-(\frac{\sigma}{\sigma_0})^m}$$

where m is the shape parameter (Weibull modulus), σ_0 is the scale parameter or characteristic strength $\sigma_{63.21\%}$ (Weibull, 1951; Bona *et al*., 2003). P_f, the fracture probability, is defined by the relation

$$P_f = \frac{\kappa}{N+1}$$

where κ is the rank in strength from least to greatest, and N denotes the total number of specimens.

RESULTS

The results of the mechanical characterizations are summarized in Table 2, along with the results of the statistical analysis.

The results have shown that RIGCN CB obtained *via* HP/HT polymerization (groups ES, ESI, E, EI) have σ_f, $\sigma_{63.21\%}$, hardness, K_{IC}, and Weibull modulus superior to those of Paradigm MZ100 (group P) and to those of the experimental "classic" CB (group EM). The first null hypothesis was therefore rejected.

Two-way ANOVA tables for σ_f, hardness, and KIC are shown in Table 3 for sintered/non-sintered and with/without initiator RIGCN CB. The analysis showed that sintering resulted in significantly increased σ_f and hardness ($p < .05$). The Weibull modulus, however, was higher for the non-sintered networks. Significant differences ($p < .05$) were noted in the effect of initiator on hardness, which decreased with the use of initiator. Significant differences ($p < .05$) were also noted in the sintering and initiator combined effect for σ_f and hardness. Highest σ_f was obtained with sintered and initiator and highest hardness with sintered with no initiator.

Downloaded from jdr.sagepub.com at Univ Rene Descartes Paris on November 20, 2013 For personal use only. No other uses without permission.

© International & American Associations for Dental Research

Table 2. Results (mean ± SD) of Mechanical Characterization and Statistical Analysis[#]

Group[$]						
Property	ESI	ES	EI	E	EM	P
σ_f (in MPa)	305.2 ± 53.7^{a}	288.3 ± 39.6^{ab}	256.1 ± 40.3^{c}	270.9 ± 26.1^{bc}	121.8 ± 23.17^{d}	138.2 ± 24.3^{d}
Hardness (in HVN)	137.8 ± 5.1^{b}	144.6 ± 3.2^{a}	122.7 ± 7.6^{c}	136.5 ± 5.5^{b}	101.9 ± 3.5^{e}	114.8 ± 4.3^{d}
K_{IC} (in MPa·m$^{1/2}$)	2.7 ± 0.5^{a}	2.8 ± 0.7^{a}	3.1 ± 1^{a}	2.9 ± 1^{a}	1.8 ± 0.6^{b}	0.8 ± 0.2^{c}
Weibull modulus	6.4	8.11	11.7	11.5	5.8	5.3
*$\sigma_{63.21\%}$ (in MPa)	327.2	305.6	273	282.7	131.2	149.3

[#]Superscript letters indicate statistically homogeneous subgroups within a material category (Scheffé test, α = 0.05) The same superscript letters demonstrate no significant differences in each line.
[$]ESI = experimental composite, sintered, with initiator, polymerized under HT/HP; ES = experimental composite, sintered, without initiator, polymerized under HT/HP; EI = experimental composite, not sintered, with initiator, polymerized under HT/HP; E = experimental composite, not sintered, without initiator, polymerized under HT/HP; EM = control experimental classic composite (filler incorporated into the matrix by mixing), polymerized under HT/HP; P = paradigm MZ100.
*Weibull characteristic strength.

Table 3. Two-way Analysis of Variance (ANOVA) for Mechanical Properties

Flexural Strength (in MPa)

Factor			Mean ± SD	df	Type III Sum of Squares	Mean Square	F	Significance
S: Sintering	sintered		296.6 ± 47.5	1	37,484.921	37,484.921	21.992	*
	non-sintered		263.6 ± 34.4					
I: Initiator	initiator		281.7 ± 53.4	1	37.493	37.493	0.022	–
	no initiator		280 ± 34.7					
S x I	sintered	initiator	305.2 ± 53.7	1	8,433.128	8,433.128	4.948	*
		no initiator	288.3 ± 39.6					
	non-sintered	initiator	256.1 ± 40.3					
		no initiator	270.9 ± 26.1					

Hardness (in HVN)

Factor			Mean ± SD	df	Type III Sum of Squares	Mean Square	F	Significance
S: Sintering	sintered		141.2 ± 5.4	1	4,124.753	4,124.753	131.379	*
	non-sintered		129.4 ± 9.6					
I: Initiator	initiator		130.1 ± 9.9	1	3,271.967	3,271.967	104.217	*
	no initiator		140.6 ± 6					
S x I	sintered	initiator	137.8 ± 5.1	1	372.347	372.347	11.86	*
		no initiator	144.6 ± 3.2					
	non-sintered	initiator	122.7 ± 7.6					
		no initiator	136.4 ± 5.5					

Fracture toughness (in MPa·m$^{1/2}$)

Factor			Mean ± SD	df	Type III Sum of Squares	Mean Square	F	Significance
S: Sintering	sintered		2.8 ± 0.6	1	0.061	0.061	0.1	–
	non-sintered		3 ± 1					
I: Initiator	initiator		2.9 ± 0.7	1	0.648	0.648	1.056	–
	no initiator		2.8 ± 0.8					
S x I	sintered	initiator	2.7 ± 0.5	1	0.116	0.116	0.189	–
		no initiator	2.8 ± 0.7					
	non-sintered	initiator	3.1 ± 1					
		no initiator	2.9 ± 1					

*Significant difference was detected ($p < .05$).

Downloaded from jdr.sagepub.com at Univ Rene Descartes Paris on November 20, 2013 For personal use only. No other uses without permission.

© International & American Associations for Dental Research

In view of the above, the second and third null hypotheses were rejected.

SEM characterizations of fractured K_{IC} specimens from all the materials showed the presence of fewer and smaller voids and rougher surfaces in HT/HP RIGCN CB.

DISCUSSION

Compared with EM and P, the higher V_f (8% to 9% more) of RIGCN CB could explain the significant increase in σ_f, $\sigma_{63.21\%}$, K_{IC}, and hardness, regardless of the status of the network (sintered or not-sintered) or whether or not initiator was used.

The small increase in V_f, from 72.6% to 73.8%, noted in RIGCN CB with sintered networks, due to the shrinkage caused by the sintering process, along with the presence of sintering necks, could explain the observed higher σ_f and hardness in comparison with those of non-sintered networks. This concurs with a previous study that showed increased elastic modulus and hardness of CB with increasing degree of sintering (Coldea *et al.*, 2013).

Even higher V_f could be reached (in the 80% range) by optimizing the particle size distribution and increasing the temperature and sintering time. However, the necessity to maintain an adequate open porosity for monomer infiltration limits V_f. Moreover, the more sintered the networks are, the more sintering necks exist, rendering the network harder and less machinable.

It is thus possible to modulate the properties of the network by changing the grain size distribution, the green density, and the sintering parameters (time, temperature). If one desires, a more rigid and denser network with higher flexural modulus could be obtained by increasing sintering time and temperature.

Infiltrating monomers into a porous glass-ceramic network allowed us to overcome the limit of incorporating filler by mixing. Indeed, mixing at 65% V_f has already resulted in a viscous and heterogeneous paste, and even with high-pressure polymerization, the presence of many defects was reported to cause a decrease of σ_f (Atsuta and Turner, 1982; Nguyen *et al.*, 2013).

There was no significant difference in K_{IC} between RIGCN CB with a sintered and non-sintered network. The lack of a rigid network may have increased the energy-absorbing capability in the vicinity of the crack tip, thus explaining the good K_{IC} of RIGCN CB with non-sintered networks.

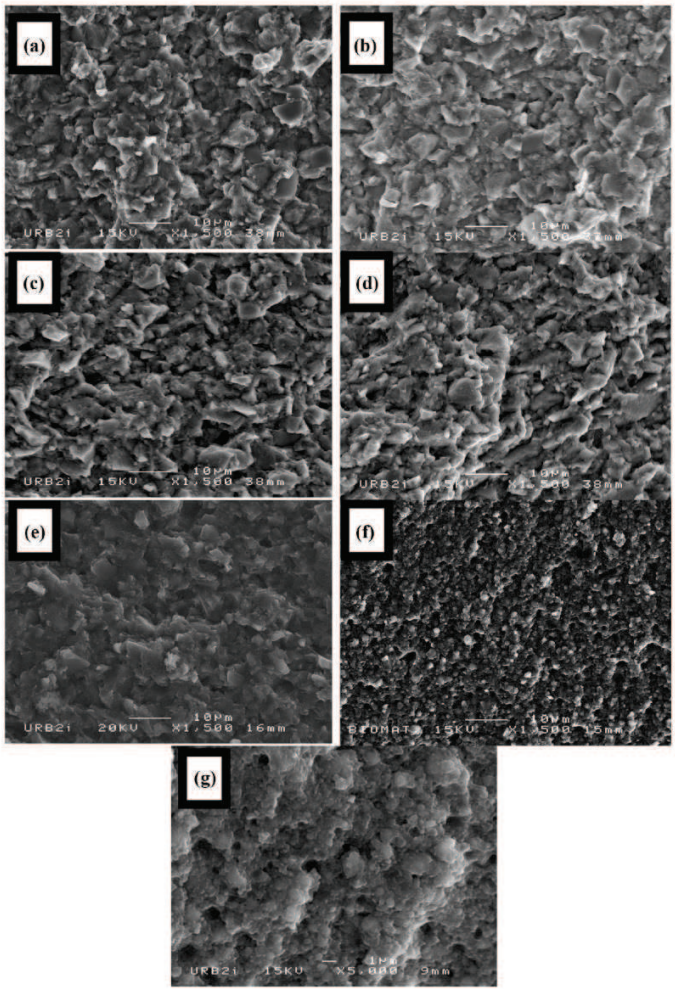


Figure. SEM micrographs of the fracture surfaces: **(a)** experimental composite, sintered, with initiator, polymerized under HT/HP (ESI); **(b)** experimental composite, sintered, without initiator, polymerized under HT/HP (ES); **(c)** experimental composite, not sintered, with initiator, polymerized under HT/HP (EI); **(d)** experimental composite, not sintered, without initiator, polymerized under HT/HP (E); **(e)** control experimental classic composite (filler incorporated into the matrix by mixing), polymerized under HT/HP (EM); **(f, g)** paradigm MZ100 (P).

Weibull moduli of RIGCN CB were higher than those of P and EM, and, in association with the results of SEM characterizations, it may be concluded that the fabrication process results in fewer and smaller flaws. Higher Weibull moduli of RIGCN CB with a non-sintered network could be explained by the absence of the sintering necks, which would permit the movement of particles before polymerization under pressure to reduce the flaw size distribution.

Downloaded from jdr.sagepub.com at Univ Rene Descartes Paris on November 20, 2013 For personal use only. No other uses without permission.

© International & American Associations for Dental Research

The presence of an initiator did not significantly enhance σ_f or K_{IC}, while hardness of RIGCN CB was decreased significantly. Therefore, the use of an initiator does not seem necessary under HT/HP polymerization conditions, especially since its absence could also improve the biocompatibility.

SEM micrographs of fractured surfaces (Fig.) showed interfacial cracks and flaws for Paradigm. Cracks were noted in the matrix for RIGCN CB obtained *via* HT/HP, and there were fewer and smaller voids. High pressure is an important parameter for the manufacture of RIGCN CB, since it facilitates compensation for the polymerization shrinkage of the infiltrated resin and control of the interfacial stress, and improves bonds between filler and polymers.

Furthermore, fractured surfaces of RIGCN CB obtained *via* HT/HP are rougher than those of EM and P, which indicated higher fracture energy for RIGCN CB and therefore could explain the better K_{IC}.

The results of this study showed that the mechanical properties of RIGCN CB obtained *via* HT/HP polymerization were significantly superior to those of a commercial CB and those of an experimental "classic" CB obtained *via* HT/HP and that higher V_f and the presence of a sintered network significantly increased σ_f and hardness.

The results suggest that resin CB with superior mechanical properties could be obtained *via* HT/HP polymerization of resin-infiltrated glass-ceramic networks, and that they could be suitable for CAD/CAM applications. Further studies focusing on wear, monomer release, biocompatibility, etc., are necessary before clinical trials can be proposed.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank 3M ESPE for Paradigm MZ100. The authors declare no potential conflicts of interest with respect to the authorship and/or publication of this article.

REFERENCES

Atsuta M, Turner DT (1982). Optimum strength of composite of ceramic particles in poly(methylmethacrylate). *Polym Composite* 3:83-87.

Barker LM (1977). A simplified method for measuring plane strain fracture toughness. *Eng Fract Mech* 9:361-364.

Bona AD, Anusavice KJ, DeHoff PH (2003). Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures. *Dent Mater* 19:662-669.

Bowen RL (1963). Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *J Am Dent Assoc* 66:57-64.

Bowen RL (1964). Effect of particle shape and size distribution in a reinforced polymer. *J Am Dent Assoc* 69:481-495.

Braem M, Finger W, Van Doren VE, Lambrechts P, Vanherle G (1989). Mechanical properties and filler fraction of dental composites. *Dent Mater* 5:346-348.

Brosh T, Ferstand N, Cardash H, Baharav H (2002). Effect of polymerization under pressure on indirect tensile mechanical properties of light-polymerized composites . *J Prosthet Dent* 88:381-387.

Chaiyabutr Y, Giordano R, Pober R (2009). The effect of different powder particle size on mechanical properties of sintered alumina, resin- and glass-infused alumina. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 88:502-508.

Chun JH, Pae A, Kim SH (2009). Polymerization shrinkage strain of interocclusal recording materials. *Dent Mater* 25:115-120.

Coldea A, Swain MV, Thiel N (2013). Mechanical properties of polymer-infiltrated-ceramic-network materials. *Dent Mater* 29:419-426.

Ferracane JL (2005). Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization. *Dent Mater* 21:36-42.

Franco Steier VF, Koplin C, Kailer A (2013). Influence of pressure-assisted polymerization on the microstructure and strength of polymer-infiltrated ceramics. *J Mater Sci* 48:3239-3247.

Giordano R, inventor (1997). Method for fabricating odontoforms and dental restorations having infused ceramic network. US patent #5843348. URL accessed on 10/17/2013 at: http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5843348.PN.&OS=PN/5843348&RS=PN/5843348

Giordano R, inventor (1998). Method for fabricating ceramic material. US patent #6159417. URL accessed on 10/17/2013 at: http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=6159417.PN.&OS=PN/6159417&RS=PN/6159417

He LH, Swain M (2011). A novel polymer infiltrated ceramic dental material. *Dent Mater* 27:527-534.

Ilie N, Hickel R (2009). Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig* 13:427-438.

Kaminski K, Wrzalik R, Paluch M, Zoilio J, Roland CM (2008). Pressure-induced polymerization of phenoxyethyl acrylate. *J Physics: Condensed Matter* 20:244121.

Kwiatkowski P, Jurczak J, Pietrasik J, Jakubowski W, Mueller L, Matyjaszewski K (2008). High molecular weight polymethacrylates by AGET ATRP under high pressure. *Macromolecules* 41:1067-1069.

Li Y, Swartz ML, Phillips RW, Moore BK, Roberts TA (1985). Effect of filler content and size on properties of composites. *J Dent Res* 64:1396-1401.

Nguyen JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M (2012). Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization. *Dent Mater* 28:529-534.

Nguyen JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M (2013). Properties of experimental urethane dimethacrylate-based dental resin composite blocks obtained via thermo-polymerization under high pressure. *Dent Mater* 29:535-541.

Park JW, Ferracane JL (2006). Residual stress in composites with the thin-ring-slitting approach. *J Dent Res* 85:945-949.

Ruse ND, Troczynski T, MacEntee MI, Feduik D (1996). Novel fracture toughness test using a notchless triangular prism (NTP) specimen. *J Biomed Mater Res* 31:457-463.

Sadoun M, inventor (2011). Composite ceramic block. US patent 8,507,578 B2. URL accessed on 10/17/2013 at: http://www.uspto.gov/web/patents/patog/week33/OG/html/1393-2/US08507578-20130813.html.

Sadoun M, inventor (2012). Procedé de fabrication d'une prothèse dentaire. Fr patent 2967568-A1. URL accessed on 10/17/2013 at: http://patent.ipexl.com/FR/2967568ZZDASHZZA1.html.

Schettino V, Bini R, Ceppatelli M, Citroni M (2008). Activation and control of chemical reactions at very high pressure. *Phys Scripta* 78:058104.

Shajii L, Santerre JP (1999). Effect of filler content on the profile of released biodegradation products in micro-filled bis-GMA/TEGDMA dental composite resins. *Biomaterials* 20:1897-1908.

Van Noort R (2012). The future of dental devices is digital. *Dent Mater* 28:3-12.

Weibull W (1951). A statistical distribution function of wide applicability. *J Appl Mech* 18:293-297.

Downloaded from jdr.sagepub.com at Univ Rene Descartes Paris on November 20, 2013 For personal use only. No other uses without permission.

© International & American Associations for Dental Research

9. Conclusion et perspectives

Ces études menées dans le cadre de cette thèse ont montré qu'il était possible de fabriquer des blocs composites basé sur UDMA avec des propriétés mécaniques/physiques et chimiques plus favorables pour les systèmes de CFAO. La polymérisation sous pression de l'UDMA met en évidence une stabilité chimique améliorée de manière significative.

La 1ère étude a montré que la polymérisation de monomère sous HT-HP influe sur la structure du réseau polymère en diminuant le nombre de défauts et le volume libre, ce qui entraine l'augmentation de l'homogénéité du réseau et la diminution en taille de la microstructure en microgel. Ceci permet d'augmenter les propriétés mécaniques/physiques et de diminuer de façon très importante le relargage de monomère.

Avec les études de DMA et les analyses spectroscopiques, notre 2è étude a confirmé que la polymérisation sous HP améliore significativement le DC et les propriétés viscoélastiques grâce à une bonne homogénéité de réseau. Le DC, E'rub et Tg sont plus élevés en conservant la capacité d'amortissement suffisante (tan δ). Cette étude a montré encore que 200 MPa est une pression optimum de polymérisation, aboutissant de l'ensemble de propriété amélioré obtenu.

Et dans la 3e étude, le problème de l'incorporation des charges au-delà 60 % en volume a été résolu. Nos résultats ont montré qu'on peut repousser les limites d'incorporation des charges en modifiant le procédé de fabrication, ce qui a permis d'augmenter la Vf de charges (73 % en volume) et d'obtenir des propriétés mécaniques significativement majorées. Ce procédé permet d'introduire une nouvelle génération de matériau appelée PICN (Polymer-Infiltrated-Ceramic-Network) en infiltrant secondairement un réseau à haute teneur de charges par un monomère qui sera polymérisés sous HT-HP.

En résumé, la polymérisation à haute température (180°C, 190°C) sous haute pression (200 MPa) est une stratégie intéressante pour introduire une nouvelle classe de blocs composites favorables pour les systèmes de CFAO. Par ailleurs, le réseau PICN, avec son homogénéité, améliore nettement les propriétés mécaniques et laisse présager une bonne biocompatibilité grâce à la diminution du relargage des monomères libres. Cela nous permet d'entrevoir des performances cliniques supérieures et des indications élargies. On peut donc croire au remplacement des blocs céramiques par cette nouvelle classe de matériau dans un avenir proche.

Par ailleurs, d'autres études seront nécessaires pour déterminer le comportement de ces blocs PICN à l'abrasion, en fatigue et l'absorption hydrique in vitro. Il est encore nécessaire de

confirmer la biocompatibilité avec des études de cytotoxicité, d'allergie en présence de tissus in vitro. En fin, c'est toujours des études cliniques qui seront nécessaires pour confirmer ces résultats avant une mise sur le marché.

10. Bibliographie

1. American Machinist. The CAD/CAM hall of fame, 1998; Available at: http://www.Americanmachinist.Com/304/Issue/Article/False/9168/Issue. Accessed August 13, 2010.
2. Sirona. The CEREC Acquisition Center powered by Bluecam, 2008; Available at: http://www.cereconlin.com/cerec/acquisition-center.html. Accessed August 6, 2010.
3. AL-HIYASAT A. S., DARMANI H., and MILHEM M. M., *Cytotoxicity evaluation of dental resin composites and their flowable derivatives.* Clinical Oral Investigations, 2005. **9**(1): p. 21-25.
4. ANDERSSON M., CARLSSON L., PERSSON M., et al., *Accuracy of machine milling and spark erosion with a CAD/CAM system.* J Prosthet Dent, 1996. **76**(2): p. 187-193.
5. ANTONUCCI J. M. and TOTH E. E., *Extent of Polymerization of Dental Resins by Differential Scanning Calorimetry.* J Dent Res, 1983. **62**(2): p. 121-125.
6. ARENHOLT-BINDSLEV D., BREINHOLT V., PREISS A., et al., *Time-related bisphenol-A content and estrogenic activity in saliva samples collected in relation to placement of fissure sealants.* Clin Oral Investig, 1999. **3**(3): p. 120-125.
7. ARITA T., KAYAMA Y., OHNO K., et al., *High-pressure atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate for well-defined ultrahigh molecular-weight polymers.* Polymer, 2008. **49**: p. 2426-2429.
8. BARSZCZEWSKA-RYBAREK I. M., *Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA.* Dent Mater, 2009. **25**: p. 1082-1089.
9. BEHIN P., STOCLET G., RUSE N. D., et al., *Dynamic mechanical analysis of high pressure polymerized urethane dimethacrylate.* Dent Mater, 2014. **30**(7): p. 728-34.
10. History of Nobel Biocare. Available at: http://Corporate.Nobelbiocare.Com/En/Our-Company/History-And-Innovations/Default.Aspx?V51. Accessed August 10, 2010.
11. BIRNBAUM N. S., AARONSON H. B., STEVENS C., et al., *3D Digital Scanners: A High-Tech Approach to More Accurate Dental Impressions.* Inside Dentistry, 2009. **5**(4).
12. BOUILLIAGUET S., VIRGILLITO M., WATAHA J., et al., *The influence of dentine permeability on cytotoxicity of four dentine systems, in vitro.* J Oral Rehabil, 1998. **25**: p. 45-51.
13. BOWEN R. L., RAPSON J. E., and DICKSON G., *Hardening shrinkage and hygroscopic expansion of composite resins.* J Dent Res, 1982. **61**(5): p. 654-8.

14. BRAEM M., FINGER W., VAN DOREN V. E., et al., *Mechanical properties and filler fraction of dental composites.* Dent Mater, 1989. **5**(5): p. 346-8.
15. CHANG H. H., CHANG M. C., LIN L. D., et al., *The mechanisms of cytotoxicity of urethane dimethacrylate to Chinese hamster ovary cells.* Biomaterials, 2010. **31**(27): p. 6917-25.
16. CHANG H. H., GUO M. K., KASTEN F. H., et al., *Stimulation of glutathione depletion, ROS production and cell cycle arrest of dental pulp cells and gingival epithelial cells by HEMA.* Biomaterials, 2005. **26**(7): p. 745-53.
17. CHEN L. and SUH B. I., *Bisphenol A in Dental Materials: A Review.* JSM Dentistry, 2013. **1**(1004).
18. CHRISTENSEN G. J., *The state of fixed prosthodontic impressions: room for improvement.* J Am Dent Assoc, 2005. **136**(3): p. 343-6.
19. CHUNG K. H., *The relationship between composition and properties of posterior resin composites.* J Dent Res, 1990. **69**(3): p. 852-6.
20. CONANT J. B. and TONGBERG C. O., *Polymerization reactions under high pressure. I. Some experiments with isoprene and butyraldehyde.* J Am Chem Soc, 1930. **52**: p. 1659-1669.
21. DAVIDOWITZ G. and KOTICK P. G., *The use of CAD/CAM in dentistry.* Dent Clin North Am, 2011. **55**(3): p. 559-70, ix.
22. DEWAELE M., TRUFFIER-BOUTRY D., DEVAUX J., et al., *Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited.* Dent Mater, 2006. **22**(4): p. 359-65.
23. DICKENS S. H., STANSBURY J. W., CHOI K. M., et al., *Photopolymerization Kinetics of Methacrylate Dental Resins.* Macromolecules, 2003. **36**: p. 6043-6053.
24. DRICKRAMER H. and FRANK C., *Electrostatic transitions and the high pressure chemistry and physics of solids.* Chapman and Hall: London, 1973.
25. DURET F. and PRESTON J. D., *CAD/CAM imaging in dentistry.* Curr Opin Dent, 1991. **1**(2): p. 150-4.
26. ENGELMANN J., LEYHAUSEN G., LEIBFRITZ D., et al., *Effect of TEGDMA on the intracellular glutathione concentration of human gingival fibroblasts.* J Biomed Mater Res, 2002. **63**(6): p. 746-51.
27. FAN P. L., EDAHL A., LEUNG R. L., et al., *Alternative interpretations of water sorption values of composite resins.* J Dent Res, 1985. **64**(1): p. 78-80.
28. FANO V., SHATEL M., and TANZI M. L., *Release phenomena and toxicity in polymer-based dental restorative materials.* Acta Biomed, 2007. **78**(3): p. 190-7.
29. FASBINDER D. J., DENNISON J. B., HEYS D. R., et al., *The clinical performance of CAD/CAM-generated composite inlays.* J Am Dent Assoc, 2005. **136**(12): p. 1714-23.

30. FAWCETT E. W. and GIBSON R. O., *The influence of pressure on a number of organic reactions,in the liquid phase.* J Chem Soc, 1934: p. 386-395.
31. FERRACANE J. L., *Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins.* Dent Mater, 1985. **1**(1): p. 11-4.
32. FERRACANE J. L., *Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks.* Dent Mater, 2006. **22**(3): p. 211-22.
33. FERRACANE J. L., *Resin composite--state of the art.* Dent Mater, 2011. **27**(1): p. 29-38.
34. FLOYD C. J. E. and DICKENS S. H., *Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems.* Dent Mater, 2006 **22**: p. 143-1149.
35. FOSTER J. and WALKER R. Dental Filling Materium. U.S.P. Office. Patent Version.United States 1974.
36. GAJEWSKI V. E. S., PFEIFER C. S., FRÓES-SALGADO N. R. G., et al., *Monomers Used in Resin Composites: Degree of Conversion, Mechanical Properties and Water Sorption/Solubility.* Braz Dent J, 2012. **23**(5): p. 508-514.
37. GIORDANO R., *Materials for chairside CAD/CAM-produced restorations.* J Amer Dent Asso, 2006. **137 Suppl**: p. 14S-21S.
38. GOLDBERG M., *In vitro and in vivo studies on the toxicity of dental resin components: a review.* Clin Oral Investig, 2008. **12**(1): p. 1-8.
39. GONCALVES F., KAWANO Y., and BRAGA R. R., *Contraction stress related to composite inorganic content.* Dent Mater, 2010. **26**(7): p. 704-9.
40. GUPTA S. K., SAXENA P., PANT V. A., et al., *Release and toxicity of dental resin composite.* Toxicol Int, 2012. **19**(3): p. 225-34.
41. HANSEL C., LEYHAUSEN G., MAI U. E. H., et al., *Effects of Various Resin Composite (Co)monomers and Extracts on Two Caries-associated Micro-organisms in vitro.* J Dent Res, 1998. **77**(1): p. 60-67.
42. HENKEL G. L., *A comparison of fixed prostheses generated from conventional vs digitally scanned dental impressions.* Compend Contin Educ Dent, 2007. **28**(8): p. 422-4, 426-8, 430-1.
43. ILIE N. and HICKEL R., *Resin composite restorative materials.* Aust Dent J, 2011. **56 Suppl 1**: p. 59-66.
44. IMAZATO S., MCCABE J. F., TARUMI H., et al., *Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR.* Dent Mater 2001. **17**(2): p. 178-183.
45. JOHNSON R., ANDERSON D., and BAKKO D., *Bisphenol-A exposure from dental sealants is minimal and does not cause increased morbidity or mortality (UT CAT# 2313).* Tex Dent J, 2013. **130**(3): p. 214.
46. KADOMA Y. and TANAKA M., *Acid and base-catalyzed hydrolysis of bisphenol A-related compounds.* Dent Mater J, 2000. **19**(2): p. 139-52.

47. KAGA M., NODA M., FERRACANE J. L., et al., *The in vitro cytotoxicity of eluates from dentin bonding resins and their effect on tyrosine phosphorylation of L929 cells.* Dent Mater, 2001. **17**(4): p. 333-9.
48. KAMINSKI K., PALUCH M., WRZALIK R., et al., *Pressure-induced polymerization of tetraethylene glycol dimethacrylate.* J Polym Sci Pol Chem, 2008. **46**(11): p. 3795-3801.
49. KAMINSKI K., PALUCH M., ZIOLO J., et al., *Crosslinking polymerization of tetraethylene glycol dimethacrylate under high pressure.* J Phys: Conference Series, 2008. **121**.
50. KERBY R. E., KNOBLOCH L. A., SCHRICKER S., et al., *Synthesis and evaluation of modified urethane dimethacrylate resins with reduced water sorption and solubility.* Dent Mater, 2009. **25**(3): p. 302-13.
51. KLEINSASSER N. H., SCHMID K., SASSEN A. W., et al., *Cytotoxic and genotoxic effects of resin monomers in human salivary gland tissue and lymphocytes as assessed by the single cell microgel electrophoresis (Comet) assay.* Biomaterials, 2006. **27**(9): p. 1762-70.
52. KLEINSASSER N. H., WALLNER B. C., HARREUS U. A., et al., *Genotoxicity and cytotoxicity of dental materials in human lymphocytes as assessed by the single cell microgel electrophoresis (comet) assay.* J Dent, 2004. **32**(3): p. 229-34.
53. KOJIMA Y., MATSUOKA T., and TAKAHASHI H., *Structure of poly (methyl methacrylate) synthesized under high pressure.* J Mater Sci Lett, 2002. **21**: p. 473-475.
54. KRIFKA S., SEIDENADER C., HILLER K.-A., et al., *Oxidative stress and cytotoxicity generated by dental composites in human pulp cells.* Clin Oral Invest, 2012. **16**: p. 215-224.
55. LEFEUVRE M., AMJAAD W., GOLDBERG M., et al., *TEGDMA induces mitochondrial damage and oxidative stress in human gingival fibroblasts.* Biomaterials, 2005. **26**(25): p. 5130-7.
56. LEPRINCE J. G., PALIN W. M., HADIS M. A., et al., *Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency.* Dent Mater, 2013. **29**(2): p. 139-56.
57. LI Y., SWARTZ M. L., PHILLIPS R. W., et al., *Effect of Filler Content and Size on Properties of Composites.* J Dent Res, 1985. **64**: p. 1396-1403.
58. LI Y. C., KUAN Y. H., HUANG F. M., et al., *The role of DNA damage and caspase activation in cytotoxicity and genotoxicity of macrophages induced by bisphenol-A-glycidyldimethacrylate.* Int Endod J, 2012. **45**(6): p. 499-507.
59. LIU P.-R., *A Panorama of Dental CAD/CAM Restorative Systems.* Compendium, 2005. **26**(7): p. 507-513.
60. MARTINS C. A., LEYHAUSEN G., GEURTSEN W., et al., *Intracellular glutathione: a main factor in TEGDMA-induced cytotoxicity?* Dent Mater, 2012. **28**(4): p. 442-8.

61. MATSUMOTO H., GRES J. E., MARKER V. A., et al., *Depth of cure of visible light-cured resin: clinical simulation.* J Prosthet Dent, 1986. **55**(5): p. 574-8.
62. MAZUMDAR S. K., *Composites manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering*. CRC Press LLC, 2002. 396 p.
63. MIYAZAKI K. and HORIBE T., *Polymerization of Multifunctional Methacrylates and Acrylates.* J Biomed Mater Res, 1988. **22**(11): p. 1011-1022.
64. MIYAZAKI T., HOTTA Y., KUNII J., et al., *A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience.* Dent Mater J, 2009. **28**(1): p. 44-56.
65. MORMANN W. H., *The evolution of the CEREC system.* J Am Dent Assoc, 2006. **137 Suppl**: p. 7S-13S.
66. MORMANN W. H., BRANDESTINI M., LUTZ F., et al., *Chairside computer-aided direct ceramic inlays.* Quintessence Int, 1989. **20**(5): p. 329-39.
67. MOUSAVINASAB S. M., *Effects of Filler Content on Mechanical and Optical Properties of Dental Composite Resin, Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, in *Materials Science* D.J. Cuppoletti, Editor 2011, In Tech.
68. MUGNAI M., PAGLIAI M., CARDINI G., et al., *Mechanism of the Ethylene Polymerization at Very High Pressure.* J. Chem. Theory Comput., 2008. **4**: p. 646-651.
69. MURLI C. and SONG Y., *Pressure-Induced Polymerization of Acrylic Acid: A Raman Spectroscopic Study.* J Phys Chem B, 2010. **114**: p. 9744-9750.
70. NASSIRI M. R., HANKS C. T., CAMERON M. J., et al., *Application of flow cytometry to determine the cytotoxicity of urethane dimethacrylate in human cells.* J Biomed Mater Res, 1994. **28**(2): p. 153-8.
71. NGUYEN J. F., Nouveaux composites dentaires thermopolymérisés sous haute pression pour la CFAO. Doctorat: Université Paris 13: 2013;
72. NGUYEN J. F., MIGONNEY V., RUSE N. D., et al., *Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization.* Dent Mater, 2012. **28**(5): p. 529-34
73. NGUYEN J. F., MIGONNEY V., RUSE N. D., et al., *Properties of experimental urethane dimethacrylate-based dental resin composite blocks obtained via thermo-polymerization under high pressure.* Dent Mater, 2013. **29**(5): p. 535-41.
74. NGUYEN J. F., RUSE D., PHAN A. C., et al., *High-temperature-pressure polymerized resin-infiltrated ceramic networks.* J Dent Res, 2014. **93**(1): p. 62-7.
75. O'BRIEN W. J., *Dental Materials and Their Selection*. 3 e ed. Quintessence Publishing 2002. 569 p.

76. ODIAN G., *Principles of polymerization*. 4 e ed. John Wiley & Sons, 2004.
77. OYSAED H. and RUYTER I. E., *Composites for use in posterior teeth: mechanical properties tested under dry and wet conditions.* J Biomed Mater Res, 1986. **20**(2): p. 261-71.
78. PHAN A. C., TANG M. L., NGUYEN J. F., et al., *High-temperature high-pressure polymerized urethane dimethacrylate-Mechanical properties and monomer release.* Dent Mater, 2014. **30**(3): p. 350-6.
79. POLYDOROU O., KONIG A., HELLWIG E., et al., *Urethane dimethacrylate: a molecule that may cause confusion in dental research.* J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2009. **91**(1): p. 1-4.
80. POPLAWSKI T., LOBA K., PAWLOWSKA E., et al., *Genotoxicity of urethane dimethacrylate, a tooth restoration component.* Toxicol In Vitro, 2010. **24**(3): p. 854-62.
81. PRESTON J. D. and DURET F., *CAD/CAM in dentistry.* Oral Health, 1997. **87**(3): p. 17-20, 23-4, 26-7.
82. RASTELLI A. N. S., JACOMASSI DENIS P. , FALONI A. P. S., et al., *The Filler Content of the Dental Composite Resins and Their Influence on Different Properties.* Microsc Res Techniq, 2012. **75**: p. 758-765.
83. REICHL F. X., ESTERS M., SIMON S., et al., *Cell death effects of resin-based dental material compounds and mercurials in human gingival fibroblasts.* Arch Toxicol, 2006. **80**(6): p. 370-7.
84. REY L., DUCHET J., GALY J., et al., *Structural heterogeneities and mechanical properties of vinyl/dimethacrylate networks synthesized by thermal free radical polymerisation.* Polymer, 2002. **43**(16): p. 4375-4384.
85. REY L., GALY J., and SAUTEREAU H., *Reaction kinetics and morphological changes during isothermal cure of vinyl/dimethacrylate networks.* Macromolecules, 2000. **33**(18): p. 6780-6786.
86. REY L., GALY J., SAUTEREAU H., et al., *Near-infrared spectroscopy for in situ cure monitoring of dimethacrylate-based networks.* Appl Spectrosc, 2000. **54**(1): p. 39-43.
87. SANTOS C., CLARKE R. L., BRADEN M., et al., *Water absorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler.* Biomaterials, 2002. **23**(8): p. 1897-904.
88. SARRETT D. C., SODERHOLM K. J., and BATICH C. D., *Water and abrasive effects on three-body wear of composites.* J Dent Res, 1991. **70**(7): p. 1074-81.
89. SCHETTINO V. and BINI R., *Constraining molecules at the closest approach: chemistry at high pressure.* Chem Soc Rev, 2007. **36**(6): p. 869-80.
90. SCHETTINO V., CEPPATELLI M., BINI R., et al., *Activation and control of chemical reactions at very high pressure.* Physica Scripta 2008. **78**: p. 1-5.

91. SCHWEIKL H. and SCHMALZ G., *Triethylene glycol dimethacrylate induces large deletions in the hprt gene of V79 cells.* Mutat Res, 1999. **438**(1): p. 71-8.
92. SCHWEIKL H., SPAGNUOLO G., and SCHMALZ G., *Genetic and cellular toxicology of dental resin monomers.* J Dent Res, 2006. **85**(10): p. 870-7.
93. SHINTANI H., SATOU N., YUKIHIRO A., et al., *Water sorption, solubility and staining properties of microfilled resins polished by various methods.* Dent Mater J, 1985. **4**(1): p. 54-62.
94. SIDERIDOU I., TSERKI V., and PAPANASTASIOU G., *Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins.* Biomaterials, 2002. **23**(8): p. 1819-29.
95. SIDERIDOU I., TSERKI V., and PAPANASTASIOU G., *Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins.* Biomaterials, 2003. **24**(4): p. 655-65.
96. SIDERIDOU I. D. and ACHILIAS D. S., *Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC.* J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2005. **74**(1): p. 617-26.
97. SODERHOLM K. J. and MARIOTTI A., *BIS-GMA--based resins in dentistry: are they safe?* J Am Dent Assoc, 1999. **130**(2): p. 201-9.
98. SODERHOLM K. J. and ROBERTS M. J., *Influence of water exposure on the tensile strength of composites.* J Dent Res, 1990. **69**(12): p. 1812-6.
99. SODERHOLM K. J., ZIGAN M., RAGAN M., et al., *Hydrolytic degradation of dental composites.* J Dent Res, 1984. **63**(10): p. 1248-54.
100. STANISLAWSKI L., DANIAU X., LAUTI A., et al., *Factors responsible for pulp cell cytotoxicity induced by resin-modified glass ionomer cements.* J Biomed Mater Res, 1999. **48**(3): p. 277-88.
101. STANISLAWSKI L., LEFEUVRE M., BOURD K., et al., *TEGDMA-induced toxicity in human fibroblasts is associated with early and drastic glutathione depletion with subsequent production of oxygen reactive species.* J Biomed Mater Res A, 2003. **66**(3): p. 476-82.
102. STANSBURY J. W., *Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions.* Dent Mater, 2012. **28**(1): p. 13-22.
103. STANSBURY J. W. and DICKENS S. H., *Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers.* Polymer, 2001. **42**: p. 6363-6369.
104. STANSBURY J. W. and DICKENS S. H., *Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy.* Dent Mater, 2001. **17**(1): p. 71-79.

105. STEFOVA M., IVANOVA V., and MURATOVSKA I., *Identification and Quantification of Bis-GMA and Teg-DMA Released from Dental Materials by HPLC.* J Liq Chromatogr R T, 2005. **28**(2): p. 289-295.
106. TANAKA J., HASHIMOTO T., STANSBURY J. W., et al., *Polymer properties on resins composed of UDMA and methacrylates with the carboxyl group.* Dent Mater J, 2001. **20**(3): p. 206-15.
107. TANAKA K., TAIRA M., SHINTANI H., et al., *Residual monomers (TEGDMA and Bis-GMA) of a set visible-light-cured dental composite resin when immersed in water.* J Oral Rehabil, 1991. **18**: p. 353-362.
108. TANIMOTO Y., KITAGAWA T., AIDA M., et al., *Experimental and computational approach for evaluating the mechanical characteristics of dental composite resins with various filler sizes.* Acta Biomater, 2006. **2**(6): p. 633-9.
109. TORSTENSON B. and BRANNSTROM M., *Contraction gap under composite resin restorations: effect of hygroscopic expansion and thermal stress.* Oper Dent, 1988. **13**(1): p. 24-31.
110. TOUATI B. and AIDAN N., *Second Generation Laboratory Composite Resins for Indirect Restorations* J Esthet Restor Dent 1997. **9**(3): p. 108-18.
111. TRUJILLO M., NEWMAN S. M., and STANSBURY J. W., *Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization.* Dental Materials 2004. **20**: p. 766-777.
112. URABE H., WAKASA K., and YAMAKI M., *Cure Performance of Multifunctional Monomers to Photo-Initiators - a Thermoanalytical Study on Bis-Gma-Based Resins.* J Mater Sci, 1991. **26**(12): p. 3185-3190.
113. URCAN E., SCHERTHAN H., STYLLOU M., et al., *Induction of DNA double-strand breaks in primary gingival fibroblasts by exposure to dental resin composites.* Biomaterials, 2010. **31**(8): p. 2010-4.
114. VAN NOORT R., *The future of dental devices is digital.* Dent Mater, 2012. **28**(1): p. 3-12.
115. VREVEN J., RASKIN A., SABBAGH J., et al., *Résines composites*, 2005, Encyclopédie médico-chirurgicale (Elsevier SAS). p. 21.
116. WISNIEWSKA-JAROSINSKA M., POPLAWSKI T., CHOJNACKI C. J., et al., *Independent and combined cytotoxicity and genotoxicity of triethylene glycol dimethacrylate and urethane dimethacrylate.* Mol Biol Rep, 2011. **38**(7): p. 4603-11.
117. YANO J., KITAMURA C., NISHIHARA T., et al., *Apoptosis and survivability of human dental pulp cells under exposure to Bis-GMA.* J Appl Oral Sci, 2011. **19**(3): p. 218-22.
118. YU B., AHN J. S., LIM J. I., et al., *Influence of TiO2 nanoparticles on the optical properties of resin composites.* Dent Mater, 2009. **25**(9): p. 1142-7.

119. ZHAROV A. A. and GUZYAEVA I. A., *Kinetics and mechanism of thermal polymerization of hexafluoropropylene under high pressures.* Russ Chem B+, International Edition, 2010. **59**: p. 1225-1231.
120. ZIMMERMAN-DOWNS J. M., SHUMAN D., STULL S. C., et al., *Bisphenol A blood and saliva levels prior to and after dental sealant placement in adults.* J Dent Hyg, 2010. **84**(3): p. 145-50.

11. Liste des illustrations

Figure 1: Caméra optique CEREC® 16
Figure 2: Unité d'acquisition et de conception 17
Figure 3: Unité d'usinage Planmeca® 18
Figure 4: Production de radicaux libres 20
Figure 5: Production de chaîne initiant 21
Figure 6: Initiation de groupe vinylique 21
Figure 7: Propagation 22
Figure 8: Propagation de groupe vinylique 22
Figure 9: Les phases de propagation 23
Figure 11 : La propagation pour former une cyclisation primaire 25
Figure 12: La propagation pour former une réticulation 26
Figure 13: Propagation pour former une cyclisation secondaire 27
Figure 14: Microgel 29
Figure 15 : Terminaison par couplage 29
Figure 16 : Terminaison par dismutation 30
Figure 17 : Terminaison 30
Figure 18 : Diméthacrylate 33
Figure 19 : Bis-GMA 34
Figure 20 : Bis-DMA 35
Figure 21: Bis-EMA 35
Figure 22: Structure d'UDMA 36
Figure 23 : TEGDMA 38
Figure 24: La distribution granulométrique des charges 40
Figure 25: Silane 41
Figure 26: L'hydrolyse de la liaison ester de BisDMA et carbonate forme BPA alors que la liaison éther de Bis-GMA est résistant à l'hydrolyse 45
Figure 27 : Autoclave artisanal du laboratoire 56
Figure 28 : Scie tronçonneuse Isomet (Buehler) 57
Figure 29 : Polisseuse circulaire 57
Figure 30 : Test de flexion 3 points 58
Figure 31 : Prisme 58

Figure 32 : Test NTP 59
Figure 33: HPLC 60
Figure 34: Nicolet IS10 FT-IR Spectrometer 70
Figure 35: Cary 5000 UV-VIS-NIR 71

12. Liste des tableaux

Tableau 1 : Les différentes formes d'UDMA 37

RESUME:

L'objectif de cette étude était d'améliorer les propriétés des blocs composites pour obtenir une nouvelle classe de composites dentaires, plus performants, pour la CFAO via la polymérisation à haute température sous haute pression (HT-HP). La polymérisation à HT-HP permet d'obtenir un réseau polymère plus homogène avec les propriétés mécaniques, physiques et viscoélastiques améliorées et une diminution très importante du relargage de monomère. En plus, notre étude a montré aussi que 200 MPa est la pression optimum qui permet d'aboutir à cet ensemble des propriétés supérieures. En outre, des blocs composites ont été réalisés par un nouveau procédé d'infiltration d'un réseau céramique par monomère, ce qui a abouti au PICN (Polymer-Infiltrated-Ceramic-Network) avec des propriétés mécaniques, physiques et chimiques améliorées.

En conclusion, cette étude permet d'introduire une nouvelle génération de blocs composites (PICN) avec des propriétés améliorées laissant entrevoir une application clinique dans un proche avenir.

Titre en anglais: Dental resin composite bloc thermopolymerized at high pressure suitable for CAD/CAM

ABSTRACT:

The aim of this study was to improve the properties of composite blocks for a new class of high performance composites for dental CAD/CAM via high-temperature high-pressure polymerization (HT/HP). Polymerization under HT/HP results into a more homogeneous polymer network with improved mechanical, physical and viscoelastic properties and a very significant decrease in monomer release. In addition, our study also showed that 200 MPa is an optimum pressure that allows to reach this set of superior properties. Moreover, composite blocks were made by a new method of infiltrating a ceramic network with monomer, which resulted in PICN (Polymer-Infiltrated-Ceramic-Network) with improved mechanical, physical and chemical properties.

In conclusion, this study introduced a new generation of composite blocks (PICN) with improved properties, blocks that may find clinical applicability in CAD/CAM dentistry in the near future

DISCIPLINE: mécanique des matériaux

MOTS-CLES: composite, CFAO, polymerisation, haute temperature, haute pression

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE : Unité de Recherches Biomateriaux Innovants et Interfaces (URB2I-EA4462), Faculté de Chirurgie Dentaire, Université Paris Descartes, 1 rue Maurice Arnoux 92120 Montrouge