



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École Doctorale : *Énergie Mécanique et Matériaux*

Spécialité : *Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie*

par

Rémy BALTHAZARD

**LA POROSITÉ DES RÉSINES COMPOSITES UTILISÉES EN ODONTOLOGIE :
ÉTUDE DE SON ORIGINE ET ÉVALUATION DE SON INFLUENCE SUR
DIFFÉRENTES PROPRIÉTÉS**

Soutenue publiquement le 11 décembre 2015 à Nancy

Membres du jury :

Mme M. GUIGAND	Professeur des Universités - BIOS - Université de Reims	Rapporteur
M. F. ADDIEGO	Senior researcher (chargé de recherches, HDR) - LIST - Luxembourg	Rapporteur
M. T. DELAIR	Professeur des Universités - IMP - Université Claude Bernard Lyon 1	Examineur
M. B. FAYOLLE	Professeur des Universités - PIMM - Arts et Métiers ParisTech	Examineur
M. J.-M. MARTRETTE	Professeur des Universités - DevAH - Université de Lorraine	Examineur
M. A. DAHOUN	Professeur des Universités - IJL - Université de Lorraine	Directeur
M. E. MORTIER	Maître de conférences - IJL - Université de Lorraine	Codirecteur

*Institut Jean Lamour – UMR CNRS 7198 – Département Si2M – Equipe 304
Université de Lorraine – Pôle M4 : Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique*



THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École Doctorale : *Énergie Mécanique et Matériaux*

Spécialité : *Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie*

par

Rémy BALTHAZARD

**LA POROSITÉ DES RÉSINES COMPOSITES UTILISÉES EN ODONTOLOGIE :
ÉTUDE DE SON ORIGINE ET ÉVALUATION DE SON INFLUENCE SUR
DIFFÉRENTES PROPRIÉTÉS**

Soutenue publiquement le 11 décembre 2015 à Nancy

Membres du jury :

Mme M. GUIGAND	Professeur des Universités - BIOS - Université de Reims	Rapporteur
M. F. ADDIEGO	Senior researcher (chargé de recherches, HDR) - LIST - Luxembourg	Rapporteur
M. T. DELAIR	Professeur des Universités - IMP - Université Claude Bernard Lyon 1	Examineur
M. B. FAYOLLE	Professeur des Universités - PIMM - Arts et Métiers ParisTech	Examineur
M. J.-M. MARTRETTE	Professeur des Universités - DevAH - Université de Lorraine	Examineur
M. A. DAHOUN	Professeur des Universités - IJL - Université de Lorraine	Directeur
M. E. MORTIER	Maître de conférences - IJL - Université de Lorraine	Codirecteur

*Institut Jean Lamour – UMR CNRS 7198 – Département Si2M – Equipe 304
Université de Lorraine – Pôle M4 : Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du département « Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie » de l’Institut Jean Lamour de Nancy.

Je remercie Madame le Professeur Isabelle ROYAUD, directrice de l’équipe Physique, Mécanique et Plasticité des Matériaux pour son accueil.

Je souhaite également tout particulièrement remercier mon directeur de thèse, Monsieur Abdesselam DAHOUN, pour sa disponibilité, son implication et ses précieux conseils tout au long de ce travail. J’adresse une attention toute particulière à mon codirecteur de thèse, Monsieur Eric MORTIER pour avoir su me guider et me conseiller durant toutes mes années d’études, pour son investissement sans relâche et son aide précieuse dans la réalisation et la rédaction de ce travail.

Merci à Monsieur Olivier GODARD pour sa disponibilité ainsi que sa contribution aux essais mécaniques de VidéoTractionTM et à la réalisation des images en microscopie électronique.

Merci à Monsieur Olivier FERRY (centre de compétence X-Gamma – IJL Nancy) pour son aide précieuse dans l’acquisition des données tomographiques.

Merci également à l’ensemble des membres de l’Institut Jean Lamour pour leur soutien technique dans la réalisation des différentes expérimentations et pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir ensemble.

Je tiens également à remercier mes collègues de la faculté d’odontologie de Nancy pour leur aide sans faille.

Un grand merci à ma famille et tout particulièrement à ma mère pour tout ce qu’elle a fait pour moi, à mes amis pour leur soutien dans les bons comme dans les mauvais moments, à Pascale pour son amour.

Table des matières

Introduction	10
1. Problématique	13
2. Les restaurations dentaires polymérisées	18
2.1. Les résines composites dentaires.....	18
2.1.1. Définition des matériaux composites	19
2.1.2. La phase organique.....	19
2.1.2.1 La résine matricielle.....	20
2.1.2.1.1 Le Bis-GMA	20
2.1.2.1.2 Le diuréthane	22
2.1.2.1.3 Les abaisseurs de viscosité.....	22
2.1.2.2 Les inhibiteurs de prise	23
2.1.2.3 Les agents de polymérisation.....	23
2.1.2.4 Les pigments et adjuvants	24
2.1.3. La phase minérale.....	24
2.1.3.1 Nature des charges	24
2.1.3.1.1 Les charges minérales	25
2.1.3.1.2 Les charges organiques	26
2.1.3.1.3 Les charges organo-minérales.....	26
2.1.3.2 Morphologie des charges	26
2.1.4. Les agents de couplage.....	27
2.2. Classification des résines composites	28
2.3. La photopolymérisation des résines composites dentaires.....	30
2.3.1. La polymérisation radicalaire en chaîne.....	30
2.3.1.1 Les agents de la photopolymérisation.....	31
2.3.1.2 Mécanisme de polymérisation	31
3. Matériel et méthodes	34
3.1. Composition des matériaux.....	34
3.2. Caractérisation des résines composites avant manipulation	35
3.2.1. Détermination de la viscosité des matériaux.....	35

3.2.2. Détermination tomographique de la porosité initiale.....	36
3.2.3. Détermination de la masse de matériau.....	36
3.3. Techniques de détermination de la porosité.....	36
3.3.1. Tomographie à rayons X (μ CT).....	36
3.3.1.1 Étude initiale de la porosité à l'aide du logiciel VG Studio Max [®]	36
3.3.1.2 Étude complémentaire du taux de porosité à l'aide du logiciel ImageJ [®]	40
3.3.2. Densitométrie	40
3.3.3. Microscopie électronique à balayage environnementale	42
3.4. Détermination de la porosité après manipulation des matériaux	43
3.4.1. Incidence de la manipulation clinique des matériaux sur le pourcentage et le volume des porosités	44
3.4.2. Incidence du diamètre de l'embout applicateur sur le pourcentage et le volume des porosités de la résine d'une seringue de Filtek Supreme XTE [®]	44
3.4.3. Incidence de la technique incrémentielle sur le pourcentage et le volume des porosités	45
3.5. Évaluation de l'impact de la porosité sur différentes propriétés des matériaux.....	45
3.5.1. Évaluation de l'impact de la porosité sur le comportement physico-chimique des matériaux.....	46
3.5.1.1 Incidence de la porosité sur l'expression des contraintes de polymérisation des résines composites.....	46
3.5.1.2 Incidence de la porosité sur l'absorption et la solubilité des résines composites.....	48
3.5.1.2.1 Mesure de la capacité d'absorption d'eau et de la solubilité par différentiel de gravimétrie	48
3.5.1.2.2 Étude complémentaire par diffusion de colorant de l'impact de la porosité sur l'absorption des résines composites	51
3.5.2. Évaluation de l'impact de la porosité sur le comportement mécanique des matériaux.....	52
3.5.2.1 Résistance à la traction : essais mécaniques à pilotage vidéométrique.....	52
3.5.2.2 Résistance à la compression.....	58
3.5.2.3 Résistance à la flexion	62
4. Résultats	68
4.1. Caractérisation des résines composites avant manipulation	68

4.1.1. Viscosité des matériaux.....	68
4.1.2. Masse de matériau.....	68
4.2. Impact de la manipulation clinique des matériaux.....	69
4.2.1. Incidence de la manipulation clinique des matériaux sur le pourcentage et le volume moyen des porosités	69
4.2.2. Incidence du diamètre de l'embout applicateur sur le pourcentage et le volume des porosités	81
4.2.3. Incidence de la technique incrémentielle sur le pourcentage et le volume des porosités	85
4.3. Impact de la porosité sur différentes propriétés des matériaux.....	89
4.3.1. Impact de la porosité sur le comportement physico-chimique des matériaux	89
4.3.1.1 Incidence de la porosité sur l'expression des contraintes de polymérisation	89
4.3.1.2 Incidence de la porosité sur l'absorption et la solubilité des résines composites.....	93
4.3.1.2.1 Mesure de la capacité d'absorption d'eau et de la solubilité par différentiel de gravimétrie	93
4.3.1.2.2 Étude complémentaire par diffusion de colorant de l'impact de la porosité sur l'absorption des résines composites	96
4.3.2. Impact de la porosité sur le comportement mécanique des matériaux.....	98
4.3.2.1 Résistance à la traction : essais mécaniques à pilotage vidéométrique.....	98
4.3.2.2 Résistance à la compression.....	106
4.3.2.3 Résistance à la flexion	113
5. Discussion	120
5.1. Caractérisation des résines composites et techniques de détermination de la porosité	120
5.2. Manipulation clinique des matériaux	123
5.3. Impact de la porosité sur différentes propriétés des matériaux.....	128
5.3.1. Impact de la porosité sur le comportement physico-chimique des matériaux	128
5.3.2. Impact de la porosité sur le comportement mécanique des matériaux.....	133
5.3.2.1 Essais mécaniques des échantillons de traction et de compression	134
5.3.3. Essais mécaniques des échantillons de flexion	140
Conclusion.....	144
Références bibliographiques	148

Liste des abréviations	163
Liste des figures	164
Liste des tableaux	170
Annexe A : publication	173
Annexe B : publications soumises	179
Annexe C : communication orale	209
Annexe D : communications affichées.....	210

Introduction

Introduction

Du fait d'une demande esthétique grandissante de la part des patients et des praticiens, les fabricants de l'industrie dentaire ne cessent depuis près de 50 ans de mettre au point de nouveaux matériaux d'obturation à base de résine, en théorie toujours plus esthétiques et fonctionnels, afin d'aboutir à un biomatériau (matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical, à des fins thérapeutiques ou non et appelé à interagir avec les systèmes biologiques ; Williams, 1986) pouvant remplacer l'amalgame en tous points.

L'arrivée de ces matériaux « esthétiques » à base de résine sur le marché dentaire a abouti en quelques années au déclin de l'amalgame (recommandation ANSM, 2014). Ce déclin s'explique également par une opinion publique de plus en plus préoccupée par la présence de mercure en son sein. Ainsi, les résines composites sont actuellement utilisées dans 95% des restaurations dentaires antérieures directes et 50% des restaurations dentaires postérieures directes (Stein *et coll.*, 2005). Pourtant, l'amalgame reste un matériau de choix dans de nombreuses situations cliniques.

Cette dentisterie moderne, guidée par l'économie tissulaire, a pour objectifs la pérennité de l'obturation elle-même et le maintien de la bonne santé de l'organe dentaire ainsi que le rétablissement d'une fonction correcte. La facilité d'utilisation de ces matériaux dits « plastiques » ne doit pas faire oublier qu'une restauration coronaire est avant tout un acte réfléchi où les conditions de mises en œuvre doivent être respectées sous peine de nombreux effets délétères potentiels.

Chaque année, de nouveaux matériaux polymères à base de résine sont mis sur le marché. Pour être commercialisés, ces derniers doivent répondre à un cahier des charges relativement strict, regroupant des critères biologiques, chimiques et mécaniques, gages de biocompatibilité (qualité de ce qui est accepté dans un environnement spécifique, sans effet contraire ou non désiré – selon la définition ISO 1942-1., 1989) et de biofonctionnalité (qualité d'un biomatériau qui satisfait aux spécifications pour lesquelles il a été conçu – selon la définition ISO 1942-1., 1989). D'un point de vue chimique et biologique, les fabricants cherchent à créer un biomatériau qui ne soit pas dégradé par l'hôte et qui n'initie aucune réponse adverse de l'organisme. En somme, le matériau doit être inerte pour les tissus environnants et le corps humain tout en assurant sa fonction de substitut des tissus dentaires perdus ou endommagés.

Cependant, ces biomatériaux à base de résine du fait d'un taux de conversion des monomères en polymères se situant entre 55% et 75% (Truffier-Boutry *et coll.*, 2003 ; Mortier *et coll.*, 2009) peuvent libérer des monomères non liés, dans le milieu environnant. Ces derniers sont alors capables d'engendrer des irritations pulpaires ou muqueuses, voire même des réactions plus générales de l'organisme par diffusion d'éléments dans le système sanguin (Geurtsen, 1998).

L'évaluation de la biocompatibilité de ces matériaux est soumise aux normes internationales qui instaurent les protocoles d'évaluation *in vitro* et *in vivo* des biomatériaux, de sorte que les résultats soient reproductibles et comparables entre les différentes études expérimentales. Ces normes permettent également la définition d'un cadre éthique aux expérimentations de manière à éviter toute dérive (Murray *et coll.*, 2007).

Le premier niveau d'étude ou essai primaire (essais de génotoxicité, cancérogénicité, toxicité sur la reproduction et le développement embryonnaire) consiste en l'analyse *in vitro* ou *in vivo* des produits potentiellement toxiques ; le but de ces tests est de servir de tamis à large maille dans lequel passent les matériaux avant d'être soumis aux tests secondaires, représentés par les essais d'irritations muqueuse et cutanée (non obligatoires en odontologie), ainsi que les essais de sensibilisation et d'implantations (tous deux obligatoires en odontologie). Enfin le troisième niveau, décrit par les essais d'utilisation ou d'usage, d'abord chez l'animal puis chez l'homme délivre alors les droits de commercialisation. L'ensemble de ces tests peut être discuté au niveau de la transposition du modèle animal à l'homme. Toutefois, il est une autre caractéristique majeure dont l'étude est indispensable pour apprécier le devenir de nos restaurations. Cette dernière, la biofonctionnalité, étudie le comportement du matériau en fonction et, est un complément essentiel à la biocompatibilité. Elle permet l'acquisition de certaines données telles que la résistance des restaurations aux phénomènes mécaniques, les variations colorimétriques, l'adaptation marginale ainsi que l'état de surface. Elle est rendue possible par un suivi clinique à moyen et long termes des patients et permet de guider les praticiens dans le choix des matériaux. Il est cependant important de noter que ces données, pour intéressantes qu'elles soient, sont difficilement représentatives car les situations cliniques sont toutes différentes, puisque « opérateur-dépendantes » et « patient-dépendantes ». Il est donc aisé de comprendre l'intérêt d'une troisième voie d'étude des biomatériaux dentaires, une voie explorant *in vitro* les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques de ces derniers. A ce titre, l'analyse de la structure des matériaux, et notamment l'étude des défauts présents en leur sein, apparaît tout à fait intéressante puisque ces derniers peuvent avoir une influence directe sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des restaurations (Oysaed *et coll.*, 1986 ; Drummond, 2008). La mise en évidence de ces défauts semble donc être un facteur prépondérant dans la compréhension du comportement des biomatériaux de restauration utilisés en odontologie. La tomographie 3D à rayons X semble, à cet effet, être un outil parfaitement adapté.

1. Problématique

1. Problématique

Les années soixante ont connu une des révolutions les plus marquantes de l'histoire de l'odontologie : l'avènement des résines composites. L'évolution croissante de celles-ci au cours de ces dernières décennies permet aux matériaux actuels de répondre à la plupart des situations cliniques, et ce, avec une relative facilité faisant oublier que ces matériaux sont extrêmement sensibles à bon nombre de paramètres que le praticien doit considérer avant leur utilisation (Leinfelder et Prasad, 1998).

Devant le nombre croissant de produits d'obturation apparaissant chaque année sur le marché dentaire et devant le manque d'informations délivrées par les fabricants concernant le conditionnement et la composition des produits, il apparaît tout à fait intéressant de mesurer leur aptitude à remplir le cahier des charges pour lequel ils ont été conçu.

Si le retrait de polymérisation lié à la conversion des monomères résineux en polymères et la relativement faible résistance mécanique de ces matériaux sont les deux éléments compromettants le plus fréquemment à plus ou moins long terme la pérennité des restaurations (Van Dijken, 2000 ; Drummond, 2008 ; Shah *et coll.*, 2009), d'autres paramètres et notamment la présence de défauts à type de bulles d'air au sein du matériau polymérisé semblent également avoir un impact non négligeable sur la pérennité des restaurations. Effectivement, les bulles d'air présentes au sein du matériau emprisonnent de l'oxygène qui inhibe la polymérisation des résines composites, diminuant ainsi le taux de conversion, ce qui favoriserait leur solubilité (Oysaed *et coll.*, 1986 ; Prati *et coll.*, 1991, Murray et Garcia Godoy, 2007), et donc la libération d'espèces chimiques potentiellement nocives. Cette inhibition de la polymérisation au niveau des bulles diminuerait aussi les propriétés mécaniques finales de la restauration (Asmussen, 1982). Les porosités auront également comme conséquence potentielle, une augmentation de l'absorption d'eau au sein du matériau, permettant selon la théorie du volume disponible (*free volumetric theory*), la diffusion des molécules d'eau au sein de ces vides, sans lien chimique avec la structure du matériau (Oysaed *et coll.*, 1986 ; Prati *et coll.*, 1991).

Les quelques études relatives à la porosité des résines composites à usage dentaire, indiquent des valeurs comprises entre 0,01 et 4,5 % (Van Dijken *et coll.*, 1986), laissant présager de l'impact potentiel de ces dernières d'un point de vue clinique. La présence de ces bulles en quantité importante peut engendrer, sous les contraintes de polymérisation, des lignes de décohésion au cœur du matériau (Ferracane *et coll.*, 1992) potentiellement à l'origine de douleurs postopératoires. Au même titre, la localisation de ces porosités à l'interface tissus dentaires/matériau peut engendrer des douleurs à la mastication ainsi qu'une perte d'étanchéité interfaciale pouvant nécessiter la dépose et la réalisation d'une nouvelle obturation (Opdam *et coll.*, 2002). De même, à la radiographie, les zones radioclares engendrées par ces porosités pourront, à tort, être interprétées comme des caries secondaires incitant de nouveau à la dépose (Watts *et coll.*, 1990 ; Kreulen *et coll.*, 1992).

S'agissant du critère esthétique, leur présence confère à la restauration un aspect disgracieux laissant apparaître des zones translucides pouvant secondairement se ternir voire se colorer (absorption d'eau et de pigments), ainsi qu'une rugosité de surface plus importante, favorisant l'accumulation de plaque dentaire (Eliasson *et coll.*, 1976 ; Fishel *et coll.*, 1982 ; Fortunate *et coll.*, 1983). Certaines études ont mis en évidence la colonisation de ces irrégularités de surface de restaurations à base de résines composites par des populations bactériennes après six mois au sein de la cavité buccale (Christensen *et coll.*, 1975), ce à quoi s'oppose une autre étude *in vitro* (Skjørland *et coll.*, 1982), affirmant que les bactéries n'ont aucune prédilection à s'accumuler dans les « vides » créés par les porosités.

Ces zones de vide sont également assimilées à des zones de concentration de contraintes mécaniques pouvant favoriser, dès lors, la création et la propagation de fissures ou de fractures au sein même du matériau (Evans, 2006). Elles vont ainsi diminuer de façon significative la résistance à la compression, à la flexion et à la traction des résines composites (Reinhardt *et coll.*, 1982 ; Jørgensen *et coll.*, 1983 ; van Dijken *et coll.*, 1986 ; McCabe *et coll.*, 1987 ; Ferracane *et coll.*, 1992 ; Opdam *et coll.*, 2002 ; Tantbirojn *et coll.*, 2003 ; Manhart *et coll.*, 2004 ; Rodrigues *et coll.*, 2007 ; Drummond, 2008). Déjà en 1979, une étude avait montré qu'une augmentation de la porosité d'une résine composite de 0,4% à 4,1%, diminuait de 11,5 % la résistance à la traction de cette dernière (De Gee *et coll.*, 1979).

Toutefois, si l'incorporation d'air dans la résine peut être due à la manipulation clinique du matériau (Jørgensen *et coll.*, 1983 ; Ogden, 1985 ; Ironside et Makinson, 1993), il n'en est pas moins vrai que des bulles peuvent être initialement présentes au sein du matériau conditionné sous forme de seringues ou de compules (Gotfredsen *et coll.*, 1983 ; Ironside et Makinson, 1993 ; Fano *et coll.*, 1995 ; Baudin *et coll.*, 2009).

D'autres paramètres influencent également le taux de vides, comme le mode de polymérisation, le diamètre de l'embout applicateur, la technique de mise en place de la restauration ou encore la viscosité du matériau (Peutzfeldt et Asmussen, 2005 ; Beun *et coll.*, 2008 ; Mortier *et coll.*, 2009).

Fano, en 1995, a étudié l'impact du diamètre de l'embout applicateur, il a ainsi démontré que plus le diamètre de l'embout est faible, moins les bulles sont nombreuses et plus leur diamètre est petit.

Différentes études ont également montré l'influence de la technique opératoire (injection à la seringue ou mise en place à l'aide d'une spatule de bouche) (Fishel *et coll.*, 1977 ; Gjerdet *et coll.*, 1978 ; Gotfredsen *et coll.*, 1983). Il semblerait cependant que les techniques de préparation et de mise en place clinique utilisées aujourd'hui, minimisent de manière significative l'incorporation de vide. Effectivement, dans les années 80, l'utilisation de résines photopolymérisables nécessitait une manipulation des produits (reconditionnement de la résine en seringue) pouvant sensiblement augmenter l'inclusion d'air et ce d'autant plus, lorsque la viscosité du produit était importante. Actuellement, les matériaux sont directement utilisables du fait de leur conditionnement adapté, minorant ainsi leur manipulation et donc le

risque inhérent d'incorporation d'air.

S'il est admis que l'apport incrémentiel diminue de manière significative les contraintes et la rétraction de prise de la restauration (Feilzer *et coll.*, 1988), il semblerait cependant que la condensation des apports successifs de résine composite augmente le nombre des porosités (Van Dijken *et coll.*, 1986). Ce constat est en partie à l'origine de la mise au point de matériaux de restauration de type *bulk* utilisable en un seul apport.

La viscosité de la résine représente, elle aussi, un paramètre pouvant sensiblement influencer la proportion de vide au sein du matériau (Jorgensen *et coll.*, 1983 ; Ogden *et coll.*, 1985 ; Van Dijken *et coll.*, 1986).

Malgré l'importance majeure de la porosité sur les propriétés des résines composites, on ne retrouve que très peu de publications actuelles sur le sujet. Par ailleurs, ces travaux nécessitent pour la plupart une destruction de l'échantillon pour son analyse en microscopie optique ou électronique et donc une perte potentielle d'informations. A ce titre, la tomographie 3D à rayons X semble, de fait, tout indiquée afin d'évaluer qualitativement et quantitativement la porosité de nos échantillons sans destruction préalable, rendant ainsi possible les essais mécaniques sur ces derniers.

Après quelques rappels sur les résines composites et leur mode de polymérisation, notre travail se propose d'explorer *in vitro* la porosité desdites résines selon différents axes de recherches :

- évaluation tomographique qualitative et quantitative de la porosité présente au sein des matériaux avant et après manipulation et photopolymérisation,
- évaluation de l'influence de la porosité sur les contraintes engendrées lors de la polymérisation,
- évaluation de l'influence de la porosité sur la capacité d'absorption d'eau et la solubilité,
- évaluation de l'influence de la porosité sur la résistance mécanique en traction, en compression et en flexion des matériaux.

Pour réaliser ce travail, nous avons choisi trois résines composites de viscosités différentes : une résine de haute viscosité (Filtek P60[®], 3M ESPETM), une résine de viscosité moyenne (Grandio[®], VOCOTM) et une résine de faible viscosité dite « fluide » (Filtek Supreme XTE[®], 3M ESPETM).

La figure 1 résume nos différentes séquences d'expérimentation.

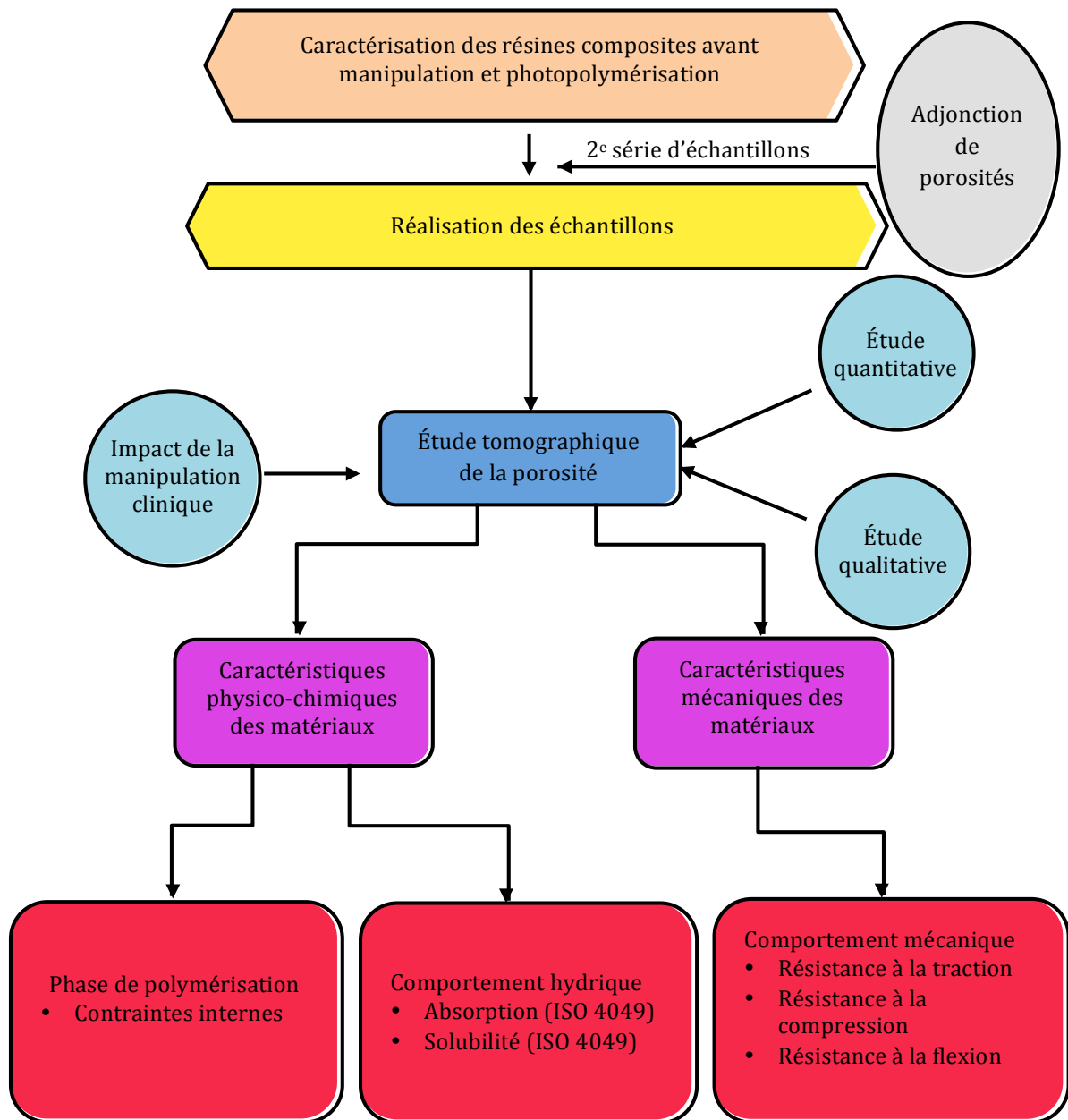


Figure 1 : organisation des différentes séquences d'expérimentation.

2. Les restaurations dentaires polymérisées

2. Les restaurations dentaires polymérisées

Les premiers matériaux dits esthétiques au début du XX^e siècle, représentés par les ciments silicates, ont rapidement montré leurs limites en raison de propriétés mécaniques relativement faibles. Il faudra attendre le milieu du XX^e siècle pour voir apparaître les résines acryliques à usage dentaire, représentant alors un réel espoir, cependant vite déçu (Hervàs-Garcia *et coll.*, 2006). En effet, si les restaurations étaient esthétiques à la réalisation, elles présentaient de nombreux défauts : contraction de polymérisation excessive d'environ 7 % en volume, pour un mélange monomères-polymères contenant 1/3 de monomères, coefficient de dilatation thermique important, peu de résistance à l'abrasion et à la compression, manque total d'adhésion aux tissus dentaires entraînant percolation marginale et instabilité chromatique. Pourtant, cette matrice organique de par ses propriétés esthétiques, se présentait comme un composant de choix ; il fallait donc l'améliorer en tentant de remédier à ses défauts. Les fabricants apportèrent de nombreuses modifications à ces dernières, aspirant à un matériau qui combinerait la plasticité, la facilité de manipulation, l'insolubilité et l'élasticité des résines, avec la dureté, le retrait de polymérisation peu important des silicates, ainsi qu'une meilleure stabilité de la teinte dans le temps ; autant de caractéristiques qui donnèrent naissance aux résines composites et ouvrirent un domaine de la dentisterie adhésive encore méconnu, celui de l'économie tissulaire (Hervàs-Garcia *et coll.*, 2006).

2.1. Les résines composites dentaires

L'utilisation des résines composites repose sur les principes de l'économie tissulaire et de l'adhésion, grâce à un prétraitement de la surface de collage par de l'acide orthophosphorique. Cette technique, fut initiée par Buonocore en 1955, qui après avoir mis au point le procédé de mordantage pour les obturations prophylactiques des puits et fissures, préconisa d'en faire usage également pour l'obturation des cavités. Cependant, la véritable naissance des composites date de 1962, avec Bowen et la création du Bis-GMA (diméthacrylate glycidique de Bisphénol A), améliorant significativement les propriétés de des matériaux (Bowen, 1962). Ainsi, ces matériaux esthétiques, d'abord utilisés pour les cavités cervicales et proximales des incisives et canines, commencèrent à être employés pour des cavités plus volumineuses et notamment dans la reconstruction d'angles incisifs (Bowen, 1962 ; Bowen, 1965). Au vu de la résistance de ce matériau obtenue en situation clinique, il fut alors décidé d'étendre son champ d'indications aux molaires et prémolaires. Simultanément, les fabricants améliorèrent certaines propriétés physiques des composites pour les rendre aptes à remplir ce nouveau rôle.

Les composites de première génération, étaient formés par l'association d'un polymère, le Bis-GMA et de charges constituées de macroparticules inorganiques de quartz pouvant atteindre les 100 µm et dont la charge volumétrique se situe entre 60 et 70 % (Vermeersch *et coll.*, 1989). Les années 70 virent la naissance d'une nouvelle génération de résines composites. Ces derniers possédaient des charges de diamètre fortement réduit (environ 8 µm) associées à des microparticules de silice, ayant pour conséquence une

meilleure résistance à la compression et à l'usure.

Dans les années 80, pour pallier les défauts des générations précédentes, tels qu'une esthétique insatisfaisante, une résistance à l'usure et à l'abrasion trop faible ainsi qu'un polissage difficile, les industriels mirent au point les composites de troisième génération ou microfins (charges de $0,04\mu\text{m}$ en moyenne) (Kugel et Perry, 2002 ; Sensi *et coll.*, 2007 ; Leprince *et coll.*, 2010).

Enfin, les dernières modifications portant principalement sur les charges, nous amènent aux résines composites actuelles, microhybrides et nanochargées (Fortin et Vargas, 2000 ; Raskin *et coll.*, 2005 ; Ferracane, 2011).

2.1.1. Définition des matériaux composites

Les matériaux composites sont très anciens, puisque l'homme préhistorique lui-même construisait sa hutte avec de l'argile et de la paille, afin d'en augmenter les propriétés mécaniques. Un composite est un matériau issu de la combinaison d'au moins deux substances et possédant des propriétés nouvelles et différentes de celles de chacun des matériaux qui le constituent. Pour Phillips (Phillips, 1981), un composite dentaire est un matériau d'obturation esthétique se composant d'une combinaison tridimensionnelle d'au moins deux substances chimiques différentes, avec entre elles une substance de liaison. Quand la liaison est correcte, le produit final possède des propriétés que chaque matériau en lui-même ne peut atteindre. En somme, un composite est un matériau composé de plusieurs matériaux de natures ou d'origines différentes et dont les propriétés (mécaniques, physico-chimiques et biologiques) sont supérieures à celles des matériaux entrant isolément dans sa composition. En odontologie, il s'agit d'un biomatériau constitué d'une matrice organique résineuse (ou phase dispersante) et d'une phase inorganique représentée par les charges minérales (ou phase dispersée) dont la cohésion est assurée par un agent de couplage, un silane. Chacun de ces composants joue un rôle primordial et complémentaire dans la structure du composite.

La phase inorganique, confère au matériau d'excellentes propriétés mécaniques et esthétiques. La phase organique, quant à elle, permet l'insertion du matériau sous forme plastique, puis le durcissement *in situ*. Cependant, cette dernière est à l'origine des faiblesses mécaniques du matériau ainsi qu'un retrait de polymérisation élevé et une absorption hydrique importante (Peutzfeldt, 1997).

2.1.2. La phase organique

Son rôle est de créer un lien entre les charges. Sa proportion ainsi que sa nature chimique, influencent différents paramètres :

- le coefficient de dilatation thermique,
- le retrait de polymérisation,

- l'absorption d'eau,
- la solubilité.

Ainsi, plus sa proportion est élevée et plus l'expression de ces paramètres au sein du matériau composite est importante (Raskin *et coll.*, 2005). Cette phase organique, est constituée de différents éléments représentés par :

- la résine matricielle (composant chimiquement actif),
- les diluants ou contrôleurs de viscosité,
- les inhibiteurs de prise,
- les agents de polymérisation,
- les pigments et adjuvants.

2.1.2.1 La résine matricielle

La résine matricielle est le composant chimiquement actif du matériau composite. Initialement, il s'agit de monomères fluides qui sont convertis en polymères rigides par une réaction d'addition. Cette capacité à passer d'une masse plastique à un solide rigide permet l'utilisation de ce matériau pour des restaurations directes. Généralement, la matrice organique repose sur la chimie des méthacrylates, plus particulièrement des diméthacrylates, permettant la création de *cross-linking* (polymères ramifiés et réticulés) (Peutzfeldt, 1997 ; Rawls, 2003). La polymérisation permet la formation d'un réseau tridimensionnel dans lequel les charges sont dispersées. Avec l'augmentation de la rigidité du réseau polymère en formation, seule une partie des monomères est convertie. La sélection des monomères influence fortement la viscosité, la rétraction de prise, l'absorption d'eau et les propriétés mécaniques du matériau (Gajewski *et coll.*, 2012).

La matrice peut ainsi être composée de multiples entités en proportions variables comme par exemple : le Bis-GMA et ses dérivés (Bis-EMA, Bis-MA, Bis-PMA), le TEGDMA, l'EGDMA ou encore les polyuréthanes (UDMA, di-UDMA).

2.1.2.1.1 Le Bis-GMA

Le Bis-GMA ou résine de Bowen est la molécule de base retrouvée dans la plupart de résines composite actuelles. Suite aux travaux de Castan et de Greenlee (1936) sur les résines époxy, Bowen mit au point en 1956 une nouvelle matrice organique issue d'une réaction entre la résine époxy et de l'acide méthacrylique : la résine Bis-GMA (figure 2) (Bowen, 1965).

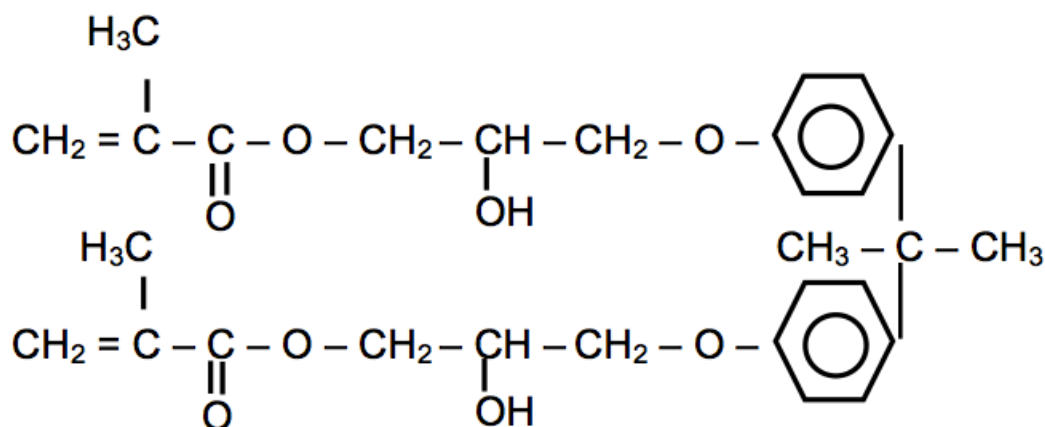


Figure 2 : schématisation de la résine de Bowen.

Ce Bis-GMA (Bisphénol A glycidyl diméthacrylate ou 2,2-bis-(4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl)propane) comporte sur chaque chaînes métacryliques :

- une double liaison (fonction méthacrylique en fin de chaîne au niveau de laquelle s'effectuera la polymérisation par ouverture),
- une fonction éther-oxyde,
- une fonction cétone,
- une fonction alcool secondaire.

Ces trois dernières fonctions confèrent au matériau ses propriétés physico-chimiques et biologiques. Le noyau aromatique quant à lui, confère rigidité et résistance à la résine (March, 1977 ; Peutzfeld, 1997).

Les deux doubles liaisons $C=CH_2$ par molécule vont permettre non seulement l'allongement de la chaîne dans les deux sens, mais surtout la possibilité de former un polymère ramifié et réticulé. Ce monomère ayant une masse molaire relativement élevée (512 g.mol^{-1}) par rapport au méthacrylate de méthyle (100 g.mol^{-1}) sera généralement appelé « oligomère ». Cependant, cette masse molaire importante entraîne un inconvénient majeur car elle augmente de façon significative la viscosité du matériau (Peutzfeldt, 1997, Beun *et coll.*, 2009).

Afin de pallier les défauts du Bis-GMA, les chercheurs ont mis au point des dérivés de celui-ci au caractère plus hydrophobe comme par exemple ; le Bis-EMA (Ethoxylated bisphénol-A diméthacrylate ou 2,2-bis-(4-(2-méthacryloxyethoxy)phényl)propane) (540 g.mol^{-1}) ; le Bis-MA (2,2-bis-(4-(méthacryloxy)phényl)propane) ou encore le Bis-PMA (2,2-bis-(4-(3-méthacryloxypropane)phényl)propane) utilisés par certains laboratoires dans le but de réduire l'absorption d'eau et la sensibilité à l'humidité et donc, de limiter la percolation marginale et de préserver les propriétés mécaniques du matériau à long terme (Atsuta *et coll.*, 1971 ; Schmitt *et coll.*, 1974 ; Peutzfeld, 1997). De plus, leur plus faible masse molaire leur

permet d'abaisser la viscosité initiale du mélange de monomères de Bis-GMA inutilisable seul, tant il est visqueux (Vreven *et coll.*, 2008).

2.1.2.1.2 Le diuréthane

Le diuréthane ou uréthane di-méthacrylate est un second type de résine di-méthacrylique commercialisé depuis 1974. Son principal avantage est une plus faible viscosité, permettant l'incorporation d'un plus grand pourcentage de charges sans ajouter de diluant de faible faible molaire. Son principal défaut est une rétraction de prise plus élevée (5 à 9 %) que le Bis-GMA (3 à 5 %) (Foster et Walker, 1973 ; Patel *et coll.*, 1987 ; Leprince *et coll.*, 2010). Il aura aussi comme avantage, du fait d'une masse molaire plus faible (471 g.mol^{-1}), une meilleure résistance à la dégradation hydrique, grâce à l'absence de liaison ester. Certains produits commerciaux contiennent de l'UDMA comme seul monomère tandis que d'autres le combinent au Bis-GMA (Raskin *et coll.*, 2005).

2.1.2.1.3 Les abaisseurs de viscosité

Du fait d'une masse molaire élevée, les monomères de Bis-GMA et d'uréthane di-méthacrylate sont des liquides visqueux (respectivement 1200 et 23 Pa.s) (Gajewski *et coll.*, 2012). L'addition d'une grande quantité de charges provoquera la formation d'un matériau de consistance beaucoup trop épaisse pour un usage clinique. La mise en place du matériau et le compactage de ce dernier au sein de la cavité d'obturation seront très difficiles voire impossibles. Pour contrebalancer ce problème, des monomères de plus faible viscosité, sans cycle aromatique, appelés abaisseurs de viscosité ou diluants, sont ajoutés au matériau (Asmussen, 1982). Ces diluants sont représentés par (Leprince *et coll.*, 2010) :

- le méthacrylate de méthyle ou MMA (masse molaire = $100,11 \text{ g.mol}^{-1}$),
- l'éthylène glycol diméthacrylate ou EGDMA (masse molaire = $198,2 \text{ g.mol}^{-1}$),
- le diéthylène glycol diméthacrylate ou DEGMA (masse molaire = 266 g.mol^{-1}),
- le triéthylène glycol diméthacrylate ou TEGDMA (masse molaire = $286,3 \text{ g.mol}^{-1}$),
- le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou HEMA (masse molaire = 130 g.mol^{-1}).

De part son caractère hydrophile, on l'utilise souvent en association avec d'autres diluants. Il est essentiellement présent au sein des adhésifs amélo-dentaires.

Ces différents diluants influencent les propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau. Ils augmentent la rétraction de prise et réduisent potentiellement, de fait, l'adaptation marginale des restaurations. Ils rendent la résine plus flexible et moins cassante mais réduisent sa résistance à l'abrasion. Outre l'incidence de ces diluants sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau, ceux-ci présentent également des inconvénients sur le plan de la biocompatibilité car potentiellement plus diffusibles au travers des tubulis dentinaires ou en direction de la cavité orale, du fait d'une masse molaire plus faible (Geurtsen, 2000).

2.1.2.2 Les inhibiteurs de prise

Les inhibiteurs de prise, sont des éléments chimiques autorisant, pendant une période plus ou moins longue (avant polymérisation), la mise en place, l'adaptation et la mise en forme finale du matériau au sein de la cavité. On parlera principalement de photo-inhibiteurs. Pendant cette période, les radicaux libres sont consommés par réaction avec l'inhibiteur les empêchant ainsi de réagir avec les monomères : vont alors se former des produits non radicalaires ainsi que des radicaux trop stables pour amorcer la formation d'une chaîne polymérique. Pour être efficaces, les inhibiteurs doivent avoir une vitesse de réaction assez grande afin de consommer tous les radicaux amorceurs au fur et à mesure qu'ils se forment. Une fois tous les inhibiteurs consommés, la réaction de polymérisation va s'enclencher à vitesse normale. Les inhibiteurs de prise jouent également un rôle dans la conservation des résines composites.

- **Les phénols**

Les principaux inhibiteurs de polymérisation, appartiennent à la famille des phénols :

- l'hydroquinone (abandonné en raison des discolorations associées),
- le butyl-hydroxytoluène (BHT),
- le 4-méthoxyphénol (MEHQ).

Cette action inhibitrice des phénols, est une contre-indication relative à l'utilisation de matériaux à base d'eugénol en tant qu'élément de temporisation, avant la réalisation d'un collage (Vreven *et coll.*, 2008).

- **L'oxygène**

L'oxygène présent dans l'air ambiant, joue le rôle d'un puissant inhibiteur de prise. Ainsi le contact de la résine avec l'oxygène environnant, va aboutir à la formation d'une couche d'inhibition, allant de 50 à 500 μm selon les photo-initiateurs utilisés. Il va donc persister une couche non polymérisée à la surface du matériau (Truffier-Boutry, 2003). Cette couche superficielle d'inhibition, riche en doubles liaisons, rend possible l'application de matériaux en couches successives sans altération des propriétés mécaniques de la résine. Ainsi il y aura formation de liaisons chimiques entre chaque incrément. Après le dernier incrément, de manière à supprimer cette couche d'inhibition, il peut être recommandé d'effectuer une dernière photopolymérisation après dépôt d'un gel de glycérine sur toute la surface du matériau. Cette action aura pour but d'éliminer tout l'oxygène au contact de la restauration et donc de rendre la polymérisation plus complète.

2.1.2.3 Les agents de polymérisation

La polymérisation des résines composites, requiert l'utilisation d'un amorceur (ou initiateur) et d'un activateur (ou accélérateur). La décomposition de l'amorceur par

l'activateur va aboutir à la formation de radicaux libres, qui vont initier l'ouverture de la double liaison vinylique du monomère et permettre la formation du polymère (cf. 2.2).

2.1.2.4 Les pigments et adjuvants

Ce sont eux qui sont à l'origine de la couleur du composite. On les désire les plus stables possible dans le temps, afin que la restauration garde sa couleur initiale le plus longtemps possible. Ce sont principalement des oxydes de métaux ainsi que des agents fluorescents.

2.1.3. La phase minérale

La seconde phase des résines composites est représentée par les charges. Ces charges possèdent des propriétés intéressantes tant d'un point de vue physico-chimique que mécanique, elles renforcent le matériau en se liant chimiquement et physiquement à la matrice (Raskin *et coll.*, 2005 ; Vreven *et coll.*, 2005 ; Leprince *et coll.*, 2010).

L'influence des charges sur les propriétés des matériaux polymérisés est résumée dans le tableau 1 (Braem *et coll.*, 1989 ; Chung *et coll.*, 1990 ; Sabbagh *et coll.*, 2004 ; Raskin *et coll.*, 2005).

Tableau 1 : influence des charges sur les propriétés des matériaux polymérisés.

Augmentation	Diminution
▪ des propriétés mécaniques (résistance à la compression, la traction, la flexion), ▪ de la radio-opacité (strontium, baryum et autres métaux lourds), ▪ de l'opacité (absorption de la lumière), ▪ de la résistance à l'usure (particules de très faibles dimensions et plus nombreuses).	▪ du retrait de polymérisation, ▪ du coefficient de dilatation thermique, ▪ de l'absorption hydrique, ▪ de la solubilité hydrique, ▪ de la rugosité de surface.

2.1.3.1 Nature des charges

On distingue classiquement des charges traditionnelles ou macrocharges (initialement 10 à 100 μm) composées de grosses particules de verre ou de quartz, et des

microcharges (0,04 μm) constituées de silice (SiO_2). Au fur et à mesure du développement des matériaux, les industriels ont réussi à mieux fragmenter les macrocharges, celles-ci se sont alors rapprochées de la taille des microcharges et ont été appelées, midi- (1-10 μm) et mini- (0,1-1 μm) particules (tableau 2). Actuellement, la plupart des composites retrouvés sur le marché, sont basés sur la nanotechnologie et contiennent entre autres, des nanoparticules de 2 à 70 nm. Les charges « traditionnelles » sont préparées par broyage de quartz ou de verres permettant d'obtenir des particules entre 0,1 et 100 μm . Les microcharges quant à elles sont obtenues par pyrolyse ou par précipitation. Les nanocharges, pour leur synthèse, impliquent la mise en œuvre de méthodes complexes dont le procédé sol-gel (Moszner, 2004). Afin de pouvoir augmenter au maximum le taux de charges, l'emploi de particules sous plusieurs granulométries permet ainsi un comblement des espaces laissés entre les particules les plus grosses (Leprince *et coll.*, 2010).

Tableau 2 : classification des différentes catégories de charges
(d'après Leprince *et coll.*, 2010)

Catégorie	Taille des charges
Mégacharges	0,5 à 2 mm
Macrocharges	10 à 100 μm
Midicharges	1 à 10 μm
Minicharges	0,1 à 1 μm
Microcharges	0,01 à 0,1 μm
Nanocharges	0,002 à 0,07 μm

2.1.3.1.1 Les charges minérales

La silice pure se présente sous différentes formes cristallines (telles que la cristobalite, la tridymite et le quartz) et sous forme non cristalline (le verre). Les formes cristallines sont plus dures et plus résistantes mais posent des problèmes de finition et de polissage, c'est pourquoi la plupart des composites actuels sont composés de verre de silicate (Albert, 2002). Le quartz, très utilisé depuis les années 70, pour sa part, est deux fois plus dur et moins sensible à l'érosion que la plupart des verres mais la finition des composites à base de quartz est plus difficile à réaliser (sa structure cristalline impose une géométrie des particules avec des arêtes agressives). Ce dernier est chimiquement très stable et possède un indice de réfraction ainsi qu'un coefficient de dilatation thermique élevés (Albert, 2002). Toutefois, une des limitations majeures des charges en quartz est leur radioclarité, poussant ainsi les fabricants à utiliser, au détriment du quartz, des charges constituées de verre de métaux lourds radio-opaques. Les principaux verres de métaux lourds sont (Raskin *et coll.*, 2005) :

- silicate de verre de baryum ou de strontium,
- verre de dioxyde de zirconium,
- yttrium ou ytterbium trifluorés (YbF_3).

2.1.3.1.2 Les charges organiques

Elles sont constituées de résine matricielle polymérisée et concassée en particules de dimensions variables, offrant comme caractéristiques (Raskin *et coll.*, 2005) :

- de diminuer le retrait de polymérisation et le coefficient de dilatation thermique,
- d’augmenter la dureté du composite,
- d’améliorer les propriétés optiques.

2.1.3.1.3 Les charges organo-minérales

Les charges organo-minérales, sont pourvues d’un noyau minéral (silice vitreuse ou aérosil) couplé à une matrice résineuse, venant enrober le noyau. Cette structure ainsi formée confère au matériau une liaison efficace avec la matrice ainsi qu’une réticulation optimale de la matrice résineuse et une plus faible absorption d’eau (Leprince *et coll.*, 2010). Ces charges ne pouvant être mises à nu, elles confèrent au matériau une meilleure résistance à l’abrasion. Étant donné l’absence de radio-opacité, des métaux lourds (étain, titane, baryum, strontium, zirconium) sont incorporés aux charges, en vue d’obtenir une image radio-opaque plus adaptée au contrôle radiographique de l’obturation (adaptation, lésion carieuse secondaire, etc.).

2.1.3.2 Morphologie des charges

Selon le mécanisme de préparation, les charges auront une architecture différente. La structure ainsi obtenue, a une influence sur les différentes caractéristiques précédemment mentionnées (polissage, rugosité, ...). Ainsi, pour les composites microhybrides, les différentes formes relevées, sont (Raskin *et coll.*, 2005) :

- anguleuses,
- arrondies,
- sphériques.

Pour les composites microchargés hétérogènes, les formes sont plus complexes, on retrouve des charges :

- broyées,
- sphéroïdes,
- frittées,
- agglomérées.

Avec l’amélioration des techniques de broyage des particules, les charges sont de plus en plus sphériques ou arrondies avec un faible diamètre. Cette amélioration permet, entre autres, d’augmenter le taux de charges en volume et de réduire les contraintes internes (Leprince *et coll.*, 2010).

2.1.4. Les agents de couplage

L'agent de couplage est nécessaire à la liaison des deux phases organique et minérale. En effet, la mise en commun des deux phases n'est pas suffisante à la création d'une liaison chimique entre ces derniers. On parlera alors de couplage entre les constituants, initié par la création d'une liaison chimique, procédé appelé « ensimage ». Ce procédé, consiste à rendre les particules organophiles à l'aide de silane de sorte qu'elles se lient à la matrice (*lin et coll.*, 2000). Sa présence est indispensable car en son absence, les charges se comporteraient comme des défauts ou des concentrateurs de contraintes, entraînant une absence de transfert desdites contraintes dans l'ensemble du matériau, ce qui diminuerait fortement les propriétés de ce dernier. En plus d'augmenter les propriétés mécaniques des composites, la silanisation permet de réduire la perte de particules due à la pénétration d'eau entre la résine et les charges. En 2002, *Lim et coll.*, ont montré que la résistance à l'usure d'un composite diminuait proportionnellement à la diminution du pourcentage de charge silanisé.

Le silane est une molécule bipolaire et bifonctionnelle, disposant d'un atome de silicium (Si) lié à trois groupements méthoxy (-O-CH₃) qui seront hydrolysés en fonction alcool pour former le silanol (-Si-OH) qui va ainsi se lier aux fonctions OH libres à la surface de la charge (ensimage) à une extrémité de la molécule. Un groupement méthacrylate réagira alors avec la résine matricielle lors de la polymérisation à l'autre extrémité, avec la formation de liaisons covalentes (figure 3) (*Vreven et coll.*, 2005 ; *Leprince et coll.*, 2010).

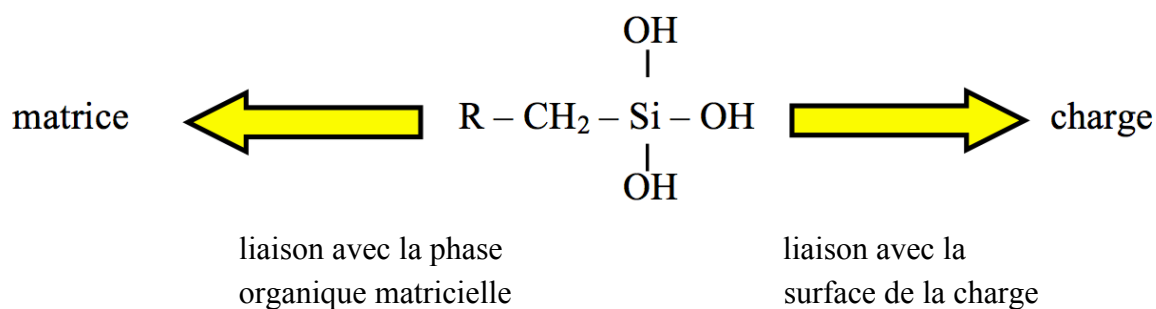


Figure 3 : représentation schématique d'une molécule de silane.

Parmi les silanes on peut retrouver :

- γ - methacryloxypropyltrimethoxysilane,
- 3-aminopropyltriethoxysilane,
- 3-mercaptopropyltrimethoxysilane,
- 3-acryloxypropyltrimethoxysilane.

L'agent utilisé influe sur la qualité de la liaison, ainsi Mohsen *et coll.*, en 1995, ont mis en évidence une différence de cohésion du système matrice charges significative, entre les composites silanisés par méthacryloxypropyl-triméthoxy-silane et les composites silanisés par acryloxypropyl-triméthoxy-silane.

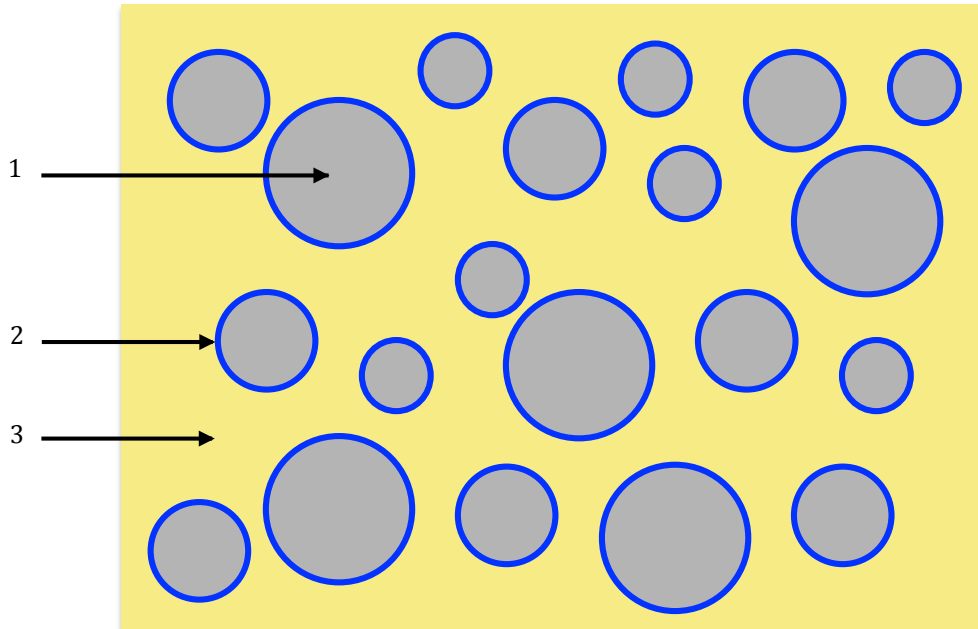


Figure 4 : représentation schématique d'une résine composite dentaire.
1. charges ; 2. silane ; 3. matrice (d'après Leprince *et coll.*, 2010).

2.2. Classification des résines composites

On retrouvera trois familles de composites :

- les composites macrochargés,
- les composites microchargés (microchargés, microchargés renforcés),
- les composites hybrides (hybrides, microhybrides, microhybrides nanochargés).

Tableau 3 : classification des résines composites
(d'après Raskin *et coll.*, 2005 et Leprince *et coll.*, 2010).

Type	Historique	Charges
Macrochargé (ou conventionnel)	apparition dans les années 1960 (chémopolymérisable) aujourd'hui obsolète (rugosité, usure rapide)	macroparticules (quartz, verre, céramique) ≈1 à 40 µm taux de charges moyen entre 60 et 80 % en volume
Microchargé (ou microfin)	apparition dans les années 1970 aujourd'hui obsolète apparition de la photopolymérisation	microcharges de silice organique (SiO ₂) de 0,04 µm puis incorporation de charges prépolymérisées (10 à 50 µm) contenant ces microcharges afin d'adapter la viscosité taux de charges faible en moyenne 40 % en volume Indications limitées
Microchargé renforcé (homogène puis hétérogène)	apparition dans les années 1990 concurrent des micro-hybrides	idem aux microchargés avec un taux de charges plus élevé taux de charges moyen 50 % en volume
Hybride (hybride à midiparticule)	apparition dans les années 1980	midicharges de verre (1 à 15 µm) et microcharges de SiO ₂ (0,04 µm) taux de charges moyen entre 65 et 77 % en volume
Microhybride (hybride à miniparticule) aussi dénommé composite universel	apparition dans les années 1990 apparition des fluides en 1996 apparition des compactables en 1997 apparition des <i>ormocers</i> en 1998	macrocharges (0,4 à 0,7 µm) microcharges de SiO ₂ (0,04 µm) moyenne < 1 µm taux de charges moyen entre 40 et 70 % en volume
Nanochargé	apparition dans les années 2000 exclusivement nanochargés en 2013	incorporation de nanocharges 2 à 70 nm aux composites microhybrides moyenne < 0,4 µm taux de charges pouvant dépasser 70 % en volume

2.3. La photopolymérisation des résines composites dentaires

2.3.1. La polymérisation radicalaire en chaîne

La polymérisation des résines composites dentaires est qualifiée de radicalaire en chaîne. Ses réactions en chaîne font intervenir un nombre réduit de centres actifs mais ces derniers sont très réactifs. Il s'établit entre 1000 et 10000 réactions primaires pendant la durée de vie d'un radical (0,1 seconde). La principale caractéristique de cette polymérisation est qu'elle se déroule en trois phases. Ces dernières ne se déroulent pas les unes à la suite des autres dans le temps mais de manière conjointe (Wayne *et coll.*, 1985 ; Lehmann *et coll.*, 2005).

- La première phase, est la phase d'amorçage :

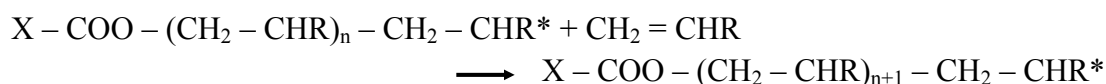
Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère en centre actif (radical libre ou ion réactif). L'activation d'un monomère M se fait grâce à un amorceur A.



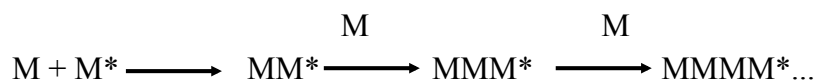
M* étant le monomère activé ou centre actif.

- La deuxième phase, est la phase de propagation :

Elle correspond à la propagation (croissance) du centre actif à d'autres monomères, grâce à l'ouverture de la double liaison. L'activité de ce monomère activé se propage ensuite à d'autres monomères.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :

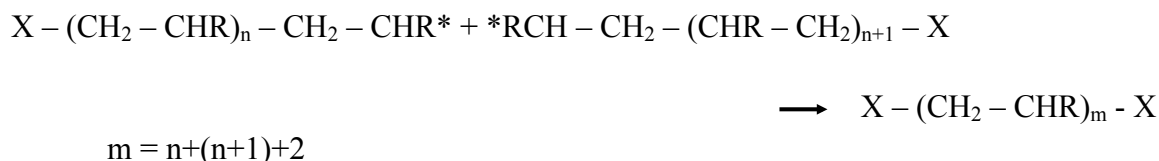


En polymérisation en chaîne, tout monomère activé doit réagir avec un monomère désactivé. Il est donc nécessaire d'avoir une toute petite quantité d'amorceur afin de limiter le nombre de monomères déjà actifs dès le départ de la polymérisation.

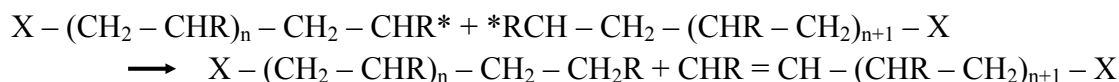
- La troisième phase, est la phase de terminaison :

L'arrêt de la croissance peut résulter, soit de la combinaison entre deux chaînes en croissance par leurs extrémités radicalaires, de la fixation d'un fragment d'amorceur, soit encore, de la saturation de l'extrémité radicalaire par un ion H⁺ (dismutation) (Raskin *et coll.*, 2005).

- Réaction de recombinaison : deux macro-radicaux reforment une liaison covalente.



- réaction de dismutation (terminaison unimoléculaire) : les deux macro-radicaux donnent lieu à une réaction de transfert d'hydrogène, suivie d'une recombinaison.



La proportion relative de ces deux modes de terminaison dépend essentiellement du type de monomère employé, de l'accessibilité des sites radicalaires c'est-à-dire de l'encombrement stérique des sites actifs.

Par ailleurs, il est important de noter que la mise en place rapide d'un réseau polymère rigide entrave la mobilité moléculaire n'autorisant plus la formation de liaisons covalentes entre les monomères. Cette perte de possibilité de mobilité des chaînes augmente la viscosité du milieu diminuant ainsi le taux de conversion (Sakagushi et Ferracane 2000 ; Dauvillier 2001).

2.3.1.1 Les agents de la photopolymérisation

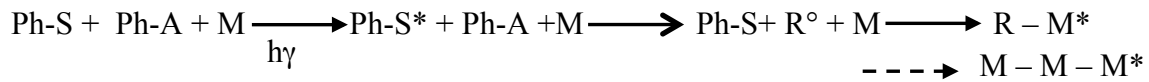
Afin d'amorcer la réaction de polymérisation, les résines composites actuelles utilisent des photo-initiateurs sensibles aux lumières visibles. Principalement, on retrouve la camphoroquinone (spectre d'absorption maximale à 466,5 nm – couleur bleue) qui joue un rôle d'accélérateur de la réaction (car l'initiateur est très peu sensible aux photons). D'autres photo-initiateurs comme la Lucérin® (spectre d'absorption maximale à 380 nm – couleur indigo) ou encore la phénylpropanédione (spectre d'absorption maximale à 370 nm – couleur violette) sont utilisés par certains fabricants (Moussally *et coll.*, 2008). Dès lors, l'utilisation d'une lampe à photopolymériser possédant un spectre d'émission adapté au type de photo-initiateurs est indispensable.

2.3.1.2 Mécanisme de polymérisation

Le photo-sensibilisateur (Ph-S), communément appelé photo-initiateur présent dans le matériau en phase plastique, aura comme rôle d'accélérer la réaction. Le photo-amorceur (Ph-A), qui est en fait un co-amorceur, étant trop peu sensible aux photons, il est nécessaire de lui adjoindre d'autres molécules initiatrices, sans lesquelles la phase d'initiation serait beaucoup trop longue ; on perdrait alors l'un des principaux avantages des composites photopolymérisables. Une fois le photo-sensibilisateur activé par les photons ($h\nu$), celui-ci va

alors activer le photo-amorceur qui est une amine tertiaire non aromatique comme le DMAEMA (diméthyl-aminoéthyl-métacrylate) qui va ensuite céder un atome d'hydrogène à la cétone (camphoroquinone) et devenir un radical libre R° pouvant activer les monomères (M) par ouverture des doubles liaisons, pour former des polymères.

On peut représenter ainsi la réaction de photopolymérisation :



3. Matériel et méthodes

3. Matériel et méthodes

3.1. Composition des matériaux

Trois résines composites dentaires du commerce de viscosités différentes sont utilisées :

1 résine composite de haute viscosité : le Filtek P60[®] (abrégée P60),

1 résine composite de viscosité moyenne : le Grandio[®] (abrégée GRA),

1 résine composite de faible viscosité : le Filtek Supreme XTE[®] (abrégée XTE).

Les trois matériaux P60, GRA et XTE ont en commun la présence de TEGDMA comme abaisseur de viscosité au sein de leur matrice. De plus, XTE et GRA possèdent, également en commun, des molécules de Bis-GMA associées à la présence de résines procrates pour XTE. P60 contient, en plus du TEGDMA, des molécules d'UDMA et de Bis-EMA.

Concernant la phase dispersée ou minérale, on retrouve pour tous les matériaux, des nanoparticules de silice ou de zircone/silice. Le matériau GRA présente un taux de charges (71,4 % vol.) plus élevé que P60 (61 % vol.) lui-même présentant un taux de charges supérieur à XTE (46 % vol.).

Les compositions des différents matériaux sont regroupées dans les tableaux 4a et 4b.

Tableau 4a : composition des matériaux utilisés.

Nom commercial	Abréviation	Laboratoire	Composition (issue des documentations techniques des laboratoires)	Lots
Filtek Supreme XTE [®]	XTE	3M ESPE TM (St.Paul, MN, USA)	Monomères : Bis-GMA, TEGDMA, résines procrates Charges : (46 % du volume, 65 % du poids) trifluorure d'ytterbium (0,1 à 5,0 µm), silice à surface modifiée non agglomérée/non agrégée (20 nm et 75 nm), agrégat zircone/silice (0,6 à 10 µm)	N465453
Grandio [®]	GRA	VOCO TM Germany	Monomères : Bis-GMA, TEGDMA Charges : (71,4% en volume, 87% en poids) : Nanoparticules de SiO ₂ (0,02 à 0,05 µm), fines particules de céramique	1311520
Filtek P60 [®]	P60	3M ESPE TM (St.Paul, MN, USA)	Monomères : UDMA, TEGDMA, Bis-EMA Charges : (61% du volume, 81% du poids) : particules de ZrSiO ₄ (particules de 0,01 à 3,5 µm)	N462352
UDMA= uréthane diméthacrylate ; TEGDMA= triéthylène glycol diméthacrylate Bis-EMA= polyéthylène glycol diéther diméthacrylate de bisphénol A ; Bis-GMA= Bisphenol A-glycidyl Diméthacrylate				

Tabelau 4b : récapitulatif de la composition des trois matériaux.

Composant Matériau	Bis-GMA	Bis-EMA	UDMA	TEGDMA	% Charges en vol.	Viscosité
XTE	✗			✗	46 %	faible
GRA	✗			✗	71,4 %	moyenne
P60		✗	✗	✗	61 %	haute

3.2. Caractérisation des résines composites avant manipulation

3.2.1. Détermination de la viscosité des matériaux

La viscosité des trois matériaux P60, GRA et XTE est déterminée à l'aide d'un rhéomètre dynamique Physica MCR 301 (Anton-Paar[®], les Ulis, France) (figure 5).

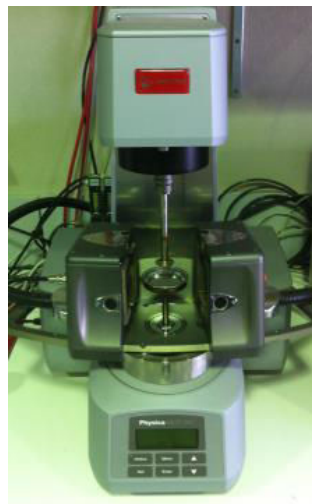


Figure 5 : rhéomètre Physica MCR 301 – Anton-Paar.

Les essais sont réalisés à température ambiante sur une période de 10 minutes. Le rhéomètre est muni d'un mobile plan/plan de 25 mm de diamètre. En moyenne 0,40 gramme de matériau est déposé au centre du disque inférieur de la machine puis le disque supérieur est abaissé au contact du matériau. L'espace entre les deux disques est réglé à 0,5 mm. La cellule enregistre alors la force F (Newton) nécessaire à la mise en rotation du disque supérieur avec une vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) de $0,1 \text{ s}^{-1}$. La contrainte de cisaillement τ (Pa) est obtenue à l'aide de la formule suivante :

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (4.1)$$

avec S (m^2) correspondant à la surface de contact

La viscosité η (Pa.s) est déterminée à l'aide de la formule suivante :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4.2)$$

3.2.2. Détermination tomographique de la porosité initiale

3 seringues de chacun des matériaux, P60, GRA et XTE, sont analysées en tomographie 3D à haute résolution afin de déterminer le taux et le volume moyen des porosités initialement présentes avant toute manipulation. La tomographie 3D à haute résolution décrite au paragraphe 3.3.1.

3.2.3. Détermination de la masse de matériau

Suite à la détermination des pourcentages de porosité au sein des seringues, une étude complémentaire a été menée afin de vérifier précisément la masse de matériau contenue dans ces dernières. 3 seringues par matériau sont pesées à l'aide d'une balance, précise au 10^e de milligramme (Mettler-Toledo, Columbus, OH, EU), la masse (g) initiale des seringues pleine notée M_i est déterminée. Après manipulation et consommation de l'ensemble du matériau contenu dans les seringues, celles-ci sont entièrement démontées, puis tous les éléments sont nettoyés à l'alcool afin d'éliminer les résidus de matériau. La masse (g) des seringues vides notée M_v est ensuite, également, déterminée. La masse de matériau notée M_{mat} est alors calculée à l'aide la formule suivante :

$$M_{mat} = M_i - M_v \quad (4.3)$$

3.3. Techniques de détermination de la porosité

3.3.1. Tomographie à rayons X (μ CT)

3.3.1.1 Étude initiale de la porosité à l'aide du logiciel VG Studio Max[®]

L'appareil utilisé est un tomographe à haute résolution (Nanotom S - Phoenix X-Ray, Wunstorf, Allemagne, figure 6) dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 5.



Figure 6 : Nanotom S - Phoenix X-Ray.

Tableau 5 : caractéristiques du Nanotom S - Phoenix X-Ray.

Tube de Rayon-X	tube ouvert nanofocus haute puissance
Voltage maximum	180 kV
Filament	Tungstène
Grandissement	1,7x - 250x
Détection	jusqu'à 0,2 μm
Taille minimum voxel	jusqu'à 0,5 μm
Détecteur	Hamamatsu CCD 2300x2300 pixels de 50 μm
Distance de détection focale variable	de 200 mm à 500 mm
Échantillon	diamètre jusqu'à 120 mm hauteur jusqu'à 150 mm
Rotation	sur 360 degrés
Traitement de données	PC double quadricore 3 Go de RAM
Logiciel	phoenix datos x 3D computed tomography (CT) de 360 à 2000 projections de 5 à 300 minutes
reconstruction CT	phoenix datos velo CT speed (2 GPUs) de 30 secondes à 15 minutes

L'appareil est muni d'un porte échantillon rotatif sur 360 degrés (amplitude de rotation minimale de 0,1 degré), d'une source de rayons X possédant une tension et une intensité variables selon l'élément à analyser (respectivement jusqu'à 180 kV et 100 μ A) et d'un capteur CCD. Le principe de fonctionnement du μ CT repose sur la loi de Beer-Lambert, qui permet de calculer l'intensité I_x transmise par une épaisseur x de matière selon la formule suivante :

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (4.4)$$

avec I_0 correspondant à l'intensité incidente et μ au coefficient linéaire d'absorption de la matière.

En d'autres termes, la loi de Beer-Lambert calcule, le long d'un trajet donné des rayons X au sein de la matière, le rapport entre le nombre de photons transmis N et le nombre de photons incidents N_0 . Ainsi, chaque image de l'échantillon recueillie, sur le capteur CCD (Charge Coupled Device - Hamamatsu, Hamamatsu City, Japan) haute résolution (2300x2300 pixels, 50 μ m/pixel) correspond à une projection de l'intensité des rayons X plus ou moins atténuée selon la densité, la composition atomique et l'épaisseur du matériau traversé. L'absorbance globale étant la moyenne pondérée de l'absorbance des différents milieux traversés.

La résolution spatiale dépend de la dimension de la source, de la taille du détecteur et du grandissement souhaité. Elle est obtenue avec la formule suivante :

$$r = S + \frac{D-S}{M} \quad (4.5)$$

Avec S la dimension de la source, D la taille du détecteur et M le grandissement qui correspond au rapport des distances foyer-objet (**DFO**) sur foyer-détecteur (**DFD**) (figure 7) :

$$M = \frac{DFO}{DFD} \quad (4.6)$$

Le grandissement maximum, qui dépend essentiellement de la taille de l'échantillon, est obtenu par la formule suivante :

$$M_{max} = \frac{D}{d} \quad (4.7)$$

avec D (mm) correspondant à la taille du détecteur et d (mm) à la hauteur de l'échantillon projetée sur le détecteur (figure 7).

La résolution dépend donc de la taille de l'échantillon et de la distance foyer-objet. Ainsi, plus l'échantillon est petit et proche de la source et plus la résolution est grande.

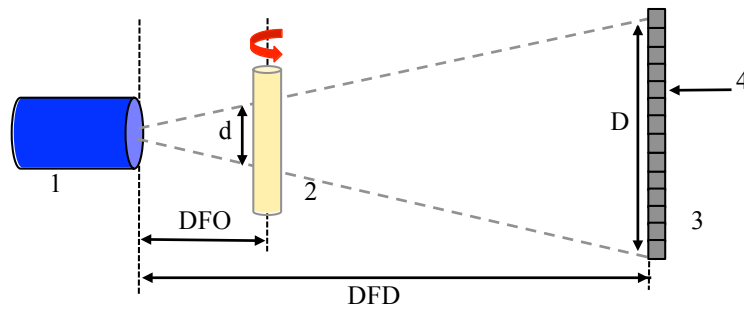


Figure 7 : représentation schématique de l'installation de l'acquisition tomographique : 1, source de rayons X ; 2, échantillon ; 3, détecteur CCD (2300x2300) ; 4, pixel (50 μm).

Lors de nos travaux, une moyenne de 1440 radiographies de l'échantillon est réalisée (selon la taille de l'échantillon) avec une amplitude de rotation de l'échantillon de 0,25 degré, une tension de 90 kV et une intensité de 90 μA . A chaque position angulaire (0,25 degré), 6 projections normales et 2 projections sombres (capteur éteint, pour éviter la rémanence du détecteur de *flatfield*) sur une période de 750 ms sont réalisées. Le résultat de chaque image acquise est la moyenne pondérée de ces 6 projections corrigées, pour une position angulaire donnée. Cette étape d'acquisition est ensuite suivie d'une étape de reconstruction d'image à l'aide du logiciel Datos (Phoenix X-Ray, Wunstorf, Allemagne) qui combine les différentes projections bidimensionnelles pour reconstituer une image tridimensionnelle des échantillons par l'intermédiaire d'un algorithme mathématique de reconstruction (algorithme de Feldkamp ; figure 8) qui calcule l'intensité réelle de chaque voxel de l'échantillon afin de déterminer la distribution tridimensionnelle de l'intensité. Cet algorithme permet ainsi de reconstruire la distribution des coefficients d'absorption dans le volume de l'échantillon et de séparer les différents milieux grâce à leurs différences de densités. L'image tridimensionnelle finale ainsi obtenue a pour résolution des voxels de 5 μm de côté.

L'étude numérique des échantillons est réalisée à l'aide du logiciel VG Studio MAX 2.0 (Volume Graphics GmbH, Heidelberg, Allemagne) et nécessite en amont un traitement d'images au moyen d'un filtre passe-bas (filtre gaussien), suivie d'une augmentation du contraste de bord (*edge threshold*). L'utilisation du module complémentaire *Defect Detection* (Volume Graphics GmbH, Heidelberg, Allemagne) associé à un seuillage de l'image afin de limiter cette dernière à un seul niveau de gris permet de déterminer le pourcentage, le volume et la répartition des porosités au sein du volume analysé de l'échantillon.

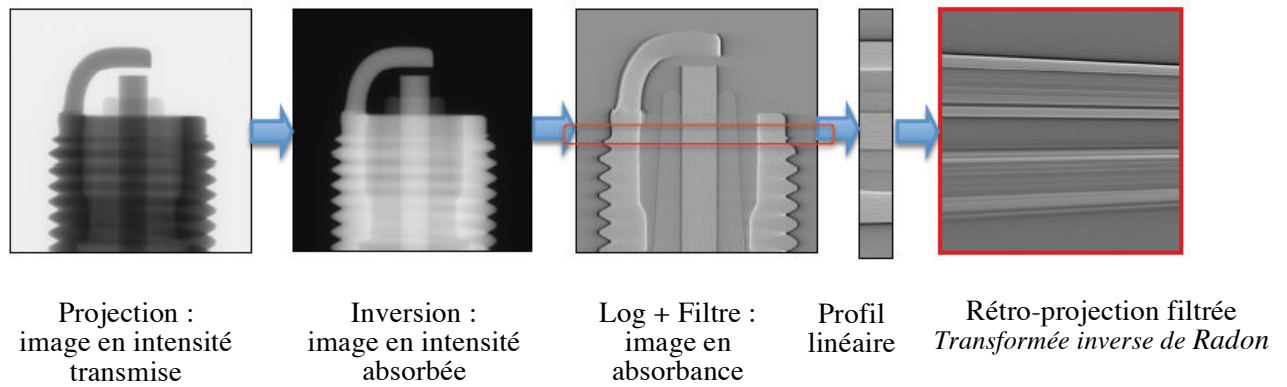


Figure 8 : algorithme de reconstruction à l'aide d'une bougie d'allumage
(document : Phoenix X-Ray).

3.3.1.2 Étude complémentaire du taux de porosité à l'aide du logiciel ImageJ®

ImageJ est un logiciel multi plate-forme et *open source* de traitement et d'analyse d'images développé par *National Institutes of Health*. Il s'agit ici d'utiliser le logiciel afin d'effectuer un seuillage manuel et non plus automatique ou semi-automatique comme cela est le cas avec VG Studio MAX 2.0.

En fonction des échantillons (géométrie et taille), une série de 10 à 20 coupes radiographiques successives est sélectionnée. Les dimensions de la coupe sont calibrées avec la fonction *set scale* permettant par la suite d'obtenir les dimensions des porosités. La netteté des images est renforcée à l'aide du filtre *unsharp mask* appliqué à la séquence d'images sélectionnées. Enfin, un seuillage (*threshold*) manuel est effectué. Après avoir sélectionné la zone d'intérêt, le pourcentage et les dimensions des défauts sont obtenus à l'aide de la fonction *analyze particles*. Ces étapes de traitements d'images sont répétées jusqu'à analyse de l'ensemble des coupes radiographiques.

Les résultats des pourcentages et des volumes moyens des porosités obtenus avec les deux méthodes sont ensuite comparés.

3.3.2. Densitométrie

Cette méthode repose sur le principe de la poussée d'Archimède à l'aide d'une balance précise au 10^e de milligramme (Mettler-Toledo, Columbus, OH, EU). Un corps plongé dans un liquide induit le déplacement d'un volume de liquide égale au volume du corps immergé. Si l'on détermine la masse de liquide ainsi déplacé, on peut calculer grâce à la masse volumique de ce dernier, le volume de liquide déplacé et donc le volume du corps. La masse volumique du corps (g.cm^{-3}) est alors déterminée en calculant le rapport de la masse du corps (préalablement déterminée à l'aide de la balance) sur le volume d'eau déplacée. Ainsi, le rapport de la masse volumique déterminée du corps sur la masse volumique de référence du matériau sans porosité permet de définir le pourcentage de porosité.

25 échantillons cylindriques mesurant 2 mm de diamètre et 2 mm de hauteur sont réalisés à l'aide du matériau XTE. Ces derniers sont les mêmes que ceux utilisés en 3.4.2 et sont préalablement analysés en tomographie. Les échantillons sont successivement pesés afin de déterminer leur masse : M_{ech} .

Le dispositif utilisé est un pycnomètre (figure 9) dont le volume donné par le fabricant noté V_E est de $9,8835 \text{ cm}^3$ (N° 05630213, BRAND GmbH, Wertheim, Allemagne). La masse du pycnomètre est déterminée à l'aide de la balance : $M_P = 17,45627 \text{ g}$.

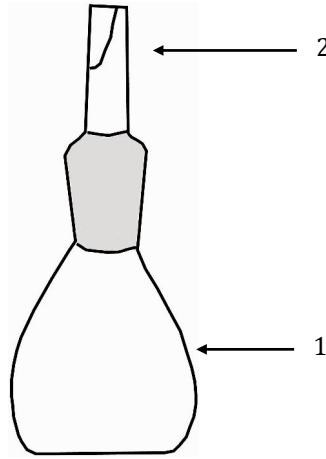


Figure 9 : représentation schématique du pycnomètre utilisé pour mesurer la masse volumique des échantillons : 1. fiole d'une contenance de $9,8835 \text{ cm}^3$; 2. bouchon capillaire.

Le pycnomètre est rempli d'eau bi-distillée jusqu'au repère puis les parois extérieures sont parfaitement essuyées à l'aide de papier absorbant avant de déterminer la masse de l'ensemble (M_{P+E}) : $M_{P+E} = 27,2988 \text{ g}$

La masse d'eau bi-distillée contenue dans le pycnomètre notée M_E est obtenue à l'aide de la formule suivante :

$$M_E = M_{P+E} - M_P = 27,2988 - 17,4562 = 9,8426 \text{ g} \quad (4.8)$$

La température de la pièce étant constante (23°C), la masse volumique de l'eau (ρ_E) est calculée pour l'ensemble des essais en fonction de la formule suivante :

$$\rho_E = \frac{M_E}{V_E} = \frac{9,8426}{9,8835} = 0,9959 \text{ g.cm}^{-3} \quad (4.9)$$

La masse de l'ensemble pycnomètre + eau + échantillon notée $M_{P+E+ech}$ est déterminée à l'aide de la balance, puis la masse de l'eau déplacée ($M_{E\text{ dép}}$) est calculée à partir de la formule suivante :

$$M_{E\text{ dép}} = M_{P+E} - M_{P+E\text{ rest}} \quad (4.10)$$

$$\text{Avec } M_{P+E\text{ rest}} = M_{P+E+\text{éch}} - M_{\text{éch}} \quad (4.11)$$

Le volume (cm³) d'eau déplacé noté $V_{E\text{ dép}}$ est ensuite déterminé :

$$V_{E\text{ dép}} = \frac{M_{E\text{ dép}}}{\rho_E} \quad (4.12)$$

Enfin la masse volumique de l'échantillon (g.m⁻³) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_{\text{éch}} = \frac{M_{\text{éch}}}{V_{E\text{ dép}}} \quad (4.13)$$

Le pourcentage de porosité est quant à lui obtenu à partir de la masse volumique du matériau sans porosité notée $\rho_{\text{réf}}$:

$$\%_{\text{poro}} = 1 - \frac{\rho_{\text{éch}}}{\rho_{\text{réf}}} \quad (4.14)$$

Face à l'impossibilité d'obtenir une masse volumique de référence de la part du fabricant, cette dernière a été déterminée à l'aide de la tomographie :

Le volume vrai (V_v) de matière sans porosité est obtenu à partir de la formule suivante :

$$V_v = V_t - V_p \quad (4.15)$$

avec V_t correspondant au volume total de l'échantillon déterminé en tomographie et V_p au volume total des défauts au sein de l'échantillon.

La masse volumique de référence ρ_r est alors obtenue avec la formule suivante :

$$\rho_r = \frac{M_{\text{éch}}}{V_v} \quad (4.16)$$

$M_{\text{éch}}$ étant la masse de l'échantillon déterminée avant l'étude.

3.3.3. Microscopie électronique à balayage environnementale

La microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) est un mode de microscopie électronique à balayage permettant d'étudier des échantillons dans leur état naturel, à des conditions de pression et de température contrôlées. La différence essentielle

avec la microscopie électronique à balayage conventionnelle est la présence d'un gaz (généralement de la vapeur d'eau) dans la chambre à échantillons du microscope, ce qui permet d'éviter les contraintes sous vide. Le mode « environnemental » supprime totalement les effets des charges électroniques sur la surface de l'échantillon analysé et permet d'observer les échantillons sans aucune préparation préalable (évitant les métallisations à l'or ou au carbone, la déshydratation ou encore la désolvatation, indispensables en mode classique) et ainsi de préserver leur structure et leur teneur naturelle en eau. Ce mode est obtenu grâce à un système de pompage différentiel de la colonne traversée par le faisceau d'électrons, avec des pressions croissantes à partir du canon (partie supérieure de la colonne) jusqu'à la chambre d'observation. Cela permet d'observer des échantillons hydratés, fragiles ou isolants, en raison des interactions des faisceaux électroniques primaire et secondaire avec le gaz résiduel de la chambre. Toutefois, ces interactions provoquent une diffusion du faisceau électronique primaire modifiant la résolution spatiale de l'analyse.

12 échantillons parallélépipédiques mesurant 25 mm de longueur, 2 mm de hauteur et 2 mm de largeur sont réalisés à l'aide des trois matériaux P60, GRA et XTE (cf. partie 3.5.2.3 résistance à la flexion). Après rupture en flexion des échantillons, ceux-ci sont récupérés et fixés sur un porte échantillon puis le faciès de rupture est analysée en MEBE (Quanta FEG 650, Hillsboro, OR, EU) afin de mettre en évidence la présence éventuelle de porosités au niveau de ladite interface.

3.4. Détermination de la porosité après manipulation des matériaux

Les échantillons sont réalisés à partir des trois matériaux, P60, GRA et XTE, à l'aide de moules en polytétrafluoroéthylène (PTFE) (Loraplast® (Essey Lès Nancy, France). Pour les échantillons P60 et GRA, les matériaux sont légèrement foulés à l'aide d'instruments non métalliques (Optrasculpt Vivadent, Lichtenstein, Allemagne) alors que pour XTE le matériau est déposé, au sein du moule, à l'aide de l'embout applicateur fourni par le fabricant.

Pour tous les échantillons, la photopolymérisation est effectuée à l'aide d'une lampe LED d'une puissance de 1000 mW.cm^{-2} (Elipar Freelight 2, 3M ESPE, St Paul, MN, USA). Après réalisation, les échantillons sont collés sur un axe de présentation en polyméthacrylate de méthyl (PMMA) de 4 mm de diamètre à l'aide d'un adhésif photopolymérisable (Adper™ Scotchbond™ 1XT ; 3M ESPE, St Paul, MN, USA) facilitant leur insertion dans le mandrin du tomographe. L'étude de la porosité est réalisée en tomographie 3D à haute résolution (Nanotom S) à l'aide du logiciel VG Studio MAX 2.0.

Les résultats obtenus sont ensuite statistiquement analysés à l'aide de tests de Kruskal-Wallis suivis de tests t de comparaison multiple ajustés par Bonferroni (logiciel SAS/STAT®, SAS Institute Inc, Cary, NC, USA).

3.4.1. Incidence de la manipulation clinique des matériaux sur le pourcentage et le volume des porosités

Pour cette étude, les 3 seringues de résines composites par matériau analysées en tomographie 3D sont employées. Le matériau contenu dans chaque seringue est totalement utilisé pour la réalisation d'un échantillon, soit un total de 9 échantillons (3 échantillons de chacun des matériaux).

- **Préparation des échantillons**

3 échantillons de chacun des matériaux, P60, GRA et XTE, sont réalisés à l'aide de moules cylindriques en PTFE de 8 mm ($\pm 0,1$ mm) de diamètre. Les échantillons sont réalisés par apports successifs de 100 mm³ de matériau, soit 2 mm de hauteur, photopolymérisé durant 20 secondes après leur mise en place. Le diamètre du moule permet le passage de la fibre optique autorisant ainsi une photopolymérisation optimale à proximité du matériau.

Une fois la seringue de composite totalement vidée et la photopolymérisation achevée, l'échantillon est extrait du moule à l'aide d'une tige en PMMA de 7 mm de diamètre, puis fixé sur son axe de présentation avant d'être positionné dans le tomographe pour analyse de la nouvelle porosité.

La porosité est également déterminée en parallèle à l'aide du logiciel ImageJ et les résultats des deux techniques sont comparés (VG Studio Max/ImageJ).

3.4.2. Incidence du diamètre de l'embout applicateur sur le pourcentage et le volume des porosités de la résine d'une seringue de Filtek Supreme XTE®.

Une nouvelle seringue de XTE est analysée en tomographie 3D puis employée. Les échantillons sont réalisés à partir de cette seringue.

- **Préparation des échantillons**

5 embouts applicateurs de diamètres différents sont utilisés : Nano Tip, BlueMicro Tip, BlackMicro Tip (Ultradent, South Jordan, UT, USA), Filtek Tip (3M ESPE, St Paul, MN, USA), et Natural Elegance Flowable Tip (Henry Schein, Melville, NY, USA), respectivement abrégés NT, BT, BMT, FIL, NEF. Le diamètre interne de chacun des embouts applicateurs est déterminé en microscopie électronique à balayage (Quanta FEG 650 ; FEI, Hillsboro, OR, USA). 5 échantillons par embout soit un total de 25 échantillons mesurant 2 mm ($\pm 0,1$ mm) de diamètre sur 2 mm ($\pm 0,1$ mm) de hauteur sont réalisés. L'embout applicateur est renouvelé à chaque échantillon.

Pour chaque échantillon, le moule est rempli de manière légèrement excédentaire, en un seul incrément, en veillant à ce que l'embout applicateur reste au contact de la paroi verticale du moule depuis son fond jusqu'au retrait dudit embout. Une plaque de PMMA de 2 mm d'épaisseur est mise en place au contact du matériau afin d'éliminer les excès et la

couche d'inhibition de polymérisation liée à l'oxygène. Le matériau est photopolymérisé durant 20 secondes à travers la plaque de PMMA maintenue sous pression digitale. L'échantillon est ensuite extrait du moule puis l'autre base du cylindre non encore directement insérée est à son tour pendant 20 secondes. Les échantillons sont alors fixés sur leur axe de présentation avant analyse tomographique de la nouvelle porosité.

Les taux de porosité sont également déterminés en parallèle à l'aide de la densitométrie et les résultats des deux techniques sont comparés (VG Studio Max/densitométrie).

3.4.3. Incidence de la technique incrémentielle sur le pourcentage et le volume des porosités

- **Préparation des échantillons**

Douze échantillons cylindriques de chacun des matériaux, P60, GRA et XTE, mesurant 2 mm ($\pm 0,1$ mm) de diamètre sur 2 mm ($\pm 0,1$ mm) de hauteur sont réalisés, soit un total de 36 échantillons.

2 groupes d'échantillons sont réalisés. Dans un premier groupe (groupe A), 6 échantillons de chacun des matériaux sont réalisés en effectuant deux apports de 3 mm³ de matériau afin de remplir le moule. La polymérisation est effectuée comme précédemment décrit. Pour le second groupe de 6 échantillons (groupe B), le protocole de réalisation diffère du précédent par la photopolymérisation de chacun des apports pendant 20 secondes après leur mise en place. Après désinsertion, les échantillons sont fixés sur leur axe de présentation pour analyse tomographique de la porosité.

3.5. Évaluation de l'impact de la porosité sur différentes propriétés des matériaux

Pour l'ensemble de nos essais, les échantillons sont réalisés à partir des trois matériaux P60, GRA et XTE à l'aide de moules en PTFE (Loraplast®, Essey lès Nancy, France). 2 groupes d'échantillons sont constitués : groupe 1 sans adjonction de porosités et groupe 2 avec adjonction artificielle de porosités.

Pour les échantillons P60 et GRA, les matériaux sont légèrement foulés à l'aide d'instruments non métalliques (Optrasculpt Vivadent, Lichtenstein, Allemagne) alors que pour XTE le matériau est déposé, au sein du moule, à l'aide de l'embout applicateur fourni par le fabricant.

Pour tous les échantillons, la photopolymérisation est effectuée à l'aide d'une lampe LED d'une puissance de 1000 mW.cm⁻² (Elipar Freelight 2, 3M ESPE, St Paul, MN, USA).

Pour le groupe 2, les échantillons de chaque matériau sont réalisés selon un protocole identique au groupe 1, incluant préalablement au recouvrement du matériau par la plaque de PMMA, une injection d'air à l'aide d'une seringue (2 ml) et d'une aiguille ($\varnothing$ 0,30 mm). Un volume de 0,2 ml est injecté au niveau de chaque point.

Concernant les essais mécaniques, une fois la polymérisation faite, les échantillons sont ensuite collés sur un axe de présentation en PMMA de 6 mm de diamètre à l'aide d'un adhésif photopolymérisable (Adper™ Scotchbond™ 1XT ; 3M ESPE, St Paul, MN, USA) facilitant leur insertion dans le mandrin du tomographe. L'étude de la porosité est réalisée en tomographie 3D à haute résolution à l'aide du logiciel VG Studio MAX 2.0.

Les résultats obtenus sont ensuite statistiquement analysés à l'aide de tests de Kruskal-Wallis suivis de tests *t* de comparaison multiple ajustés par Bonferroni (logiciel SAS/STAT®, SAS Institute Inc, Cary, NC, USA).

3.5.1. Évaluation de l'impact de la porosité sur le comportement physico-chimique des matériaux

3.5.1.1 Incidence de la porosité sur l'expression des contraintes de polymérisation des résines composites

- **Méthode expérimentale**

Les mesures des contraintes de contraction sont réalisées à l'aide d'une machine d'essais mécaniques MTS® 4/ML (n° série 29690210 ; Eden Prairie, MN, USA) équipée d'une cellule de force 100 N (capacité de mesure de 0,001 N à 100 N). L'expérimentation se déroule à température ambiante ($23 \pm 1^\circ\text{C}$). Des cylindres de polyméthacrylate de méthyle mesurant 50 mm de longueur et 7 mm de diamètre (Loraplast®, Essey lès Nancy, France) ont été fabriqués. Chaque extrémité des cylindres de PMMA recevant le matériau est préalablement polie à l'aide de papier abrasif de 15 μm (P1200 ISO 6344), puis nettoyée à l'alcool à 70 ° et séchée à l'aide de papier absorbant. Les cylindres de PMMA sont ensuite positionnés dans les mors de la machine (figure 10) puis les extrémités préalablement conditionnées sont recouvertes d'une couche d'adhésif (Adper™ Scotchbond™ 1XT ; 3M ESPE, St Paul, MN, USA) déposée au pinceau avant d'être photopolymérisée durant 20 secondes.

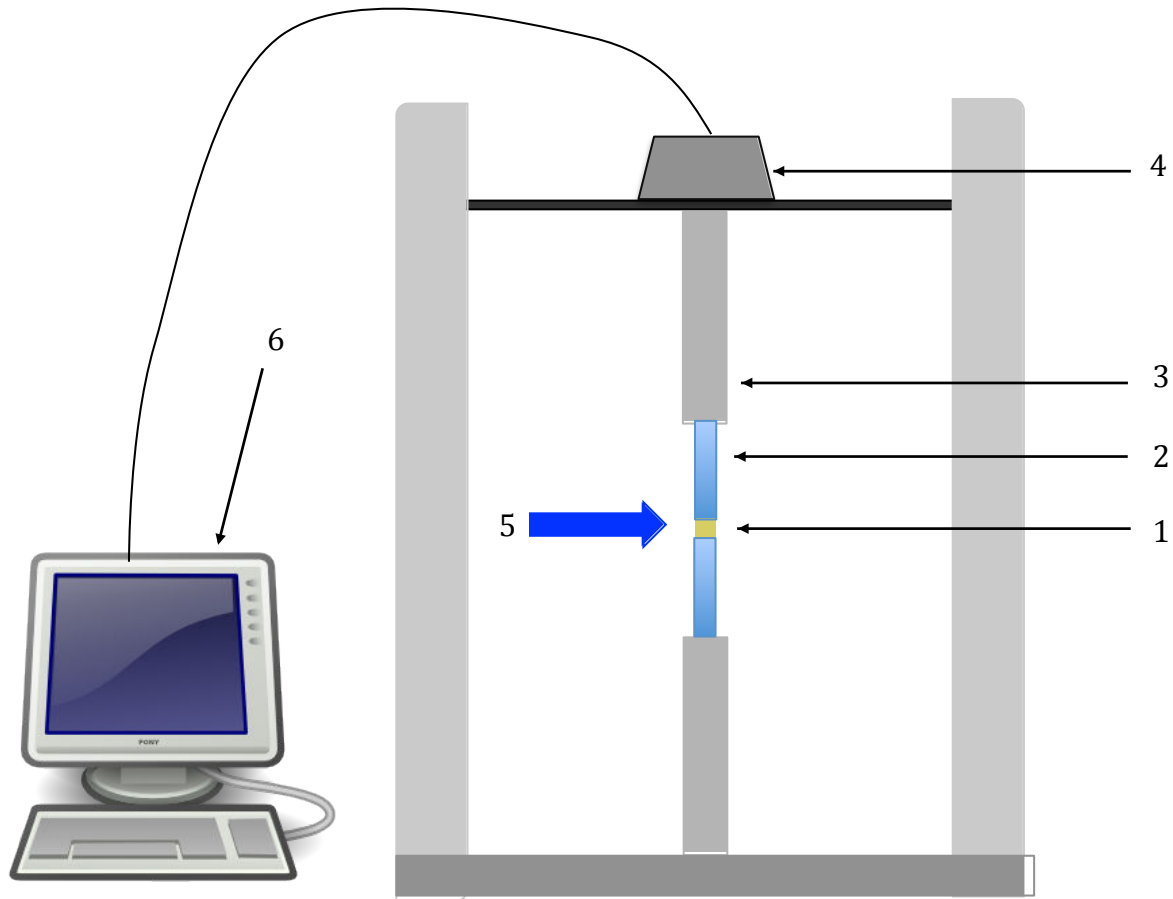


Figure 10 : représentation schématique de l'installation utilisée pour mesurer les contraintes de contraction : 1. échantillon de matériau ; 2. cylindre de PMMA ; 3. mors de maintien et de positionnement ; 4. cellule de force ; 5. source lumineuse ; 6. traitement informatique.

Dix essais par matériau (P60, GRA et XTE) sont réalisés : cinq essais sans adjonction de porosités (groupe 1) et cinq avec adjonction de porosités (groupe 2) soit un total de 30 essais. Pour le groupe 1, un échantillon de matériau non polymérisé de 7 mm de diamètre et de 1,2 mm d'épaisseur (mis en forme à l'aide d'un moule en PTFE) est positionné sur le cylindre de PMMA inférieur. La traverse supérieure de la machine de traction est abaissée jusqu'à ce que le cylindre supérieur de PMMA vienne au contact du matériau et réduise l'épaisseur de l'échantillon à 1,16 mm. Les excédents de matériau ayant fusés lors de l'écrasement sont délicatement supprimés à l'aide d'une lame de bistouri puis le matériau est photopolymérisé durant 20 secondes. Les forces engendrées par la contrainte de polymérisation sont enregistrées par la cellule de force et communiquées à un ordinateur équipé du logiciel Testwork 4® de chez MTS® pour Windows®. La précision de la mesure de force est de classe 0,5 conforme aux normes ISO 7500/1 ($\pm 0,5$ % de la valeur lue). S'agissant des échantillons du groupe 2, une fois le matériau placé sur le cylindre inférieur, une adjonction d'air est effectuée en 9 points d'injections différents (figure 11).

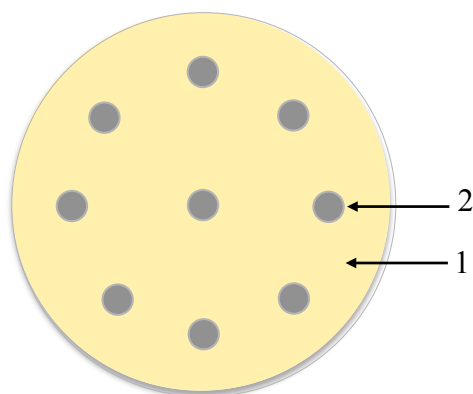


Figure 11 : représentation schématique des 9 points d'injection d'air (2) pour les échantillons (1) du groupe 2.

3.5.1.2 Incidence de la porosité sur l'absorption et la solubilité des résines composites

3.5.1.2.1 Mesure de la capacité d'absorption d'eau et de la solubilité par différentiel de gravimétrie

- **Préparation des échantillons**

Dix disques de chacun des matériaux, P60, GRA et XTE, mesurant 15 mm ($\pm 0,2$ mm) de diamètre et 1 mm ($\pm 0,1$ mm) d'épaisseur sont réalisés : cinq échantillons sans adjonction de porosités (groupe 1) et cinq avec adjonction de porosités (groupe 2) soit un total de 30 échantillons.

Lors de la réalisation des échantillons du groupe 1, le moule est rempli de façon légèrement excédentaire, une plaque de PMMA de 1 mm d'épaisseur est positionnée sur le moule au contact du matériau, afin d'une part, d'éliminer la couche d'inhibition de polymérisation liée à l'oxygène et d'autre part, de permettre le positionnement d'une plaque métallique surmontant l'ensemble. Une seconde plaque métallique est placée sous la face inférieure du moule puis le nouvel ensemble est serré à l'aide d'un serre-joint permettant de faire fuser les excédents (figure 12).

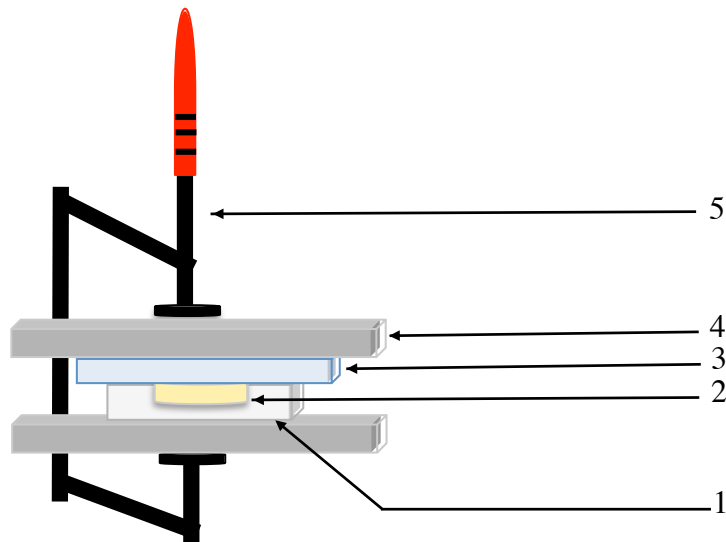


Figure 12 : représentation schématique du matériel utilisé pour la réalisation des disques de matériau (2) à l'aide du moule en PTFE (1) surmonté d'une plaque en polyméthacrylate (3) et serti entre deux plaques métalliques (4), le tout serré à l'aide d'un serre-joint (5) permettant de faire fondre l'excédent de matériau.

Les plaques métalliques sont ensuite retirées, puis une première photopolymérisation de 40 secondes est effectuée, au centre du disque, à travers la plaque de PMMA maintenue sous pression digitale. La plaque de PMMA est alors retirée, une polymérisation de 160 secondes en 8 points distincts (soit 8 x 20 secondes) est effectuée (figure 13). Le disque de matériau est démoulé, la face non exposée à l'irradiation lumineuse l'est à son tour selon le même protocole. Les excédents de matériau sont ensuite supprimés délicatement à l'aide d'une lame n°15 puis les bords du disque sont légèrement polis à la main avec un papier abrasif d'une granulométrie de 15 μm (P1200 ISO 6344). Le diamètre des échantillons est contrôlé à l'aide d'un pied à coulisse électronique (Digimatic®, Mitutoyo Corporation, Kawasaki, Japon) afin de s'assurer qu'aucun disque ne mesure moins de 14,8 mm de diamètre. Pour le groupe 2, une injection d'air en 9 points distincts est réalisée avant recouvrement du matériau par la plaque de PMMA (figure 11).

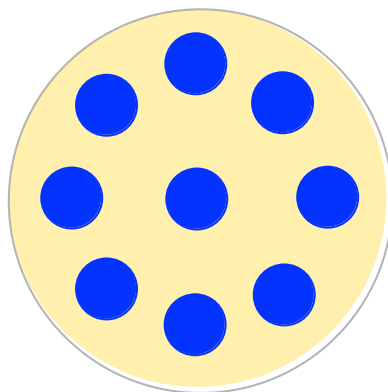


Figure 13 : représentation schématique des 9 zones de polymérisation par face (cercles bleus).

- **Méthode expérimentale**

Une fois terminés, les disques sont pesés puis placés dans un dessiccateur accompagné de gel de silice (Silicagel®, Prolabo, Rhône Poulenc, France), le tout étant stocké dans une étuve à 37 °C (Firlabo®, Meyzieu, France). Tous les 7 jours, les disques sont pesés à l'aide d'une balance précise au 10^e de milligramme (Mettler-Toledo, Columbus, OH, EU). Pour cela ils sont préalablement sortis de l'étuve et placés dans un second dessiccateur avec des grains de silice à 23 ± 1 °C deux heures avant la pesée. Cette procédure est menée tous les 7 jours jusqu'à ce que la masse demeure constante d'une semaine sur l'autre à ± 1 µg près.

Au 35^e jour de dessiccation, la masse demeurant constante est notée M1. Les disques sont alors mesurés avec le pied à coulisse électronique ; le diamètre pris en compte étant la moyenne de deux diamètres mesurés en deux directions différentes et l'épaisseur considérée étant la moyenne de 5 mesures en cinq points différents (figure 14).

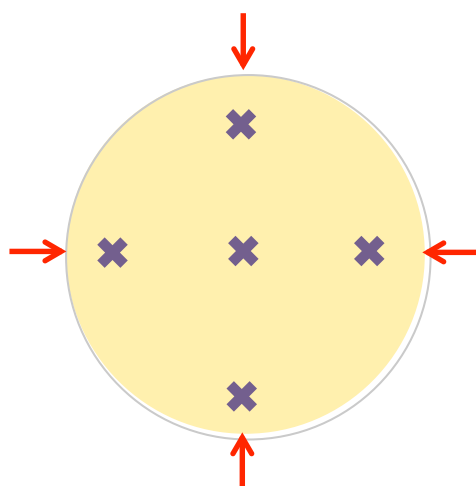


Figure 14 : représentation schématique des 2 mesures du diamètre du disque (flèches rouges) et des 5 localisations des mesures d'épaisseur (croix violettes).

Le volume V en mm^3 de chaque disque est alors déterminé mathématiquement à l'aide de la formule $V = \pi \times r^2 \times h$. Les disques sont ensuite placés dans de l'eau distillée durant 168 heures à 37°C avant d'être à nouveau pesés afin de déterminer la masse M_2 .

Un nouveau cycle de dessiccation est ensuite réalisé selon le même protocole que précédemment décrit. Au bout des 35 jours, la masse constante M_3 est relevée.

L'absorption d'eau est calculée pour chacun des disques en $\mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$ avec la formule :

$$abs = \frac{M_2 - M_3}{V} \quad (4.17)$$

La solubilité de chaque disque est calculée en $\mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$ avec la formule :

$$sol = \frac{M_1 - M_3}{V} \quad (4.18)$$

3.5.1.2.2 Étude complémentaire par diffusion de colorant de l'impact de la porosité sur l'absorption des résines composites

Il s'agit d'une technique d'analyse optique reposant sur la capacité des porosités à absorber et diffuser les fluides (*free volumetric theory*). L'utilisation de colorant comme du bleu de méthylène permet une mise en évidence préférentielle des porosités liée à une concentration des colorants au sein des défauts. Pour cette étude, 10 disques de matériaux sont réalisés selon le même protocole que précédemment décrit. Chaque échantillon est immergé dans une solution contenant 15 ml d'eau bi-distillée et 2 gouttes de bleu de méthylène à 2 %, le tout étant stocké dans une étuve à 37°C (Firlabo®, Meyzieu, France). À 48 heures, puis tous les 7 jours, sur une période d'1 mois, les échantillons sont rincés à l'eau bi-distillée, essuyés, puis positionnés dans un dispositif permettant la prise de photographies reproductibles, avec un éclairage en transmission (figure 15). Le mélange eau bi-distillée/bleu de méthylène est renouvelé chaque semaine après réalisation des photographies puis l'ensemble est repositionné au sein de l'étuve.



Figure 15 : dispositif utilisé pour la réalisation des photographies.

3.5.2. Évaluation de l'impact de la porosité sur le comportement mécanique des matériaux

3.5.2.1 Résistance à la traction : essais mécaniques à pilotage vidéométrique

- **Préparation des échantillons**

Six échantillons de chacun des matériaux, P60, GRA et XTE, présentant une géométrie spécifique avec un défaut central (volume élémentaire représentatif) permettant de localiser et de quantifier la déformation (Addiego *et coll.*, 2006) sont réalisés. Trois échantillons sans adjonction de porosités (groupe 1) et trois avec adjonction de porosités (groupe 2) soit un total de 18 échantillons. Les échantillons mesurent 35 mm ($\pm 0,2$ mm) de longueur sur 1 mm ($\pm 0,1$ mm) d'épaisseur et 5 mm ($\pm 0,1$ mm) de largeur dans la zone de déformation (figure 16).

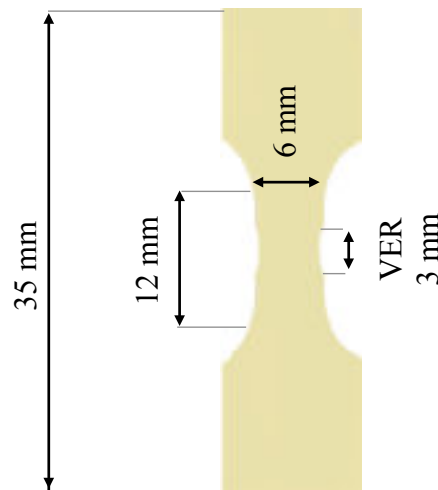


Figure 16 : représentation schématique d'un échantillon de VidéoTractionTM.

La zone correspondant au volume élémentaire représentatif (VER) mesure 3 mm de longueur et 0,5 mm de profondeur dans sa partie centrale (figure 16). Pour les échantillons du groupe 1, le moule est rempli de façon légèrement excédentaire, une plaque de PMMA de 1 mm d'épaisseur est positionnée sur le moule au contact du matériau afin d'éliminer la couche d'inhibition de polymérisation liée à l'oxygène et l'ensemble est maintenu entre deux serre-joints afin de faire fuser les excédents de matériau (figure 17).

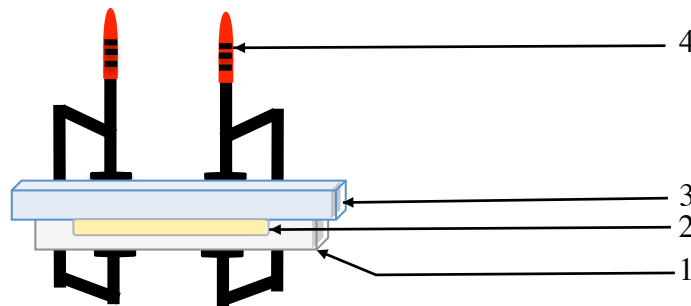


Figure 17 : représentation schématique du matériel utilisé pour la réalisation des échantillons de matériau (2) à l'aide du moule en PTFE (1) surmonté d'une plaque de PMMA (3) le tout serré entre deux serre-joints (4) permettant de faire fuser l'excédent de matériau.

Trois séries de 20 secondes de photopolymérisation sont effectuées : la première au centre de l'échantillon puis les deux autres à chaque extrémité. La plaque de PMMA est ensuite retirée puis une polymérisation de 160 secondes en 8 points différents est effectuée. L'échantillon de matériau est alors démoulé, la face non exposée à l'irradiation lumineuse l'est à son tour selon le même protocole.

Pour le groupe 2, une injection d'air en 11 points distincts est réalisée avant recouvrement du matériau par la plaque de PMMA (figure 18). Après réalisation des échantillons, les excédents de matériaux sont supprimés délicatement à l'aide d'une

lame n°15 puis sont légèrement polis à la main à l'aide de papier abrasif d'une granulométrie de 15 μm (P1200 ISO 6344) afin d'obtenir un état de surface exempt d'irrégularité potentiellement à l'origine de zones de faiblesses mécaniques. Les échantillons sont ensuite conservés à 37 °C en hygrophore, à 100 % d'humidité, jusqu'à acquisition tomographique où ils sont collés sur leur axe de présentation (figure 19). Les résultats sont ensuite statistiquement analysés.

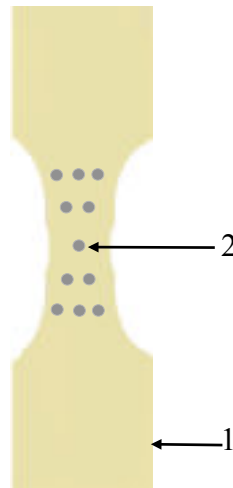


Figure 18 : représentation schématique des 11 points d'injection d'air (2) pour les échantillons (1) du groupe 2.

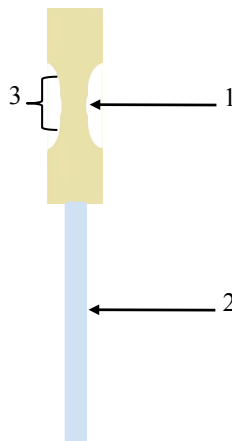


Figure 19 : représentation schématique du montage de l'échantillon (1) sur l'axe de présentation en PMMA (2) pour l'acquisition tomographique de la zone d'intérêt (3).

• Méthode expérimentale

L'étude du comportement des échantillons soumis à une contrainte de traction est réalisée à l'aide du dispositif d'essai mécanique VidéoTractionTM (G'sell et Hiver, 2002). L'analyse vidéo de la déformation des échantillons se fait par le suivi des déplacements des barycentres de 7 points d'encre noire notés a, b, c, d, e, f, g imprimés sur l'échantillon au niveau du VER.

Les 7 points sont réalisés sous loupe binoculaire selon un schéma bien défini (figure 20).

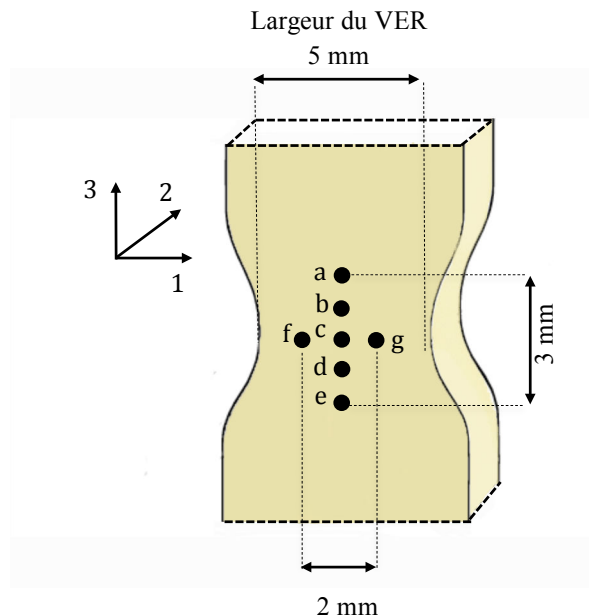


Figure 20 : représentation schématique du positionnement des 7 points au sein de la zone de calcul du VER.

Les essais mécaniques sont réalisés sur une machine de traction universelle hydraulique MTS 810 (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN, USA). L'échantillon est maintenu à chacune de ses extrémités par deux mors auto-serrants (figure 21). La vitesse de déformation est constante (10^{-5} s^{-1}). Une caméra CCD de résolution 800 x 600 pixels suit le déplacement en temps réel des points. Le signal de la camera est traité à une cadence de 50 images par seconde par un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition d'images (Genesis, Matrox, Canada) et d'une carte de conversion analogique-digitale (NI Corporation, Austin, TX, USA). Le traitement des données est ensuite réalisé à l'aide du logiciel VidéoTractionTM (École des Mines, Nancy, France).

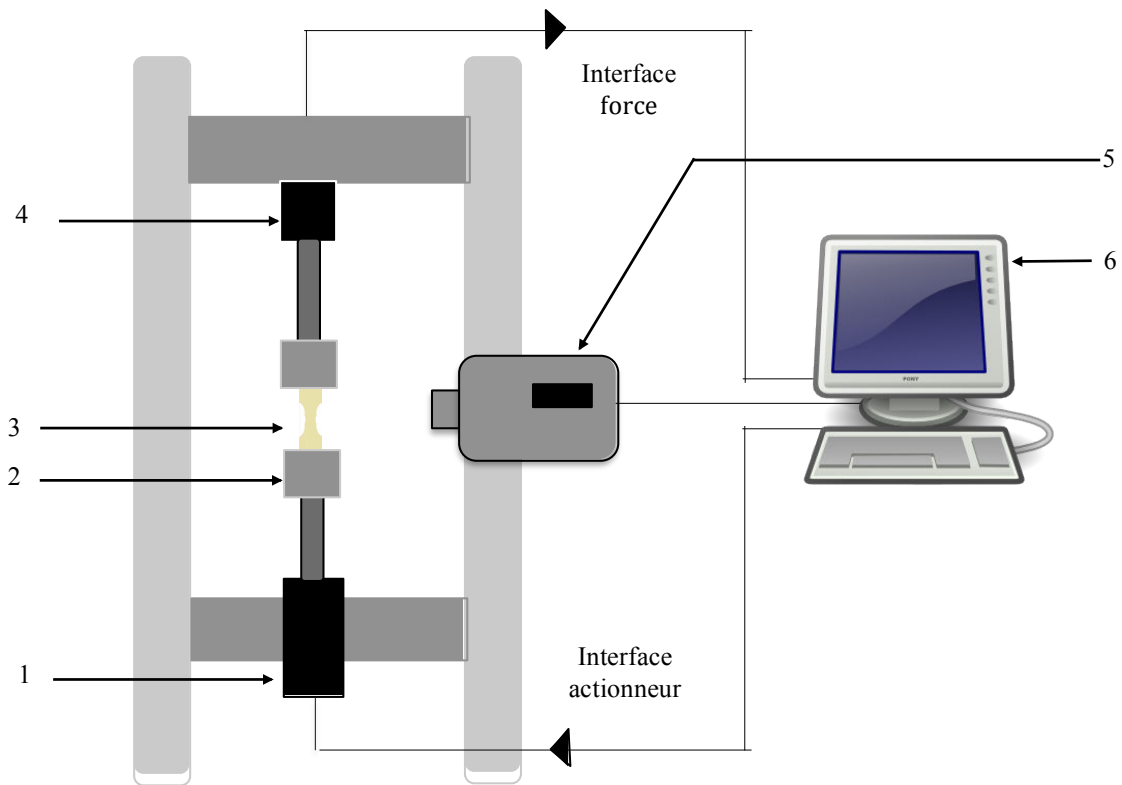


Figure 21 : représentation schématique de l'installation utilisée pour les essais mécaniques de VidéoTraction™ : 1. vérin hydraulique ; 2. mors auto-serrant ; 3. échantillon ; 4. cellule de force (enregistrement des forces de traction) ; 5. caméra CCD ; 6. traitement informatique VidéoTraction™.

Lors d'un essai de traction, le logiciel VidéoTraction™ analyse et enregistre, à intervalle de temps défini, la force axiale ainsi que les différentes positions des barycentres des 7 points. Les variations des distances entre chaque point sont ainsi analysées selon les deux directions 1 et 3 (figure 22), permettant ainsi de déterminer les déformations du matériau.

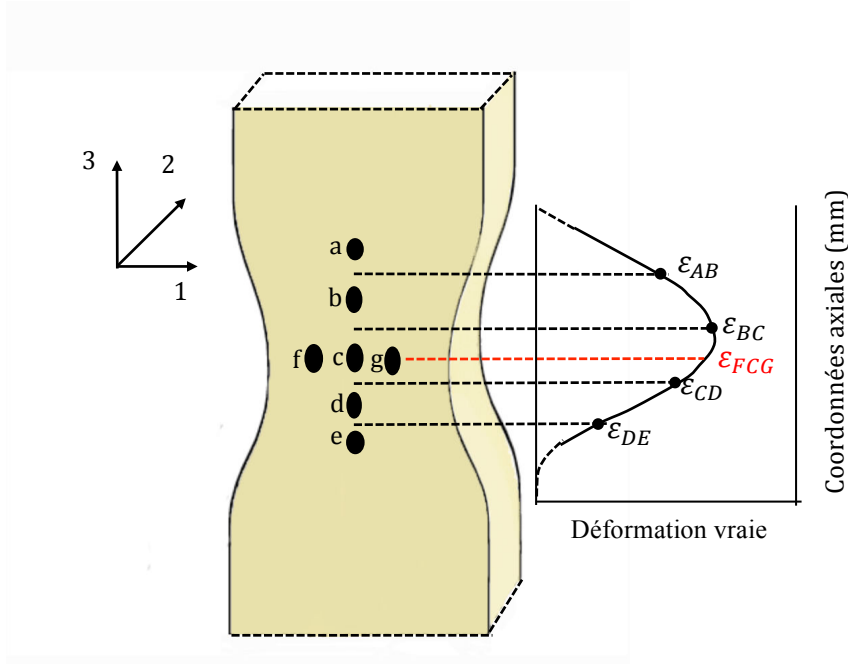


Figure 22 : représentation schématique d'un échantillon après déformation et tracé de la courbe d'interpolation polynomiale.

Les déformations longitudinales partielles entre chaque point sont alors mesurées à partir des formules suivantes :

$$\epsilon_{AB} = \ln\left(\frac{AB}{A_0B_0}\right) ; \epsilon_{BC} = \ln\left(\frac{BC}{B_0C_0}\right) ; \epsilon_{CD} = \ln\left(\frac{CD}{C_0D_0}\right) ; \epsilon_{DE} = \ln\left(\frac{DE}{D_0E_0}\right) \quad (4.19)$$

En considérant l'hypothèse d'une isotropie transverse selon les axes 1 et 2, on peut écrire :

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \left(\ln\left(\frac{FC}{F_0C_0}\right) + \ln\left(\frac{CG}{C_0G_0}\right) \right) / 2 \quad (4.20)$$

La déformation longitudinale au niveau de la zone FCG est obtenue par interpolation polynomiale à l'aide de la formule suivante (figure 22) :

$$\epsilon_{33} = \left[\text{interpolation de } \epsilon_{33}^{AB}, \epsilon_{33}^{BC}, \epsilon_{33}^{CD}, \epsilon_{33}^{DE} \right]_{(FCG)} \quad (4.21)$$

La déformation volumique des VER au cours de l'essai peut être déterminée comme la somme des différentes déformations selon les 3 axes principaux.

On pourra donc écrire :

$$\epsilon_v = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} \quad (4.22)$$

avec ϵ_{11} et ϵ_{22} correspondant aux déformations transverses selon l'axe des points f, c, g et ϵ_{33} correspondant à la déformation axiale selon l'axe des points a, b, c, d, e.

De même, toujours sous cette hypothèse, la contrainte axiale (contrainte de Cauchy) est obtenue tout en tenant compte de la réduction de la section du VER selon l'axe des points f, c, g (axe 1) par la relation suivante :

$$\sigma_{33} = \frac{F}{S_0 \times e^{11} \times e^{22}} = \frac{F}{S_0} \exp(-2\varepsilon_{11}) \quad (4.23)$$

avec **F** (Newton) correspondant à la force de traction et **S₀** (mm²) correspondant à la section initiale de l'échantillon au niveau du défaut.

À partir de la courbe contrainte-déformation établie, on détermine le module de Young noté **E** comme étant la pente de la tangente à la courbe contrainte/déformation au point d'origine.

Les énergies (J.m⁻³) emmagasinées par les différents matériaux avant rupture, sont déterminées par les aires présentes sous les courbes contrainte/déformation. Ces valeurs dépendent de la capacité d'absorption d'énergie élastique par unité de volume pour chacun des matériaux (Callister, 2000). Expérimentalement, cette résilience est déterminée comme étant la somme des énergies calculées entre deux points successifs, compris entre 0 et la déformation maximale, à l'aide de la formule suivante :

$$W = \sum_1^n \left[\frac{(\sigma_i - \sigma_{i-1})(\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1})}{2} + \sigma_{i-1} (\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1}) \right] \quad (4.24)$$

Après rupture, les différentes parties des échantillons fracturés maintenues dans les mors de la machine de traction sont solidarisées en l'état à l'aide d'un ruban adhésif. Les échantillons sont ensuite récupérés pour une nouvelle acquisition tomographique afin de visualiser la zone de rupture.

Les résultats sont ensuite statistiquement analysés.

3.5.2.2 Résistance à la compression

- **Préparation des échantillons**

Dix échantillons cylindriques de chacun des matériaux, P60, GRA et XTE, mesurant 6 mm (± 0,1 mm) de hauteur et 4 mm (± 0,1 mm) de diamètre (figure 23) sont réalisés. Cinq échantillons sans adjonction de porosités (groupe 1) et cinq avec adjonction de porosités (groupe 2) soit un total de 30 échantillons.

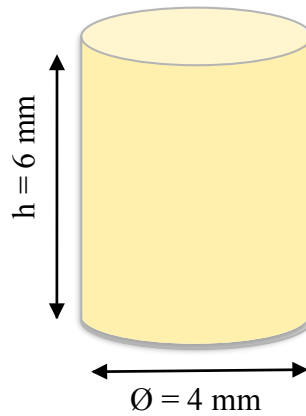


Figure 23 : représentation schématique d'un échantillon de compression.

Pour les échantillons du groupe 1, deux premiers apports de matériau de 2 mm de hauteur successivement photopolymérisés 20 secondes après leur mise en place, sont réalisés. Un troisième et dernier apport est ensuite effectué de façon légèrement excédentaire, une plaque de polyméthacrylate de méthyle de 1 mm d'épaisseur est positionnée sur le moule au contact du matériau, afin d'une part, d'éliminer les excès et la couche d'inhibition de polymérisation liée à l'oxygène et d'autre part, de permettre le positionnement d'une plaque métallique surmontant l'ensemble. Une seconde plaque métallique est placée sous la face inférieure du moule puis le nouvel ensemble est serré à l'aide d'un serre-joint permettant de faire fuser les excédents. Les plaques métalliques sont ensuite retirées, puis le dernier apport est photopolymérisé durant 20 secondes à travers la plaque de PMMA maintenue sous pression digitale. La plaque de PMMA est ensuite retirée, l'échantillon est démoulé puis une nouvelle polymérisation de 40 secondes à chaque extrémité est effectuée soit un total de 140 secondes de photopolymérisation par échantillon. Les excédents de matériaux sont ensuite supprimés délicatement à l'aide d'une lame n°15 puis les bords de l'échantillon sont légèrement polis à la main avec un papier abrasif d'une granulométrie de $15\mu\text{m}$ (P1200 ISO 6344) afin d'obtenir un état de surface exempt d'irrégularité potentiellement à l'origine de zones de faiblesses mécaniques. Les extrémités de l'échantillon sont polis à l'aide d'un porte échantillon orthogonal adapté (figure 24) et d'une machine de polissage (MetaServ®2000, Buehler, Lake bluff, IL, USA) afin de s'assurer de leur parfait parallélisme.

Pour le groupe 2, après chaque apport, une injection d'air en 5 points distincts est réalisée (figure 25), soit un total de 15 points d'injection.

Les échantillons sont ensuite conservés à 37°C en hygrophore, à 100 % d'humidité, jusqu'à acquisition tomographique où ils sont collés sur leur axe de présentation en PMMA. Les résultats sont ensuite statistiquement analysés.

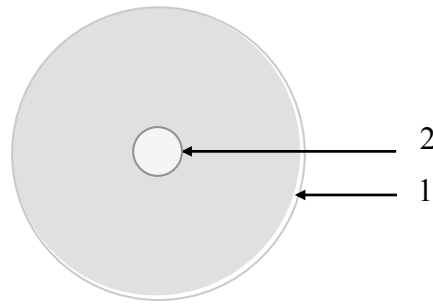


Figure 24 : représentation schématique du porte échantillon (1) présentant une zone d'insertion orthogonale du diamètre des échantillons (2).

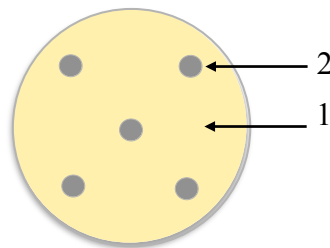


Figure 25 : représentation schématique des 5 points d'injection d'air (2) pour les échantillons (1) du groupe 2.

- **Méthode expérimentale**

L'étude du comportement des matériaux en compression est réalisé à l'aide d'une machine d'essais mécaniques MTS® 4/ML (n° série 29690210 ; Eden Prairie, MN, USA) équipée d'un dispositif de compression et d'une cellule de force 100 N. Les échantillons sont mesurés avec un pied à coulisse électronique (Digimatic®, Mitutoyo Corporation, Kawasaki, Japon) ; le diamètre retenu de l'échantillon étant la moyenne de six diamètres obtenus en trois points et selon deux axes perpendiculaires : au centre et aux deux extrémités de l'échantillon (figure 26).

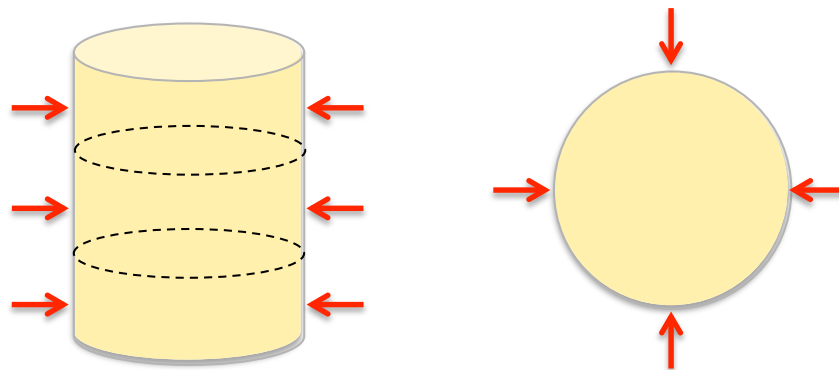


Figure 26 : représentation schématique des 6 mesures du diamètre du cylindre.

L'échantillon est placé au centre de la plate-forme inférieure puis monté mécaniquement en contact passif avec la plate-forme supérieure avant essai mécanique ; les deux plates-formes étant parfaitement parallèles (figure 27).

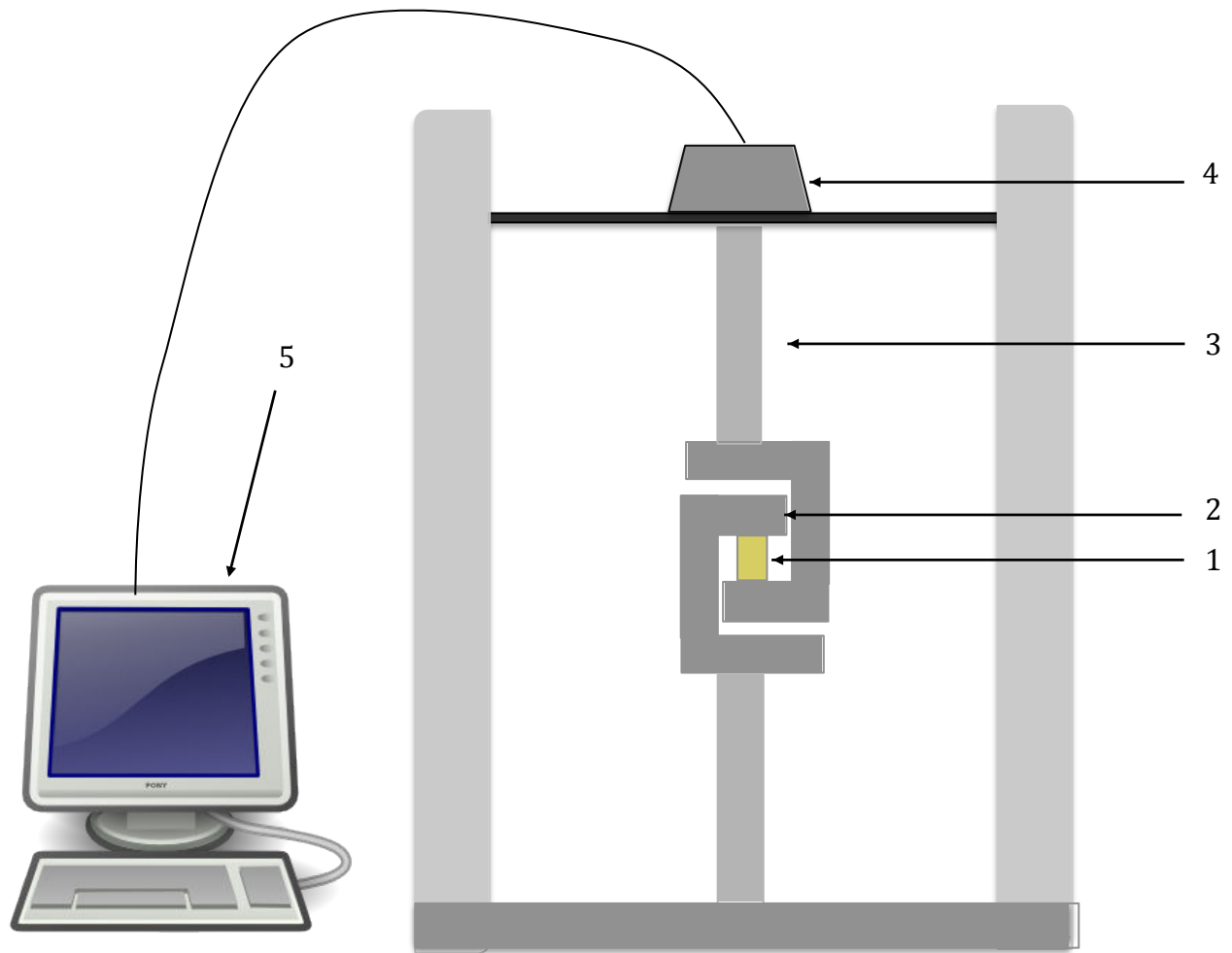


Figure 27 : représentation schématique de l'installation utilisée pour mesurer la résistance à la compression : 1. échantillon de matériau ; 2. plate-forme ; 3. bras de maintien et de positionnement ; 4. cellule de force ; 5. traitement informatique.

Les essais sont réalisés avec une vitesse de traverse de $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$. La force de compression (Newton) et le déplacement (mm) sont enregistrés et communiqués à un ordinateur équipé du logiciel Testwork 4® de chez MTS® pour Windows®.

La contrainte en compression (MPa) est obtenue avec la formule suivante :

$$\sigma_c = \frac{4F}{\pi d^2} \quad (4.25)$$

avec F (Newton) correspondant à la force appliquée et d (mm) au diamètre moyen de l'échantillon.

La déformation en compression (mm) est obtenue avec la formule suivante :

$$\varepsilon_c = -\frac{l-l_0}{l_0} \quad (4.26)$$

avec l_0 (mm) correspondant à la hauteur initiale du cylindre et l à la hauteur résiduelle sous la contrainte. Les mesures de l sont obtenues par le déplacement de la traverse. La déformation obtenue est une déformation apparente (ne tenant pas compte de l'élasticité de la machine). Les essais sont réalisés à titre comparatif et non en vue de la détermination du comportement vrai en compression du matériau. σ_{cr} et ε_{cr} sont obtenus en utilisant les valeurs relevées à la rupture des échantillons.

Le module d'Young (MPa) est déterminé sur la courbe contrainte/déformation pour chaque matériau avec et sans adjonction de porosités avec la formule suivante :

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (4.27)$$

Avec ε_2 et σ_2 correspondant respectivement à la déformation et à la contrainte du point le plus élevé de la partie rectiligne de la courbe contrainte/déformation et ε_1 et σ_1 correspondant aux coordonnées du point le plus faible de la partie rectiligne.

Les énergies (J.m^{-3}) emmagasinées par les différents matériaux avant rupture sont déterminées comme précédemment décrit, par les aires présentes sous les courbes contrainte/déformation.

Les résultats sont ensuite statistiquement analysés.

3.5.2.3 Résistance à la flexion

- Préparation des échantillons

Douze échantillons de chacun des matériaux, P60, GRA et XTE, mesurant 25 mm ($\pm 0,1$ mm) de longueur, 2 mm ($\pm 0,1$ mm) de largeur et 2 mm ($\pm 0,1$ mm) de hauteur sont réalisés en accord avec la norme ISO 4049/2009 (figure 28).

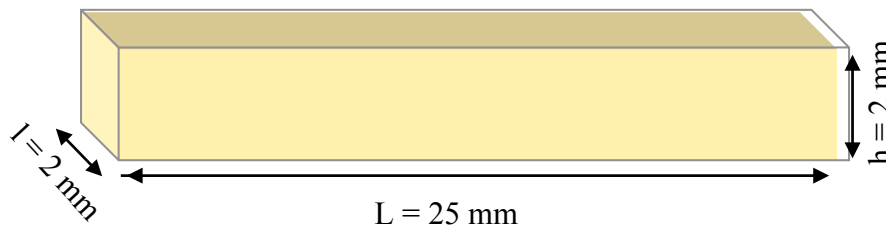


Figure 28 : représentation schématique d'un échantillon de flexion.

Six échantillons sans adjonction de porosités (groupe 1) et six avec adjonction de porosités (groupe 2) soit un total de 36 échantillons sont réalisés. Lors de la réalisation des échantillons du groupe 1, le moule est rempli de façon légèrement excédentaire, une plaque de PMMA de 1 mm d'épaisseur est positionnée sur le moule au contact du matériau, afin d'une part, d'éliminer la couche d'inhibition de polymérisation liée à l'oxygène et d'autre part, de permettre le positionnement d'une plaque métallique surmontant l'ensemble. Une seconde plaque métallique est placée sous la face inférieure du moule puis le nouvel ensemble est serré à l'aide d'un serre-joint permettant de faire fuser les excédents. Les plaques métalliques sont ensuite retirées, puis une photopolymérisation de 3 x 20 secondes (au centre et à chaque extrémité de l'échantillon) est effectuée, à travers la plaque de PMMA maintenue sous pression digitale. La plaque de PMMA est alors retirée, l'échantillon de matériau est démoulé, la face non exposée à l'irradiation lumineuse l'est à son tour selon le même protocole. Les excédents de matériau sont ensuite supprimés délicatement à l'aide d'une lame n°15 puis les bords de l'échantillon sont légèrement polis à la main avec un papier abrasif d'une granulométrie de 15 μ m (P1200 ISO 6344) afin d'obtenir un état de surface exempt d'irrégularité potentiellement à l'origine de zones de faiblesses mécaniques. Les dimensions des échantillons sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse électronique (Digimatic®, Mitutoyo Corporation, Kawasaki, Japon), la hauteur et la largeur estimées étant la moyenne de trois mesures en trois points distincts ; au centre et aux deux extrémités de l'échantillons (figure 29).

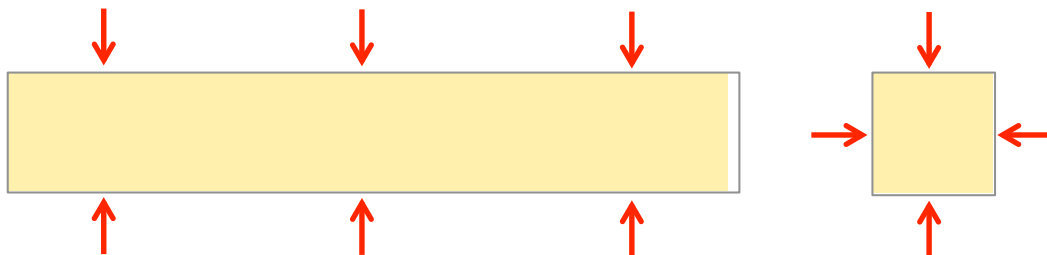


Figure 29 : représentation schématique des 3 mesures de hauteur et des 3 mesures de largeur.

Pour le groupe 2, une injection d'air en 8 points distincts est réalisée avant recouvrement du matériau par la plaque de PMMA (figure 30).



Figure 30 : représentation schématique des 8 points d'injection d'air (2) pour les échantillons (1) du groupe 2.

- **Méthode expérimentale**

L'étude de la résistance en flexion trois points des échantillons est réalisée sur une machine d'essai mécanique UltraTesterTM (Ultradent, South Jordan, UT, USA), (figure 31), avec une vitesse de traverse de 1 mm.min⁻¹.

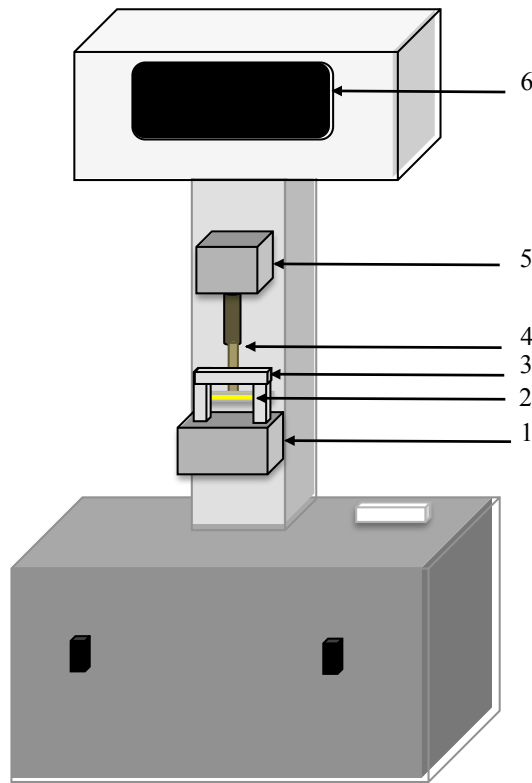


Figure 31 : représentation schématique de l'installation utilisée pour mesurer la résistance à la flexion : 1. plate-forme mobile ; 2. échantillon ; 3. support ; 4. axe de compression ; 5. cellule de force ; 6. moniteur.

L'échantillon est placé sur un support deux points présentant un entraxe de 20 mm puis l'ensemble est positionné sur la plate-forme de la machine. L'axe de chargement (3^e point) est positionné au centre du support, en contact passif et perpendiculairement à l'échantillon avant de débiter l'essai mécanique de flexion (figure 32).

La surface de contact entre l'échantillon (2 mm de largeur) est l'axe de compression (2 mm de largeur) (figure 33) est de 4 mm² (2 mm x 2 mm).

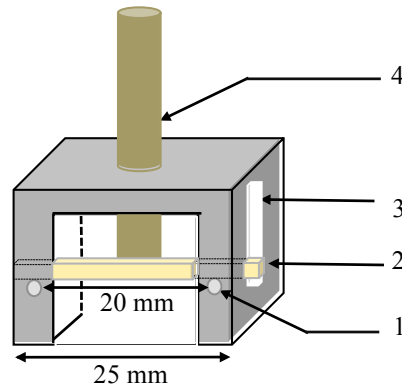


Figure 32 : représentation schématique du support pour les essais mécanique en flexion 3 points : 1. axe de maintien de l'échantillon dans le support ; 2. échantillon ; 3. fente latérale d'insertion de l'échantillon ; 4. axe de compression.

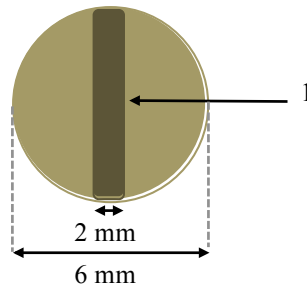


Figure 33 : représentation schématique de l'extrémité de l'axe de compression : 1. zone de contact avec l'échantillon mesurant également 2 mm de largeur.

Les valeurs de la charge à la rupture (kg) sont enregistrées et communiquées au moniteur. La force (Newton) est obtenu en utilisant la formule suivant :

$$F = mg \quad (4.28)$$

avec **m** correspondant à la charge en kg et **g** (9,81 m.s⁻²) à l'accélération de la pesanteur.

La contrainte en flexion (MPa) est obtenue avec la formule suivante :

$$\sigma_f = \frac{3Fd}{2lh^2} \quad (4.29)$$

avec **F** (newton) correspondant à la force appliquée, **d** à la distance entre les deux points supports, **l** et **h** (mm) respectivement à la largeur et la hauteur de l'échantillon.

σ_{fr} est obtenu en utilisant les valeurs relevées à la rupture des échantillons.

Après rupture, les échantillons sont récupérés et le faciès de rupture est analysé en microscopie électronique à balayage (Quanta FEG 650).

4. Résultats

4. Résultats

4.1. Caractérisation des résines composites avant manipulation

4.1.1. Viscosité des matériaux

Les résultats de la viscosité des trois matériaux, P60, GRA et XTE, sont regroupés dans le tableau 6. Le matériau P60 présente une viscosité 3,5 fois supérieure au matériau GRA lui-même présentant une viscosité 2 fois supérieure à XTE. À titre de comparaison, P60 a une viscosité proche d'un polyéthylène à l'état fondu à 200 °C ; XTE pour sa part à une viscosité d'environ 10^6 fois supérieure à l'eau.

Tableau 6 : viscosité des trois matériaux P60, GRA et XTE.

Matériau	Viscosité (Pa.s)
P60	14 450
GRA	4 200
XTE	1930

4.1.2. Masse de matériau

Les masses de matériau déterminées pour les trois matériaux, P60, GRA et XTE, sont récapitulées dans le tableau 7. Pour les trois matériaux, on note que les fabricants respectent les masses de résine annoncées.

Tableau 7 : masses moyennes ($\pm$ écart-type) de matériau (gramme) déterminées pour 6 seringues de chacun des matériaux P60, GRA et XTE.

matériau	Masse moyenne seringue pleine (g) (écart-type)	Masse moyenne seringue vide (g) (écart-type)	Masse moyenne de matériau (g) (écart-type)
P60	14,44 (0,08)	10,35 (0,008)	4,09 (0,09)
GRA	11,8 (0,1)	7,5 (0,02)	4,3 (0,09)
XTE	5,27 (0,05)	3,09 (0,02)	2,18 (0,04)

4.2. Impact de la manipulation clinique des matériaux

4.2.1. Incidence de la manipulation clinique des matériaux sur le pourcentage et le volume moyen des porosités

Dans ce paragraphe nous présentons et comparons les résultats (pourcentages et volumes) des porosités des seringues (déterminés selon le protocole présenté au paragraphe 3.2.2) et des échantillons fabriqués à partir de ces mêmes seringues selon le protocole décrit en 3.4.1 (échantillons de 8 mm de diamètre).

Les résultats déterminés pour les trois matériaux, P60, GRA et XTE, sont récapitulés au sein des tableaux 8 à 12 et des figures 34 à 52. Pour chaque observation, les coupes tomographiques présentées sont les plus représentatives du volume de chaque échantillon.

- **Matériau P60**
 - **Comparaison des résultats déterminés avec VG Studio Max et ImageJ**

Les valeurs déterminées avec VG Studio Max et ImageJ sont du même ordre de grandeur (tableau 8). Concernant les pourcentages de porosité, selon le mode d'analyse d'images, on constate une différence de l'ordre de 5 % pour les seringues. La même différence est relevée pour les échantillons. S'agissant des volumes moyens des porosités, on constate, toujours selon le mode d'analyse d'images, une différence de l'ordre de 4 % pour les seringues et de 2,5 % pour les échantillons.

La cohérence retrouvée entre les résultats obtenus avec les deux techniques d'analyse valide ainsi l'utilisation de VG Studio Max pour notre étude.

Tableau 8 : tableau comparatif des pourcentages de porosité et des volumes moyens des porosités retrouvés pour les 3 seringues de P60 et les 3 échantillons issus de ces mêmes seringues en fonction du logiciel d'analyse d'images utilisé (VG Studio Max/ImageJ).

Matériau P60	Pourcentage de porosité (%)		Volume moyen des porosités (mm ³)	
	VG Studio Max	ImageJ	VG Studio Max	ImageJ
Seringue 1	0,18	0,19	$1,30.10^{-2}$	$1,38.10^{-2}$
Échantillon 1	0,28	0,30	$3,16.10^{-5}$	$3,23.10^{-5}$
Seringue 2	0,16	0,17	$0,79.10^{-2}$	$0,76.10^{-2}$
Échantillon 2	0,18	0,19	$2,60.10^{-5}$	$2,54.10^{-5}$
Seringue 3	0,46	0,47	$7,39.10^{-2}$	$7,21.10^{-2}$
Échantillon 3	0,30	0,31	$3,21.10^{-5}$	$3,29.10^{-5}$

○ Pourcentages de porosité déterminés avec VG Studio Max

La seringue 3 (0,46 %) présente un pourcentage de porosité plus important que la seringue 1 (0,18 %), elle-même présentant un taux de porosité supérieur à la seringue 2 (0,16 %). L'échantillon 3 (0,30 %) présente un pourcentage de porosité plus important que l'échantillon 1 (0,28 %), lui-même présentant un taux de porosité supérieur à l'échantillon 2 (0,18 %).

On remarque également que l'échantillon 1 possède un taux de porosité supérieur à la seringue 1. L'échantillon et la seringue 2 ont des taux de porosité proches, alors que l'échantillon 3 présente un pourcentage de porosité inférieur à celui de la seringue 3.

○ Volumes moyens des porosités déterminés avec VG Studio Max

La seringue 3 ($7,39.10^{-2} \text{ mm}^3$) présente un volume moyen de porosités plus important que la seringue 1 ($1,30.10^{-2} \text{ mm}^3$), elle-même présentant un volume moyen de porosités supérieur à la seringue 2 ($0,79.10^{-2} \text{ mm}^3$). L'échantillon 3 ($3,21.10^{-5} \text{ mm}^3$), présente un volume moyen de porosités plus important que l'échantillon 1 ($3,16.10^{-5} \text{ mm}^3$), lui-même présentant un volume moyen de porosités supérieur à l'échantillon 2 ($2,60.10^{-5} \text{ mm}^3$).

On remarque également que les échantillons 1, 2 et 3 présentent des volumes moyens de porosités moins importants que leurs seringues respectives.

Les figures 34 à 36 montrent la présence de porosités au sein du matériau P60 conditionné sous forme de seringue. Les porosités sont peu nombreuses et apparaissent comme étirées contre les parois de la seringue (flèches blanches). On retrouve parfois des porosités plus volumineuses (figures 36).

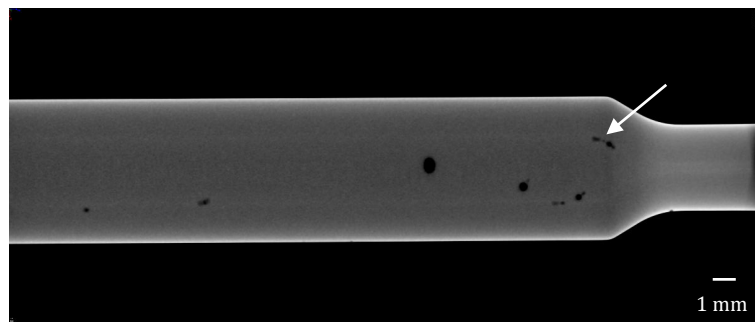


Figure 34 : coupe tomographique de la seringue P60 - 1 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,18 %).

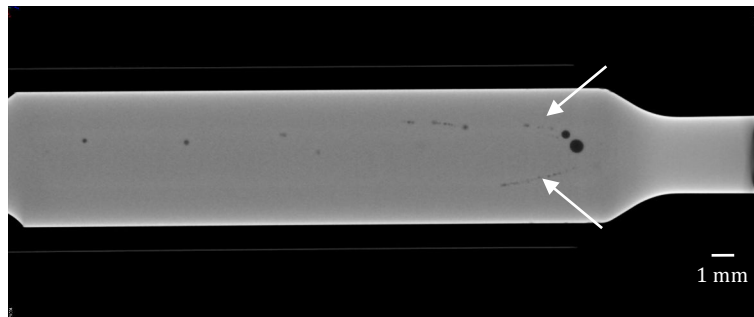


Figure 35 : coupe tomographique de la seringue P60 - 2 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,16 %).

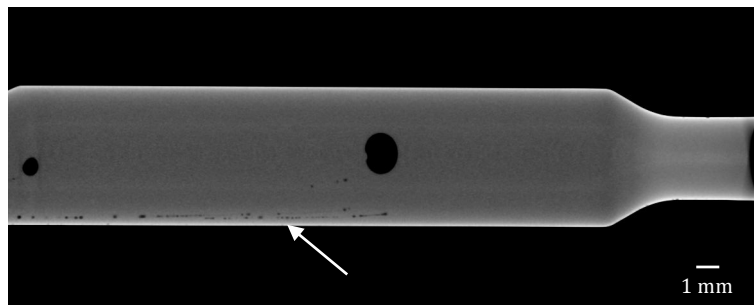


Figure 36 : coupe tomographique de la seringue P60 - 3 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,46 %).

Les figures 37 à 39 montrent la présence de porosités au sein des échantillons du matériau P60 après manipulation et photopolymérisation. Les porosités sont essentiellement retrouvées à l'interface entre les différents apports (flèches bleues).

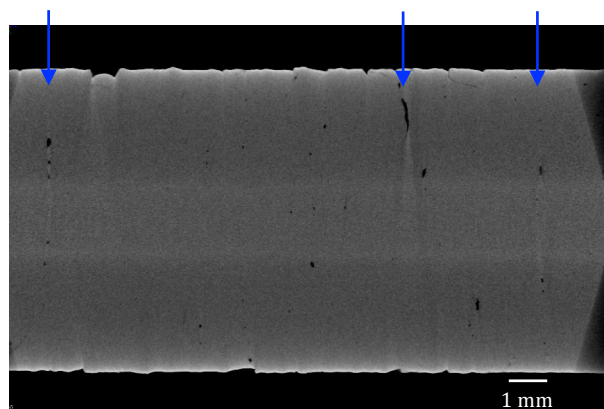


Figure 37 : coupe tomographique de l'échantillon P60 - 1 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,28 %).

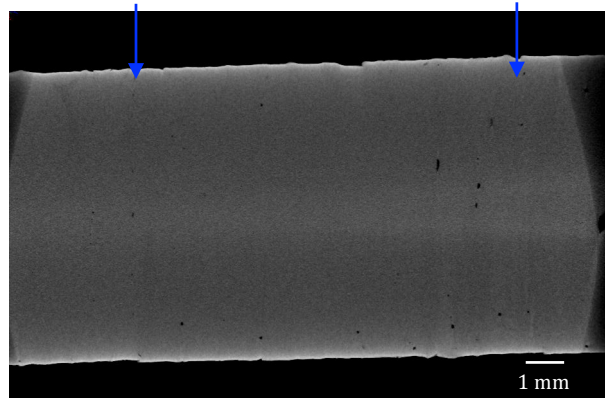


Figure 38 : coupe tomographique de l'échantillon P60 - 2 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,18 %).

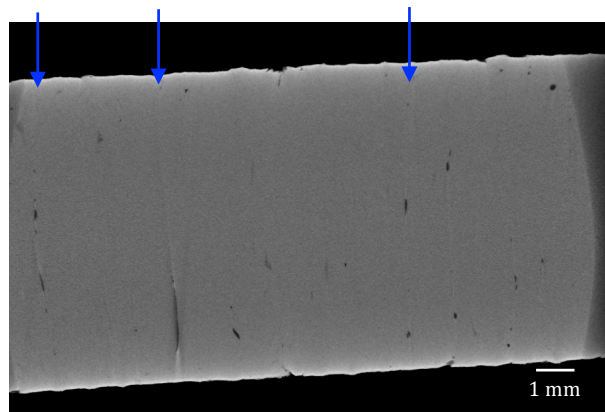


Figure 39 : coupe tomographique de l'échantillon P60 - 3 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,30 %).

- **Matériau GRA**

- **Comparaison des résultats déterminés avec VG Studio Max et ImageJ**

Comme pour P60, les valeurs déterminées avec VG Studio Max et ImageJ sont du même ordre de grandeur (tableau 9). Concernant les pourcentages de porosité, on constate une différence moyenne de l'ordre de 4 % pour les seringues et de 3 % pour les échantillons entre les deux techniques d'analyse. S'agissant des volumes moyens des porosités, on constate une différence de l'ordre de 4 % pour les seringues et de 3 % pour les échantillons.

La cohérence retrouvée entre les résultats obtenus avec les deux techniques d'analyse valide ainsi comme précédemment, l'utilisation de VG Studio Max pour notre étude.

Tableau 9 : tableau comparatif des pourcentages de porosité et des volumes moyens des porosités retrouvés pour les 3 seringues de GRA et les 3 échantillons issus de ces mêmes seringues en fonction du logiciel d'analyse d'images utilisé (VG Studio Max/ImageJ).

	Pourcentage de porosité (%)		Volume moyen des porosités (mm ³)	
	VG Studio Max	ImageJ	VG Studio Max	ImageJ
Seringue 1	0,58	0,60	$2,89.10^{-2}$	$2,97.10^{-2}$
Échantillon 1	1,08	1,09	$6,09.10^{-5}$	$6,13.10^{-5}$
Seringue 2	0,02	0,02	$0,25.10^{-2}$	$0,23.10^{-2}$
Échantillon 2	0,4	0,39	$0,79.10^{-5}$	$0,78.10^{-5}$
Seringue 3	0,54	0,58	$5,87.10^{-2}$	$5,96.10^{-2}$
Échantillon 3	0,81	0,86	$2,50.10^{-5}$	$2,58.10^{-5}$

○ Pourcentages de porosité déterminés avec VG Studio Max

La seringue 1 (0,58 %) présente un pourcentage de porosité plus important que la seringue 3 (0,54 %), elle-même présentant un taux de porosité supérieur à la seringue 2 (0,02 %). L'échantillon 1 (1,08 %) présente un pourcentage de porosité plus important que l'échantillon 3 (0,81 %), lui-même présentant un taux de porosité supérieur à l'échantillon 2 (0,4 %).

On remarque également que les échantillons 1, 2 et 3 possèdent des taux de porosité plus important que leurs seringues respectives.

○ Volumes moyens des porosités déterminés avec VG Studio Max

La seringue 3 ($5,87.10^{-2} \text{ mm}^3$) présente un volume moyen de porosités plus important que la seringue 1 ($2,89.10^{-2} \text{ mm}^3$), elle-même présentant un volume moyen de porosités supérieur à la seringue 2 ($0,25.10^{-2} \text{ mm}^3$). L'échantillon 1 ($6,09.10^{-5} \text{ mm}^3$) présente un volume moyen de porosités plus important que l'échantillon 3 ($2,50.10^{-5} \text{ mm}^3$), lui-même présentant un volume moyen de porosités supérieur à l'échantillon 2 ($0,79.10^{-5} \text{ mm}^3$).

On remarque également que les échantillons 1, 2 et 3 présentent des volumes moyens de porosités moins important que leurs seringues respectives.

Les figures 40 à 42 montrent la présence de porosités au sein du matériau GRA conditionné sous forme de seringue. Les porosités sont peu nombreuses et sont préférentiellement localisées au niveau du rétrécissement de la seringue (figures 40 et 42) (flèches rouges). On remarque également la présence de porosités étirées contre les parois de la seringue (figure 40) (flèche blanche). À l'inverse, la figure 41 montre une parfaite adaptation de la résine aux parois de la seringue et une quasi absence de bulles au sein du matériau.

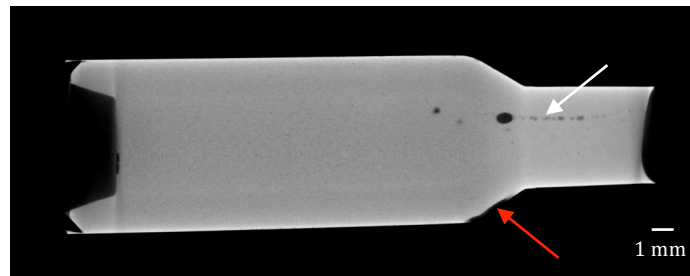


Figure 40 : coupe tomographique de la seringue GRA - 1 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,58 %).

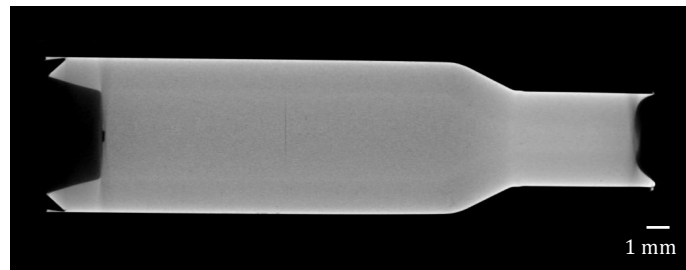


Figure 41 : coupe tomographique de la seringue GRA - 2 montrant la quasi absence de porosités au sein du matériau (0,02 %).

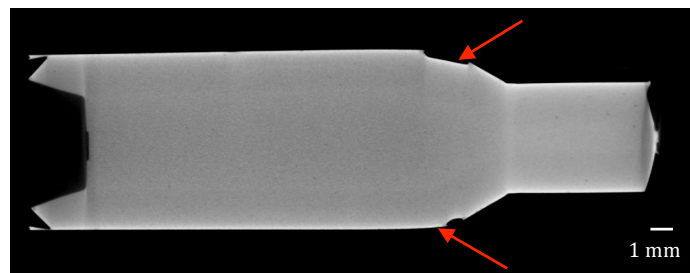


Figure 42 : coupe tomographique de la seringue GRA - 3 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,54 %).

Les figures 43 à 45 montrent la présence de porosités au sein des échantillons du matériau GRA après manipulation et photopolymérisation. Les porosités sont essentiellement retrouvées à l'interface entre les différents apports (figures 43 à 45) (flèches bleues) et sont parfois volumineuses (figure 43).

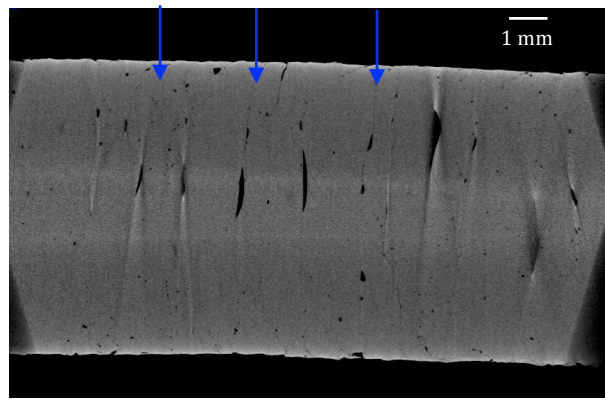


Figure 43 : coupe tomographique de l'échantillon GRA - 1 montrant la présence de porosités au sein du matériau (1,08 %).

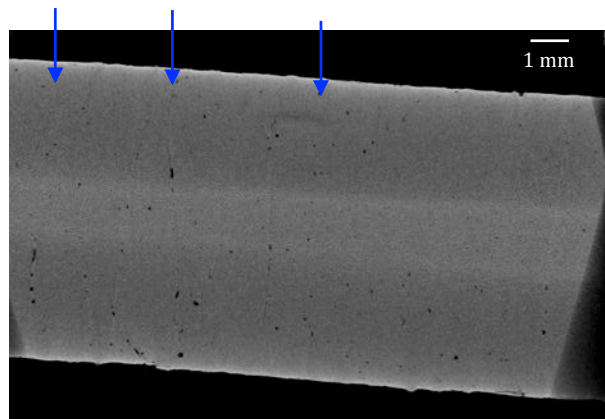


Figure 44 : coupe tomographique de l'échantillon GRA - 2 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,4 %).

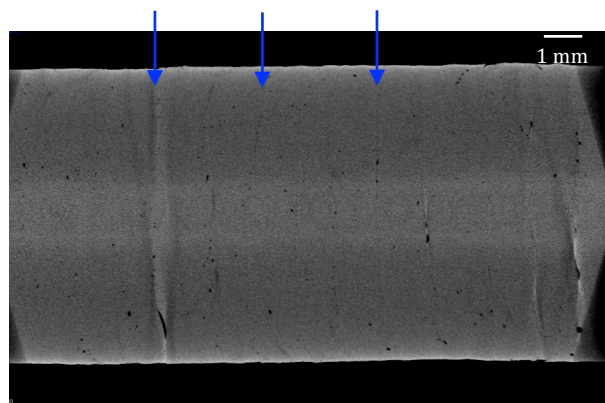


Figure 45 : coupe tomographique de l'échantillon GRA - 3 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,81 %).

- **Matériau XTE**

- **Comparaison des résultats déterminés avec VG Studio Max et ImageJ**

Comme pour P60 et GRA, les valeurs déterminées avec VG Studio Max et ImageJ sont du même ordre de grandeur (tableau 10). Concernant les pourcentages de porosité, on constate une différence moyenne de l'ordre de 1 % pour les seringues et de 2,5 % pour les échantillons entre les deux techniques d'analyse. S'agissant des volumes moyens des porosités, on constate une différence de l'ordre de 2 % pour les seringues et de 1 % pour les échantillons.

La cohérence retrouvée entre les résultats obtenus avec les deux techniques d'analyse valide ainsi l'utilisation de VG Studio Max pour notre étude.

Tableau 10 : tableau comparatif des pourcentages de porosité et des volumes moyens des porosités retrouvés pour les 3 seringues de XTE et les 3 échantillons issus de ces mêmes seringues en fonction du logiciel d'analyse d'images utilisé (VG Studio Max/ImageJ).

Matériau XTE	Pourcentage de porosité (%)		Volume moyen des porosités (mm ³)	
	VG Studio Max	ImageJ	VG Studio Max	ImageJ
Seringue 1	1,33	1,34	$1,83.10^{-4}$	$1,88.10^{-4}$
Échantillon 1	1,79	1,82	$9,65.10^{-5}$	$9,72.10^{-5}$
Seringue 2	1,35	1,33	$1,92.10^{-4}$	$1,89.10^{-4}$
Échantillon 2	1,92	1,89	$2,81.10^{-5}$	$2,78.10^{-5}$
Seringue 3	1,33	1,34	$1,82.10^{-4}$	$1,85.10^{-4}$
Échantillon 3	1,44	1,43	$6,55.10^{-5}$	$6,51.10^{-5}$

- **Pourcentages de porosité déterminés avec VG Studio Max**

La seringue 2 (1,35 %) présente un pourcentage de porosité supérieur, de 0,02 %, aux seringues 1 et 3 (1,33 %). L'échantillon 2 (1,92 %) présente un pourcentage de porosité plus important que l'échantillon 1 (1,79 %), lui-même présentant un taux de porosité supérieur à l'échantillon 3 (1,44 %).

On remarque également que les échantillons 1, 2 et 3 possèdent des taux de porosité plus important que leurs seringues respectives.

- **Volumes moyens des porosités déterminés avec VG Studio Max**

La seringue 2 ($1,92.10^{-4}$ mm³) présente un volume moyen de porosités plus important que la seringue 1 ($1,83.10^{-4}$ mm³), elle-même présentant un volume moyen de porosités

supérieur à la seringue 3 ($1,82 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$). L'échantillon 1 ($9,65 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$), présente un volume moyen de porosités plus important que l'échantillon 3 ($6,55 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$), lui-même présentant un volume moyen de porosités supérieur à l'échantillon 2 ($2,81 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$).

On remarque également que les échantillons 1, 2 et 3 présentent des volumes moyens de porosités moins important que leurs seringues respectives.

Les figures 46 à 48 montrent la présence de porosités diffuses au sein du matériau XTE conditionné sous forme de seringue. On remarque parfois la présence de porosités plus volumineuses (figure 47).

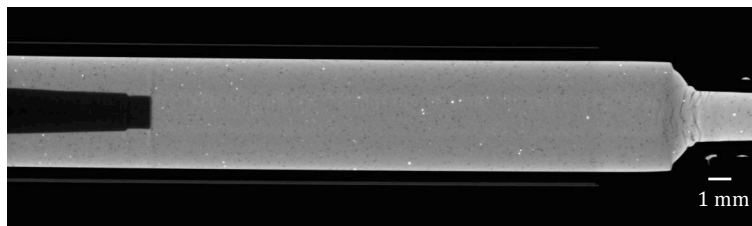


Figure 46 : coupe tomographique de la seringue XTE - 1 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,33 %).

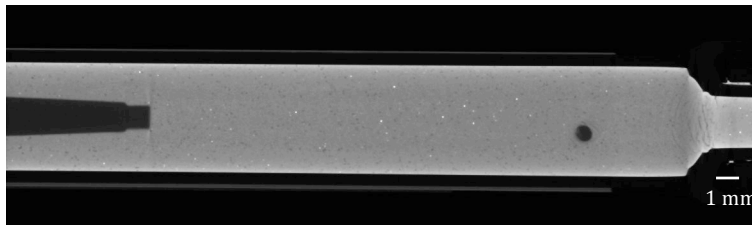


Figure 47 : coupe tomographique de la seringue XTE - 2 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,35 %).

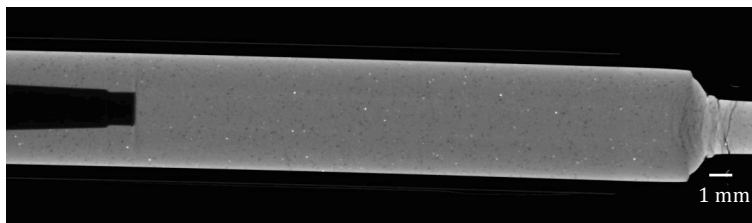


Figure 48 : coupe tomographique de la seringue XTE - 3 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,33 %).

Les figures 49 à 51 montrent la présence de porosités diffuses au sein des échantillons du matériau XTE après manipulation et photopolymérisation. On retrouve également quelques porosités plus volumineuses réparties au sein du matériau.

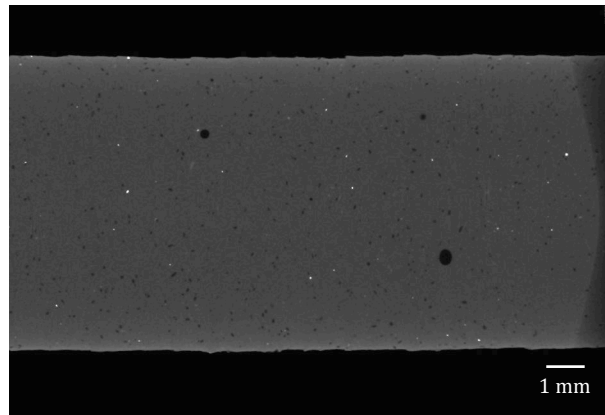


Figure 49 : coupe tomographique de l'échantillon XTE - 1 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,79 %).

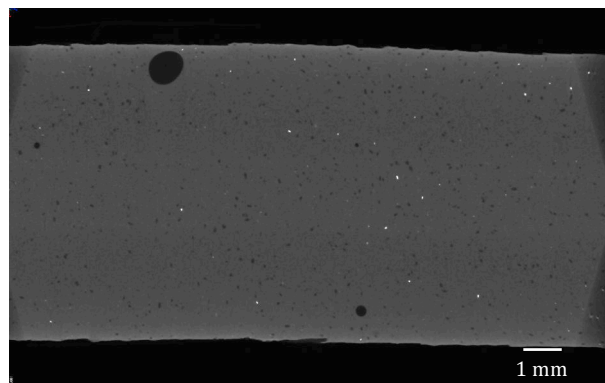


Figure 50 : coupe tomographique de l'échantillon XTE - 2 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,92 %).

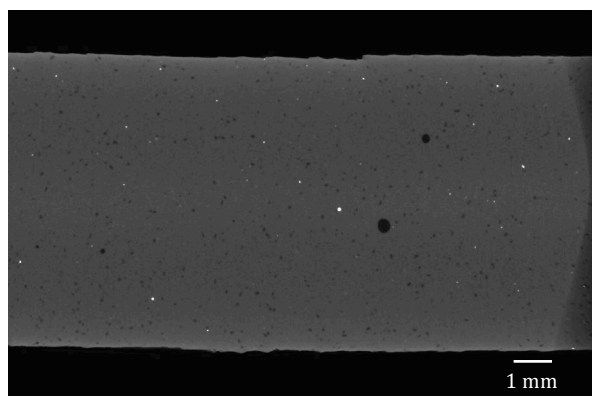


Figure 51 : coupe tomographique de l'échantillon XTE - 3 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,44 %).

• Analyse comparative de la porosité des trois matériaux (VG Studio Max)

Les résultats de la porosité déterminés pour les trois matériaux, P60, GRA et XTE, avec VG Studio Max, sont récapitulés au sein des tableaux 11 à 12 et la figure 52.

Tableau 11 : pourcentages moyens de porosité ($\pm$ écart-type) déterminés pour les trois seringues de chacun des matériaux P60, GRA et XTE et les 3 échantillons issus de ces mêmes seringues (analyse : VG Studio Max).

Matériau	Pourcentage de porosité (%) (écart-type)	
	seringue	échantillon
P60	0,27 ^{a α} (0,17)	0,25 ^{a α} (0,07)
GRA	0,38 ^{a α} (0,31)	0,76 ^{b α} (0,34)
XTE	1,34 ^{b α} (0,02)	1,72 ^{c β} (0,25)
Dans une même colonne, la même lettre en exposant n'indique pas de différence significative Dans une même ligne, le même symbole en exposant n'indique pas de différence significative		

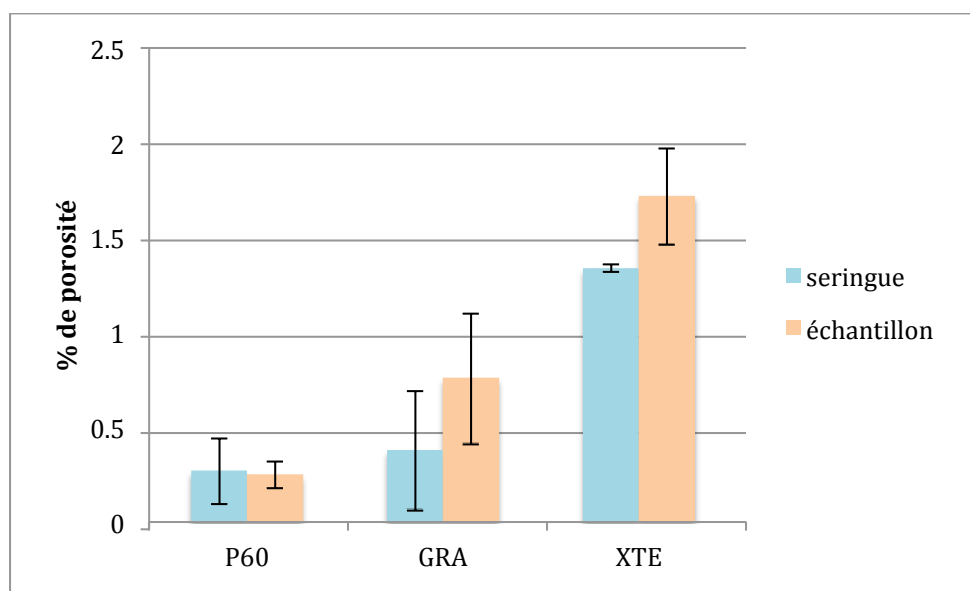


Figure 52 : pourcentages moyens de porosité des seringues et des d'échantillons des trois matériaux P60, GRA et XTE.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **les seringues** de matériaux, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que les seringues XTE (1,34 %) présentent un pourcentage de porosité moyen significativement plus important que les seringues GRA (0,38 %) et P60 (0,27 %) ($p < 0,05$), elles-mêmes présentant des taux de porosités moyens non significativement différents.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **les échantillons** de matériaux, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que les échantillons XTE (1,72 %) présentent un pourcentage de porosité moyen significativement plus important que les échantillons GRA (0,76 %) ($p < 0,05$), eux-mêmes présentant un taux de porosité moyen significativement supérieur aux échantillons P60 (0,25 %) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (seringue et échantillon confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que les échantillons XTE (1,72 %) présentent un pourcentage moyen de porosité significativement plus important que les seringues XTE (1,34 %) ($p < 0,05$).

On note une absence de différence significative entre les seringues et les échantillons pour P60 et pour GRA. Cependant, les échantillons P60 présentent un pourcentage moyen de porosité moins important que les seringues P60 alors que les échantillons GRA présentent un pourcentage moyen de porosité plus important que leurs seringues.

Tableau 12 : volumes moyens des porosités ($\pm$ écart-type) déterminés pour les trois seringues de chacun des matériaux, P60, GRA et XTE, et les 3 échantillons issus de ces mêmes seringues (analyse : VG Studio Max).

Matériau	Volume moyen des porosités (mm^3) (écart-type)	
	seringue	échantillon
P60	$3,16 \cdot 10^{-2} \text{ a } \alpha$ ($3,67 \cdot 10^{-2}$)	$2,99 \cdot 10^{-5} \text{ a } \beta$ ($0,33 \cdot 10^{-5}$)
GRA	$3,00 \cdot 10^{-2} \text{ a } \alpha$ ($2,81 \cdot 10^{-2}$)	$3,12 \cdot 10^{-5} \text{ a } \beta$ ($2,71 \cdot 10^{-5}$)
XTE	$1,86 \cdot 10^{-4} \text{ b } \alpha$ ($0,05 \cdot 10^{-4}$)	$6,34 \cdot 10^{-5} \text{ a } \beta$ ($3,42 \cdot 10^{-5}$)
Dans une même colonne, la même lettre en exposant n'indique pas de différence significative Dans une même ligne, le même symbole en exposant n'indique pas de différence significative		

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **les seringues** de matériaux, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que les seringues XTE ($1,86 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$) présentent un volume moyen de porosités significativement moins important que les seringues P60 ($3,16 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$) et GRA ($3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$) ($p < 0,05$), elles-mêmes présentant des volumes moyens de porosités non significativement différents.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **les échantillons** de matériaux, non significativement différents dans leur ensemble. On note cependant que XTE ($6,34 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$), présente des porosités dont le volume moyen est plus important que GRA ($3,12 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$), lui-même en présentant des porosités plus volumineuses que P60 ($2,99 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (seringue et échantillon confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que les seringues de P60, GRA et XTE présentent des volumes moyens de porosités significativement plus important que les volumes moyens des porosités de leurs échantillons respectifs ($p < 0,05$).

4.2.2. Incidence du diamètre de l'embout applicateur sur le pourcentage et le volume des porosités

Dans ce paragraphe nous présentons et comparons les résultats (pourcentages et volumes) des porosités d'une seringue de XTE et de 25 échantillons cylindriques de 2 mm de hauteur et de 2 mm de diamètre réalisés à l'aide de 5 embouts applicateurs différents selon le protocole décrit en 3.4.2.

Les résultats des pourcentages et des volumes moyens (mm^3) des porosités de la seringue et des échantillons déterminés à l'aide du logiciel VG Studio Max sont récapitulés au sein des tableaux 13 et des figures 53 à 54. Parallèlement, les taux de porosité des différents échantillons sont également déterminés à l'aide de la densitométrie selon le protocole décrit en 3.3.2.

Les valeurs déterminées avec VG Studio Max et par densitométrie sont du même ordre de grandeur (tableau 13). Les pourcentages de porosité, obtenus avec ces deux techniques de détermination montrent une différence de l'ordre de 4,5 %.

Les cinq types d'embout applicateur présentent des diamètres internes différents. On retrouve ainsi par ordre décroissant de diamètre l'embout NEF ($\varnothing 1 \text{ mm}$), l'embout FIL ($\varnothing 0,60 \text{ mm}$), l'embout BMT ($\varnothing 0,40 \text{ mm}$), l'embout BT ($\varnothing 0,25 \text{ mm}$) et l'embout NT ($\varnothing 0,20 \text{ mm}$).

Les taux de porosité des échantillons sont similaires pour les différents types d'embout. Il en est de même concernant le volume moyen des porosités. De plus, le taux de porosité

moyen des échantillons est 1,9 fois plus grand que celui retrouvé pour les porosités de la seringue. À l'inverse, le volume moyen des porosités des échantillons apparaît 2,9 fois plus petit que celui des porosités de la seringue.

Tableau 13 : pourcentages moyens et volumes moyens des porosité ($\pm$ écart-type) déterminés pour la seringue XTE et les différents échantillons (analyse : VG Studio Max) en fonction du diamètre interne de l'embout applicateur et comparaison du pourcentage de porosité des échantillons obtenu par densitométrie.

		Pourcentage de porosité (%) (écart-type)	Volume moyen des porosités (mm^3) (écart-type)	Pourcentage de porosité (%) (écart-type)
		VG Studio Max		Densitométrie
Seringue	XTE	1,28 ^a	$1,89 \cdot 10^{-4}$ ^a	
Embout applicateur (diamètre interne de l'embout en mm déterminé en MEB)	NEF Tip (Ø 1,00 mm)	2,31 ^b (0,44)	$6,32 \cdot 10^{-5}$ ^b ($0,32 \cdot 10^{-5}$)	2,44 (0,53)
	FIL Tip (Ø 0,60 mm)	2,19 ^b (0,21)	$6,23 \cdot 10^{-5}$ ^b ($0,66 \cdot 10^{-5}$)	2,28 (0,27)
	BMT Tip (Ø 0,40 mm)	2,35 ^b (0,24)	$6,53 \cdot 10^{-5}$ ^b ($0,64 \cdot 10^{-5}$)	2,39 (0,27)
	BT Tip (Ø 0,25 mm)	2,70 ^b (0,45)	$6,85 \cdot 10^{-5}$ ^b ($0,52 \cdot 10^{-5}$)	2,85 (0,44)
	NT Tip (Ø 0,20 mm)	2,36 ^b (0,53)	$6,60 \cdot 10^{-5}$ ^b ($0,72 \cdot 10^{-5}$)	2,45 (0,54)
Dans une même colonne, la même lettre en exposant n'indique pas de différence significative				

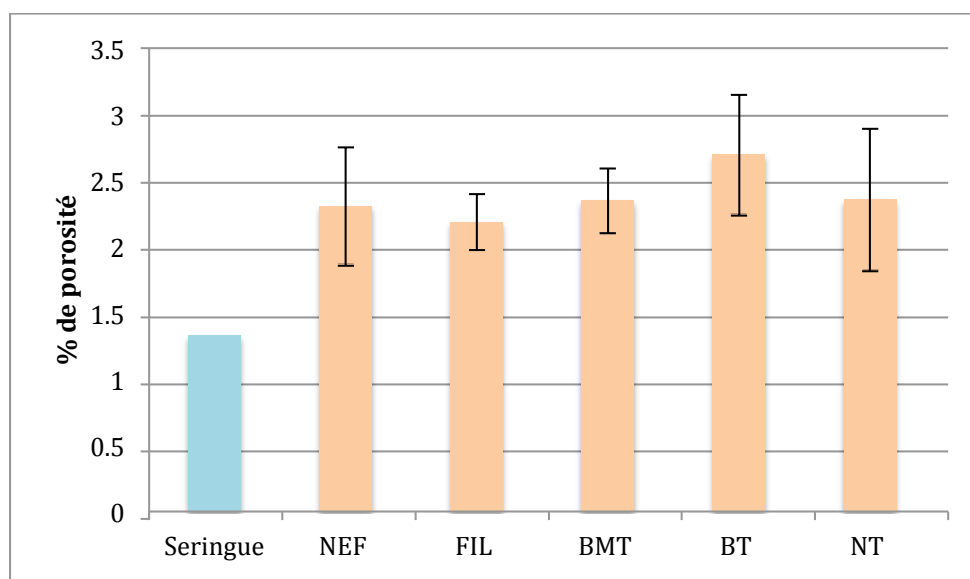


Figure 53 : pourcentages moyens de porosité de la seringue et des différents groupes d'échantillons.

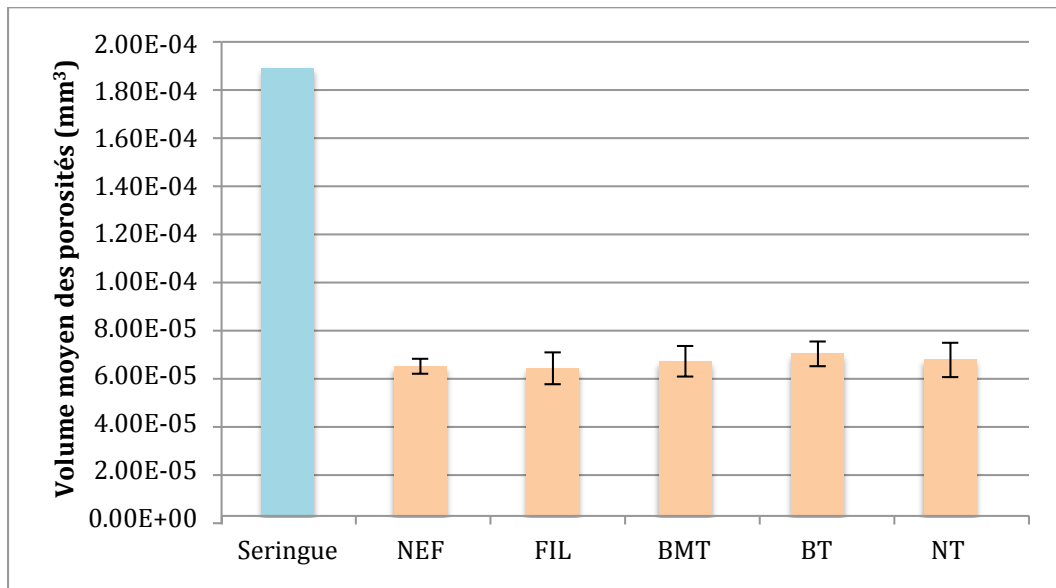


Figure 54 : volumes moyens des porosités de la seringue et des différents groupes d'échantillons.

- **Pourcentages de porosités déterminés avec VG Studio Max**

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **les échantillons**, non significativement différents dans leur ensemble. Par ordre décroissant de pourcentage de porosités, on retrouve les échantillons réalisés à l'aide de l'embout BT ($\varnothing$ 0,25 mm - 2,70 %), suivi de ceux réalisés à l'aides des embouts NT ($\varnothing$ 0,20 mm - 2,36 %), BMT ($\varnothing$ 0,40 mm - 2,35 %), puis NEF ($\varnothing$ 1,00 mm - 2,31 %) et enfin ceux réalisés avec l'embout FIL ($\varnothing$ 0,60 mm - 2,19 %).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **la seringue et les échantillons**, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que les échantillons présentent un taux moyen de porosité (2,38 %) significativement plus important que celui de la seringue XTE (1,28 %) ($p < 0,05$).

- **Volumes moyens des porosités déterminés avec VG Studio Max**

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **les échantillons**, non significativement différents dans leur ensemble. Cependant, par ordre décroissant de volume de porosités, on retrouve les échantillons réalisés à l'aide de l'embout BT ($\varnothing$ 0,25 mm - $6,85 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$), suivi de ceux réalisés à l'aides des embouts NT ($\varnothing$ 0,20 mm - $6,60 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$), BMT ($\varnothing$ 0,40 mm - $6,53 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$), NEF ($\varnothing$ 1,00 mm - $6,32 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$) et enfin ceux réalisés avec l'embout FIL ($\varnothing$ 0,60 mm - $6,23 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **la seringue et les échantillons**, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que les échantillons présentent un volume moyen de porosités ($6,51 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$) significativement moins important que la seringue XTE ($1,89 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$) ($p < 0,05$).

Les figures 55 et 56 montrent des porosités diffuses dans l'ensemble du matériau tant au sein de la seringue qu'au sein des échantillons.

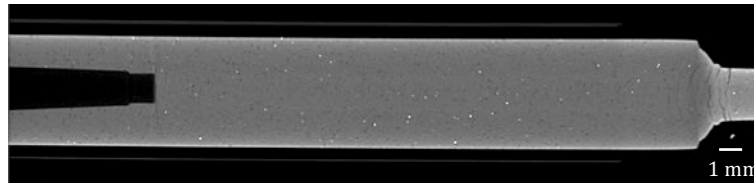


Figure 55 : coupe tomographique de la seringue de matériau montrant la présence de porosités diffuses dans l'ensemble du matériau (1,28 %).

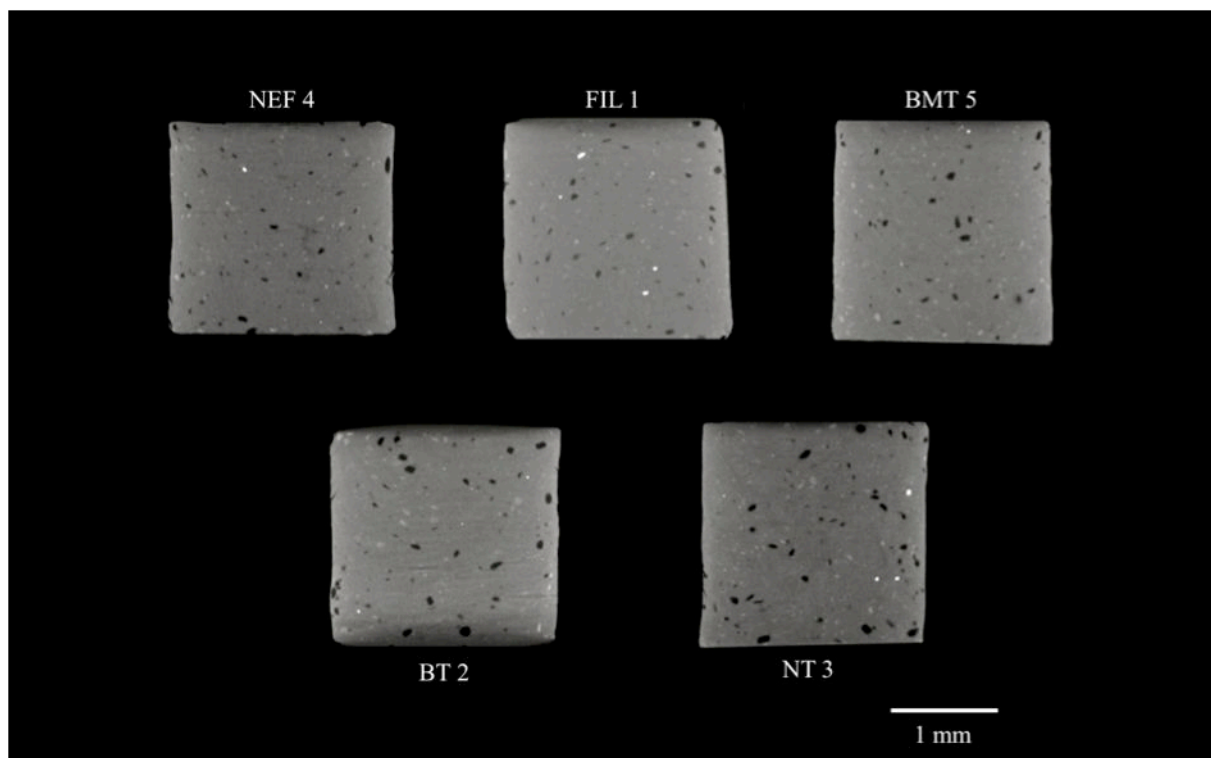


Figure 56 : coupes tomographiques de cinq échantillons réalisés avec les cinq embouts applicateurs différents (NEF - 4 : 2,27 % ; FIL - 1 : 2,12 % BMT - 5 : 2,31 %, BT - 2 : 2,98 % ; NT - 3 : 2,98 %).

4.2.3. Incidence de la technique incrémentielle sur le pourcentage et le volume des porosités

Dans ce chapitre nous présentons et comparons les résultats (pourcentages et volumes) de la porosité d'échantillons cylindriques de 2 mm de hauteur et de 2 mm de diamètre, réalisés selon le protocole décrit en 3.4.3.

Les résultats déterminés à l'aide de VG Studio Max pour les trois matériaux, P60, GRA et XTE, et selon les groupes de réalisation : groupe A (2 apports photopolymérisés en un temps) et groupe B (2 apports successivement photopolymérisés) sont récapitulés au sein des tableaux 14 à 15 et des figures 57 à 58.

Tableau 14 : pourcentages de porosité moyen ($\pm$ écart-type) des échantillons en fonction du matériau et du groupe.

Matériau	Pourcentage de porosité (%) (écart-type)	
	Groupe A	Groupe B
P60	0,05 ^{a α} (0,03)	0,09 ^{a α} (0,03)
GRA	0,50 ^{b α} (0,14)	0,72 ^{b α} (0,17)
XTE	3,07 ^{c α} (0,20)	3,62 ^{c β} (0,18)
Dans une même colonne, la même lettre en exposant n'indique pas de différence significative Dans une même ligne, le même symbole en exposant n'indique pas de différence significative		

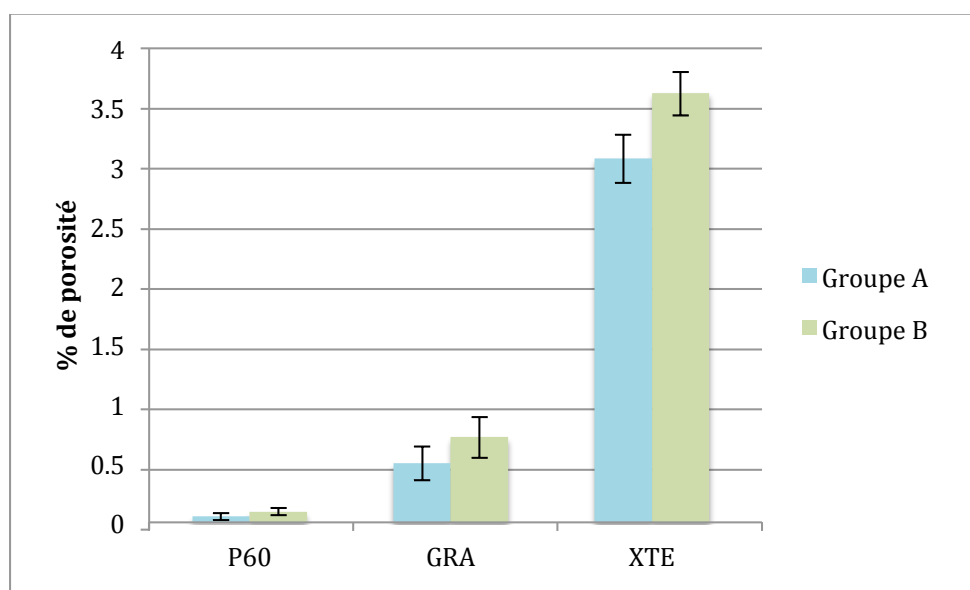


Figure 57 : pourcentages de porosité moyen des trois matériaux en fonction du groupe de réalisation.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les échantillons du **groupe A**, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que les échantillons XTE (3,07 %) contiennent significativement plus de porosités que GRA (0,50 %) ($p < 0,05$), eux-mêmes en contenant significativement plus que ceux de P60 (0,05 %) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les échantillons du **groupe B**, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que les échantillons XTE (3,62 %) contiennent significativement plus de porosités que GRA (0,72 %) ($p < 0,05$), eux-mêmes en contenant significativement plus que ceux de P60 (0,09 %) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (groupes A et B confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE, pour le groupe B (3,62 %), présente significativement plus de porosités que XTE du groupe A (3,07 %) ($p < 0,05$). On note, pour GRA et pour P60, une absence de différence significative entre les échantillons du groupe A et ceux du groupe B d'un même matériau. Cependant, dans tous les cas, les échantillons des groupes B présentent plus de porosités que ceux des groupes A.

Tableau 15 : volumes moyens des porosités des échantillons ($\pm$ écart-type) en fonction du matériau et du groupe.

Matériau	Volume moyen des porosités (mm^3) (écart-type)	
	Groupe A	Groupe B
P60	$2,77 \cdot 10^{-5} \text{ a } \alpha$ ($0,31 \cdot 10^{-5}$)	$4,30 \cdot 10^{-5} \text{ b } \beta$ ($0,22 \cdot 10^{-5}$)
GRA	$1,33 \cdot 10^{-5} \text{ b } \alpha$ ($0,14 \cdot 10^{-5}$)	$2,44 \cdot 10^{-5} \text{ b } \beta$ ($0,3 \cdot 10^{-5}$)
XTE	$4,97 \cdot 10^{-5} \text{ c } \alpha$ ($0,23 \cdot 10^{-5}$)	$5,48 \cdot 10^{-5} \text{ c } \beta$ ($0,12 \cdot 10^{-5}$)
Dans une même colonne, la même lettre en exposant n'indique pas de différence significative Dans une même ligne, le même symbole en exposant n'indique pas de différence significative		

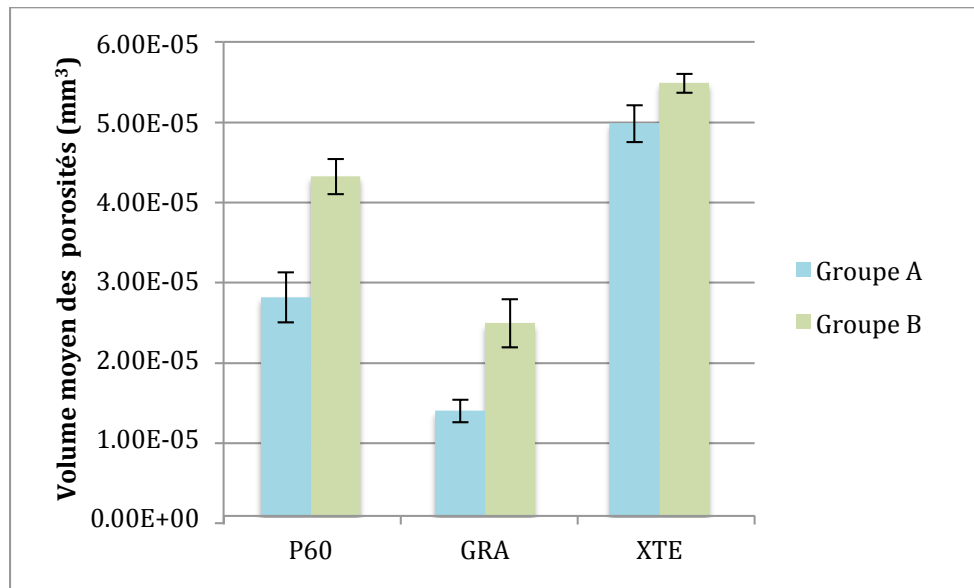


Figure 58 : volumes moyens des porosités des trois matériaux en fonction du groupe de réalisation.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les échantillons du **groupe A**, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que les échantillons XTE ($4,97 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$) contiennent des porosités dont le volume moyen est significativement plus important que pour ceux de P60 ($2,77 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$) ($p < 0,05$), eux-mêmes contenant des porosités, dont le volume moyen est significativement supérieur aux échantillons de GRA ($1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les échantillons du **groupe B**, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que les échantillons XTE ($5,48 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$) contiennent des porosités dont le volume moyen est significativement plus important que pour ceux de P60 ($4,30 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$) ($p < 0,05$), eux-mêmes contenant des porosités, dont le volume moyen est significativement supérieur aux échantillons de GRA ($2,44 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (groupes A et B confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que les échantillons du groupe B présentent des porosités dont le volume moyen est significativement plus important que les porosités du groupe A ($p < 0,05$).

Les figures 59 à 61 montrent le pourcentage et la répartition des porosités au sein des échantillons des différents matériaux. On remarque un regroupement des porosités à l'interface entre les deux apports pour les échantillons du groupe B de P60 et GRA. XTE ne présente pas de regroupement de porosités visible sur les images. Pour les échantillons du groupe A, les porosités apparaissent diffuses dans les trois matériaux.

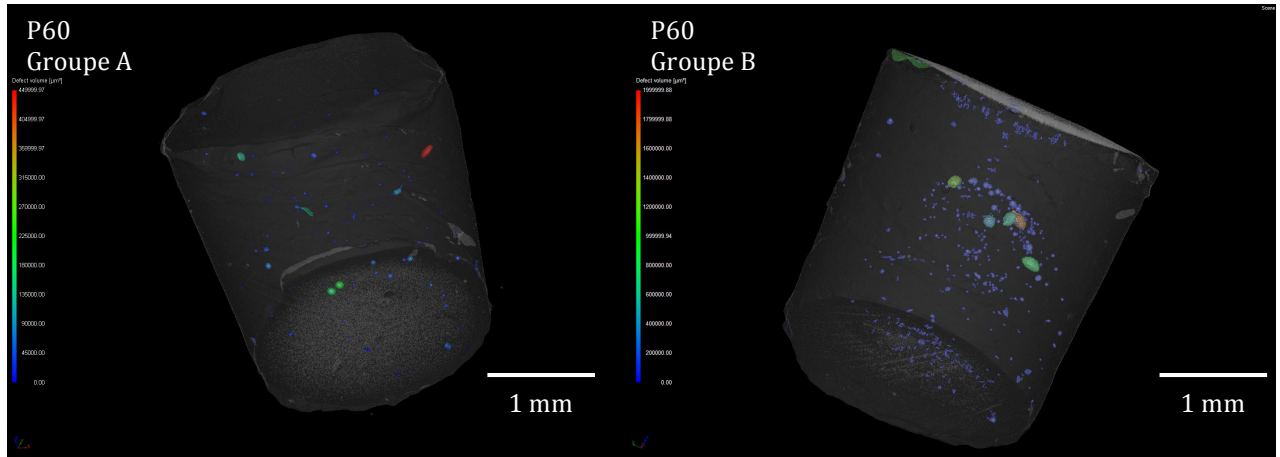


Figure 59 : reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de P60 de chaque groupe (P60 - 3 : 0,03 % et P60 - 9 : 0,13 %).

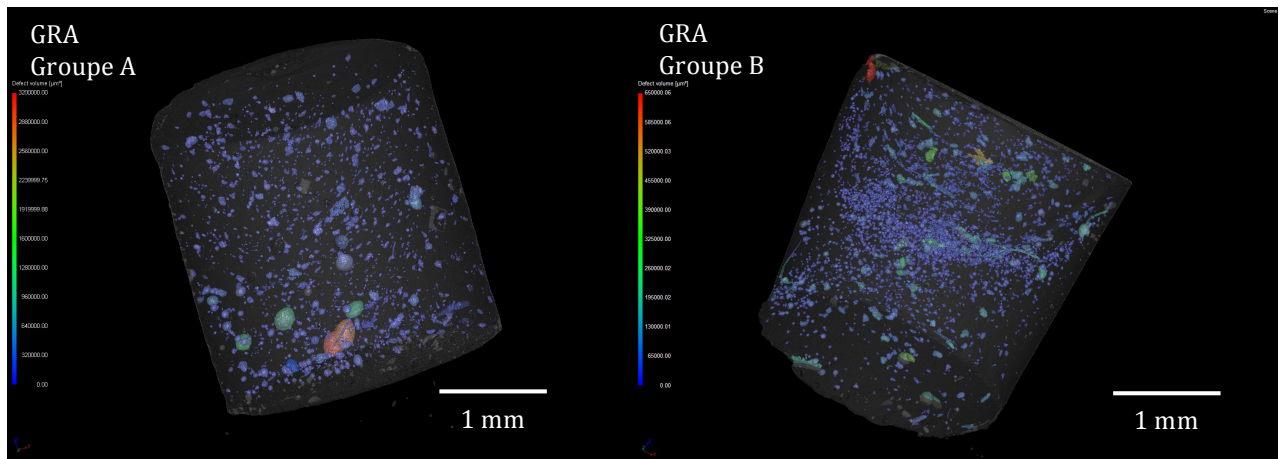


Figure 60 : reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de GRA de chaque groupe (GRA - 5 : 0,39 % et GRA - 7 : 0,57 %).

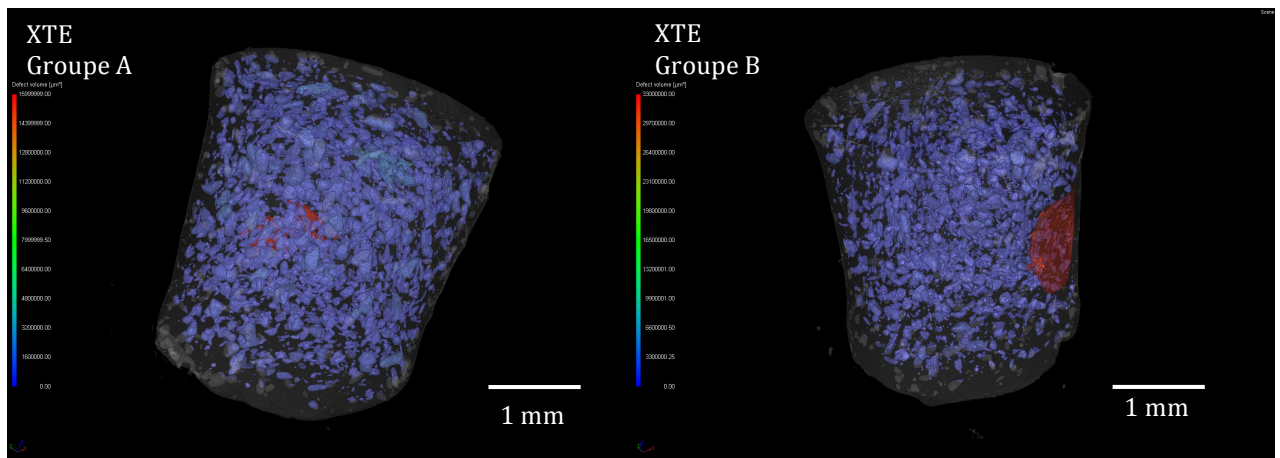


Figure 61 : reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de XTE de chaque groupe (XTE - 5 : 3,59 % et XTE - 8 : 3,72 %).

4.3. Impact de la porosité sur différentes propriétés des matériaux

4.3.1. Impact de la porosité sur le comportement physico-chimique des matériaux

4.3.1.1 Incidence de la porosité sur l'expression des contraintes de polymérisation

Les résultats des contraintes moyennes de polymérisation des trois matériaux, P60, GRA et XTE, avec (groupe 1) et sans (groupe 2) adjonction de porosités, obtenus selon le protocole décrit en 3.5.1.1 sont récapitulés dans le tableau 16 et les figures 62 à 63.

Tableau 16 : contraintes de polymérisation moyenne ($\pm$ écart-type) pour les trois matériaux P60, GRA et XTE avec et sans adjonction de porosités à 20 secondes et à 540 secondes après le début de la photopolymérisation.

Matériau	Contrainte moyenne (MPa) à 20s (écart-type)		Contrainte moyenne (MPa) à 540s (écart-type)	
	Sans ajout de porosités	Avec ajout de porosités	Sans ajout de porosités	Avec ajout de porosités
P60	0,52 ^a (0,02)	0,48 ^a (0,04)	1,03 ^a (0,07)	1,01 ^a (0,05)
GRA	0,44 ^b (0,03)	0,41 ^a (0,04)	0,96 ^a (0,07)	0,90 ^b (0,04)
XTE	0,85 ^c (0,02)	0,77 ^b (0,08)	1,68 ^b (0,08)	1,59 ^c (0,04)
Dans une même colonne, la même lettre en exposant n'indique pas de différence significative Dans une même ligne, le même symbole en exposant n'indique pas de différence significative				

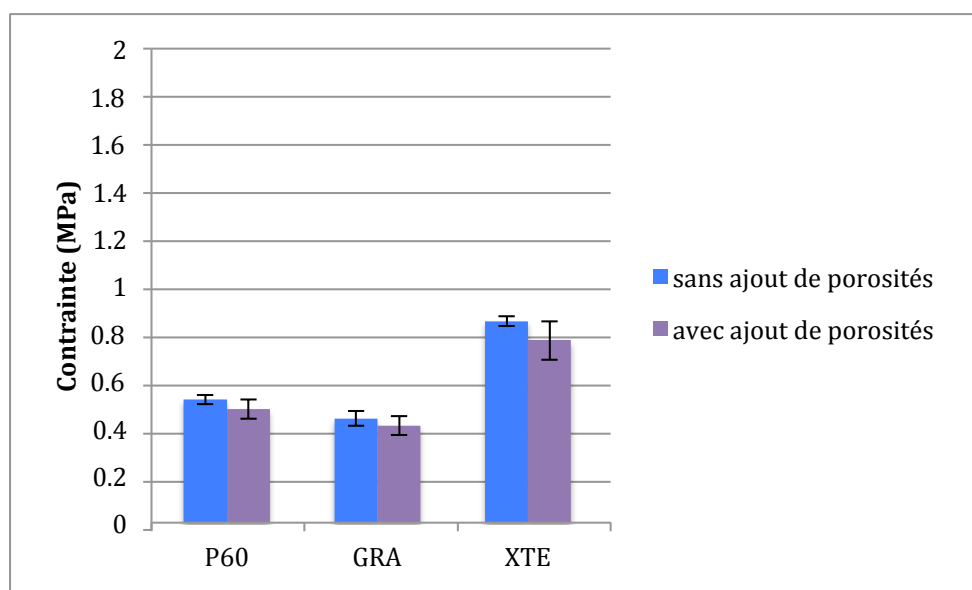


Figure 62 : contraintes de polymérisation moyennes des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités à 20 secondes de photopolymérisation.

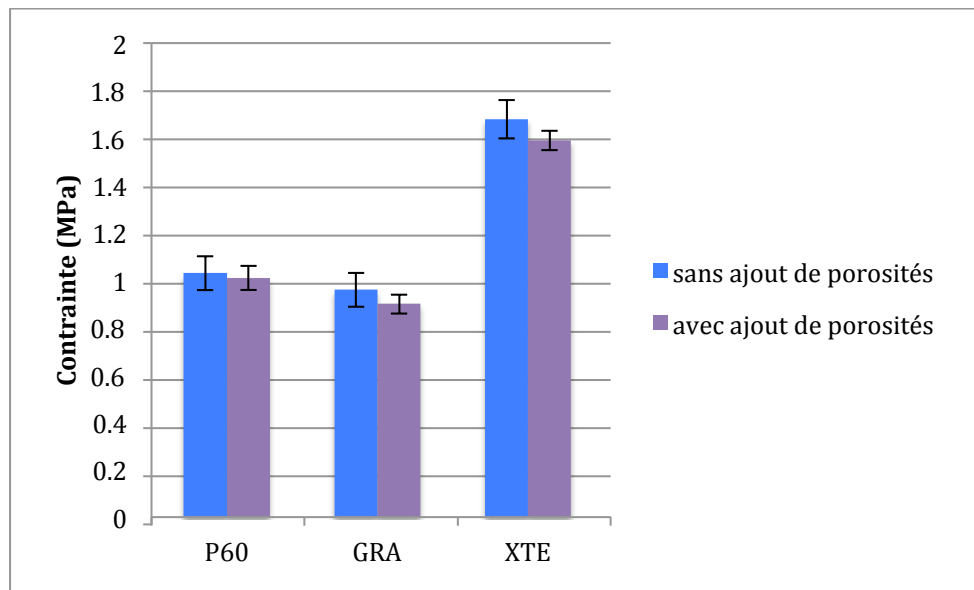


Figure 63 : contraintes de polymérisation moyennes des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités à 540 secondes après le début de la photopolymérisation.

- **À 20 secondes de photopolymérisation**

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE (0,85 MPa) présente une contrainte de polymérisation moyenne significativement supérieure à P60 (0,52 MPa) ($p < 0,05$), lui-même présentant une contrainte moyenne significativement plus élevée que GRA (0,44 MPa) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE (0,77 MPa) présente une contrainte de polymérisation moyenne significativement supérieure à P60 (0,44 MPa) et GRA (0,48 MPa) ($p < 0,05$), ces derniers présentant des contraintes de polymérisation moyennes non significativement différentes.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), non significativement différents dans leur ensemble. On note une absence de différence significative entre les échantillons de même matériau avec et sans adjonction de porosités pour P60, GRA et XTE. Cependant, dans tous les cas, les échantillons sans adjonction de porosités présentent des contraintes de polymérisation légèrement supérieures à ceux avec adjonction de porosités.

- **À 540 secondes après le début de la photopolymérisation**

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE (1,68 MPa) présente une contrainte de polymérisation moyenne significativement supérieure à P60 (1,03 MPa) et GRA (0,96 MPa) ($p < 0,05$), ces derniers présentant des contraintes de polymérisation moyennes non significativement différentes.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique, pour les matériaux avec adjonction de porosités, que XTE (1,59 MPa) présente une contrainte de polymérisation moyenne significativement supérieure à P60 (1,01 MPa) ($p < 0,05$), lui-même présentant une contrainte moyenne significativement plus élevée que GRA (0,90 MPa) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), non significativement différents dans leur ensemble. On note une absence de différence significative entre les échantillons de même matériau avec et sans adjonction de porosités pour P60, GRA et XTE. Cependant, dans tous les cas, les échantillons sans adjonction de porosités présentent des contraintes de polymérisation légèrement supérieures à ceux avec adjonction de porosités.

Les figures 64 à 66 présentent les courbes moyennes des contraintes de polymérisation pour les trois matériaux P60, GRA et XTE. Lors de la phase d'insolation (20 premières secondes) les courbes se superposent pour P60, GRA et XTE. À 540 secondes après le début de la photopolymérisation, pour P60, les courbes avec et sans adjonction de porosités convergent vers une valeur commune, ce qui n'est pas le cas pour GRA et XTE.

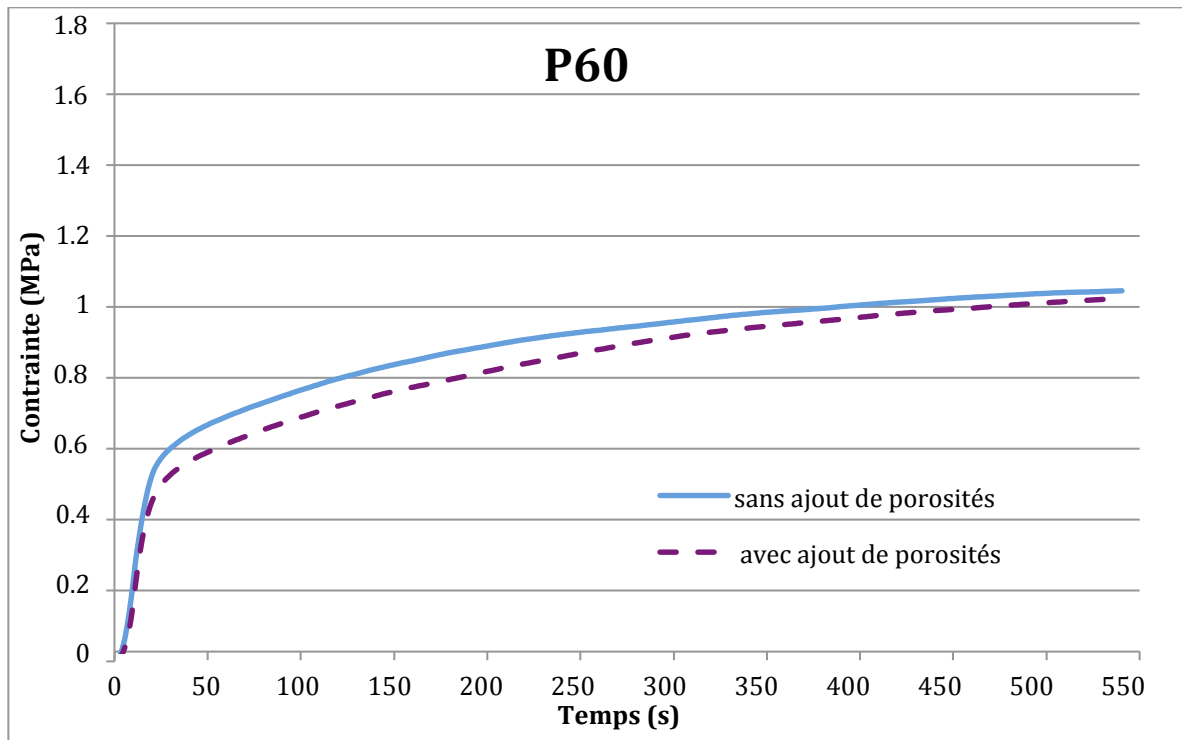


Figure 64 : courbes moyennes des contraintes de polymérisation de P60 avec et sans adjonction de porosités.

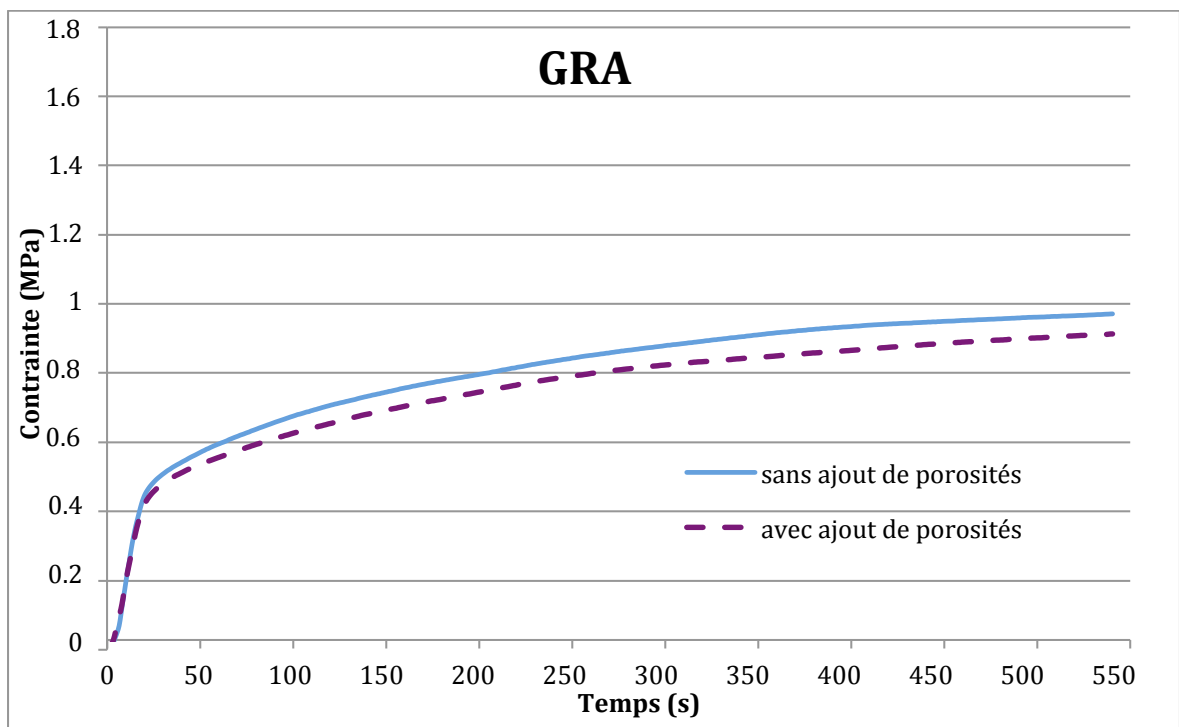


Figure 65 : courbes moyennes des contraintes de polymérisation de GRA avec et sans adjonction de porosités.

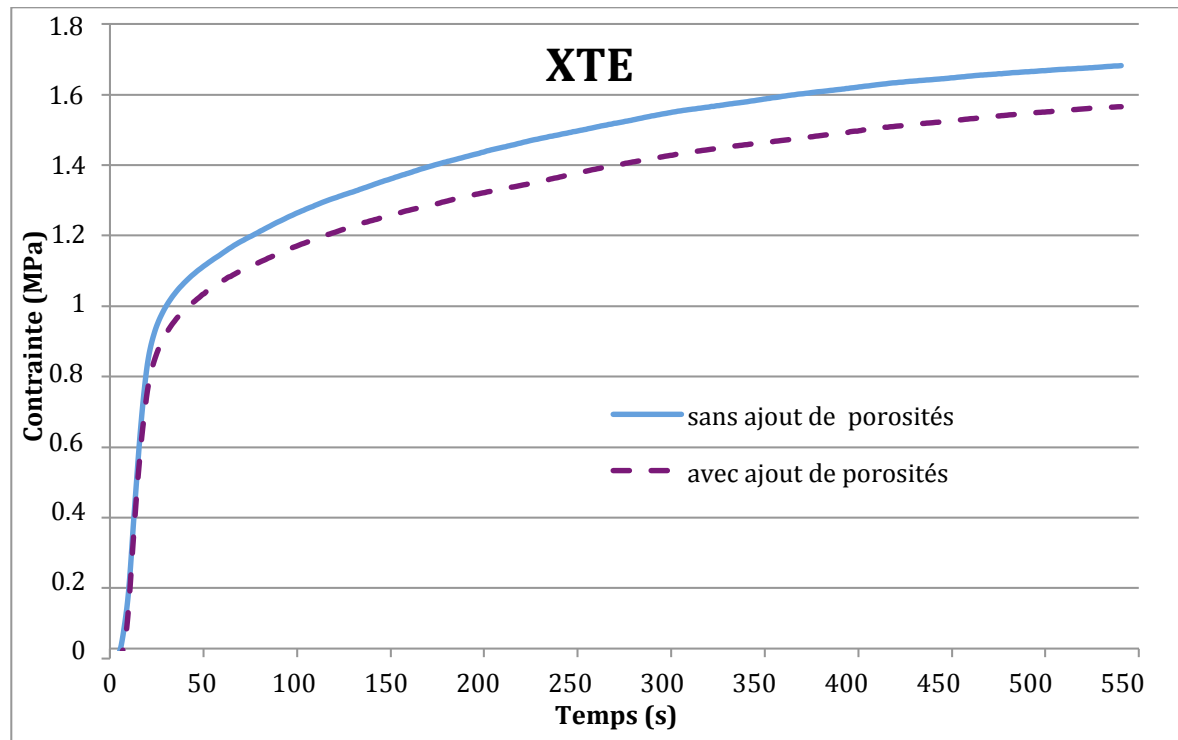


Figure 66 : courbes moyennes des contraintes de polymérisation de XTE avec et sans adjonction de porosités.

4.3.1.2 Incidence de la porosité sur l'absorption et la solubilité des résines composites

4.3.1.2.1 Mesure de la capacité d'absorption d'eau et de la solubilité par différentiel de gravimétrie

Les résultats de l'absorption d'eau et de la solubilité des trois matériaux, P60, GRA et XTE, avec (groupe 1) et sans (groupe 2) adjonction de porosités, obtenus selon le protocole décrit en 3.5.1.2.1 sont récapitulés dans le tableau 17 et les figures 67 à 68.

Tableau 17 : absorption d'eau et solubilité moyennes en $\mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$ ($\pm$ écart-type) pour les trois matériaux, avec et sans adjonction de porosités, conservés dans l'eau bi-distillée.

Matériau	Absorption (écart-type)		Solubilité (écart-type)	
	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités
P60	20,38 ^a (0,40)	23,23 ^a ^{β} (1,27)	0,50 ^a (0,37)	0,65 ^a (0,33)
GRA	9,14 ^b (0,27)	10,55 ^b ^{β} (0,31)	0,66 ^a (0,27)	0,88 ^{a,b} (0,29)
XTE	16,90 ^c (0,24)	17,09 ^c (0,58)	1,71 ^b (0,36)	1,71 ^b (0,61)

Dans une même colonne, la même lettre en exposant n'indique pas de différence significative
 Dans une même ligne, le même symbole en exposant n'indique pas de différence significative

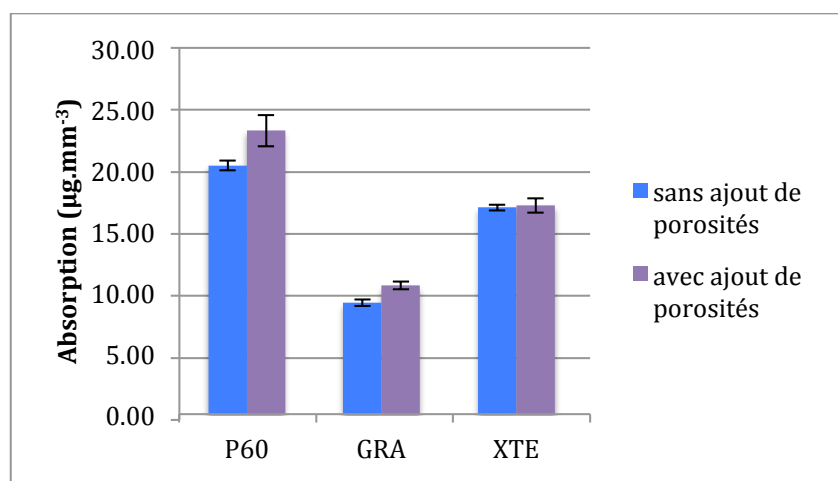


Figure 67 : absorptions moyennes des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.

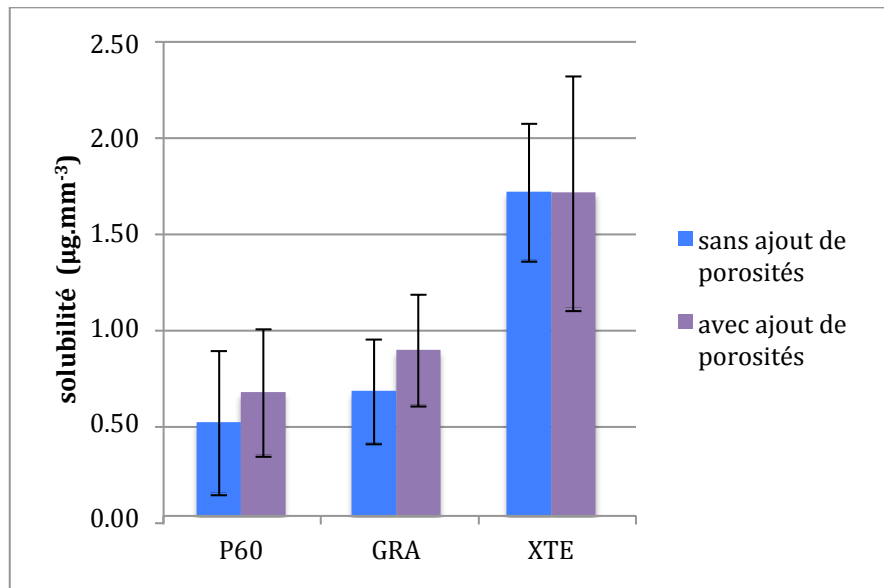


Figure 68 : solubilités moyennes des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.

• Absorption d'eau

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique, que P60 ($20,38 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) absorbe significativement plus d'eau que XTE ($16,90 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) ($p < 0,05$), lui-même absorbant significativement plus d'eau que GRA ($9,14 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que P60 ($23,23 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) absorbe significativement plus d'eau que XTE ($17,09 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) ($p < 0,05$), lui-même absorbant significativement plus d'eau que GRA ($10,55 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que P60 et GRA avec adjonction de porosités (respectivement $23,23$ et $10,55 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) absorbent significativement plus d'eau que P60 et GRA sans adjonction de porosités (respectivement $20,38$ et $9,14 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) ($p < 0,05$). XTE n'absorbe pas significativement plus d'eau avec ou sans adjonction de porosités.

- **Solubilité**

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE ($1,71 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) se solubilise significativement plus que GRA ($0,65 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) et P60 ($0,50 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) ($p < 0,05$), ces derniers présentant des valeurs de solubilisation moyenne non significativement différentes.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que P60 ($0,65 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) se solubilise significativement moins que XTE ($1,71 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) ($p < 0,05$), tandis que GRA ($0,88 \mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$) se solubilise plus que P60 mais moins que XTE et ce, sans différence significative.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), non significativement différents dans leur ensemble. XTE, GRA et P60 ne se solubilisent pas significativement plus avec ou sans adjonction de porosités.

4.3.1.2.2 Étude complémentaire par diffusion de colorant de l'impact de la porosité sur l'absorption des résines composites

Les figures 69 à 72 montrent le rôle des porosités dans l'absorption d'eau au sein du matériau XTE selon le protocole décrit en 3.5.1.2.2. Les bulles apparaissent plus colorées que le reste de l'échantillon du fait d'une infiltration préférentielle de colorant au niveau de ces défauts. On remarque que l'absorption du colorant s'effectue de manière inhomogène et que celui-ci diffuse préférentiellement au sein des porosités, ces dernières se colorant dès le 2^e jour. Au 28^e jour la plupart des bulles sont totalement colorées et opaques. Seules les porosités les plus volumineuses laissent encore passer la lumière.

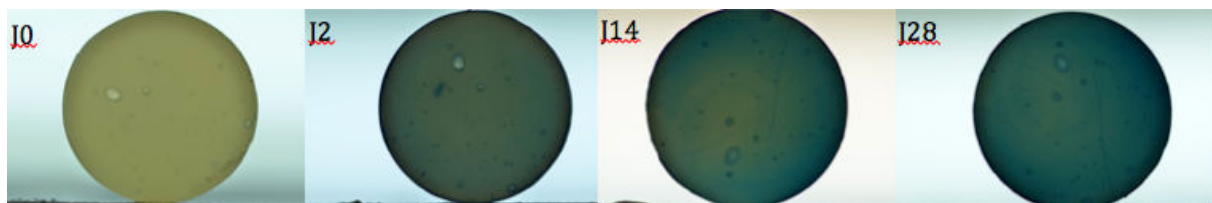


Figure 69 : pénétration de bleu de méthylène à J2, J14 et J28 mettant en avant l'influence de la porosité sur l'absorption des matériaux (échantillon XTE - 1).

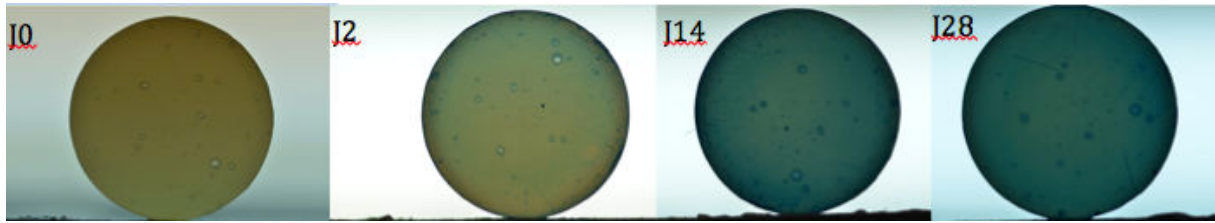


Figure 70 : pénétration de bleu de méthylène à J2, J14 et J28 mettant en avant l'influence de la porosité sur l'absorption des matériaux (échantillon XTE - 3).

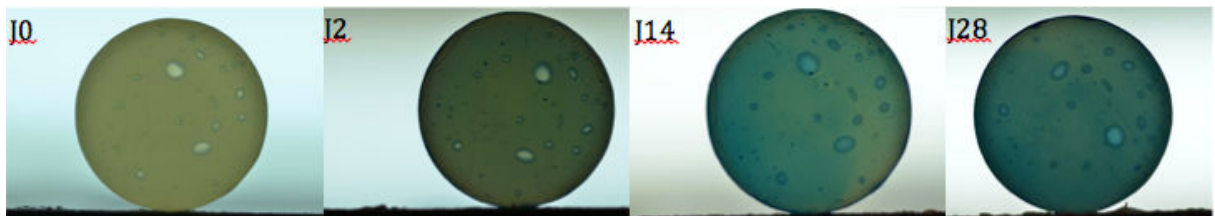


Figure 71 : pénétration de bleu de méthylène à J2, J14 et J28 mettant en avant l'influence de la porosité sur l'absorption des matériaux (échantillon XTE - 6).

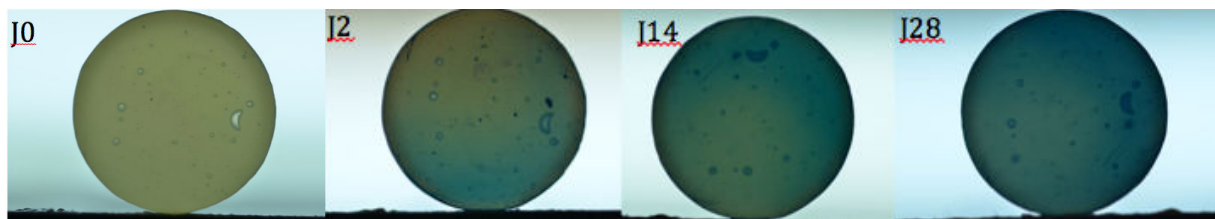


Figure 72 : pénétration de bleu de méthylène à J2, J14 et J28 mettant en avant l'influence de la porosité sur l'absorption des matériaux (échantillon XTE - 8).

4.3.2. Impact de la porosité sur le comportement mécanique des matériaux

4.3.2.1 Résistance à la traction : essais mécaniques à pilotage vidéométrique

Les résultats des pourcentages de porosités, des contraintes et des déformations à la rupture ainsi que des modules d'Young et des résiliences des différents matériaux, P60, GRA et XTE, avec (groupe 1) et sans (groupe 2) adjonction porosités, obtenus selon le protocole décrit en 3.5.2.1 sont récapitulés dans les tableaux 18 à 19 et les figures 73 à 75

Tableau 18 : pourcentages moyens de porosité ($\pm$ écart-type) des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.

Matériau	Pourcentage de porosité (%) (écart-type)	
	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités
P60	0,02 ^{a a} (0,01)	2,04 ^{a b} (0,7)
GRA	0,11 ^{b a} (0,03)	1,14 ^{b b} (0,14)
XTE	2,69 ^{c a} (0,1)	5,65 ^{c b} (0,09)
Dans une même colonne, la même lettre en exposant n'indique pas de différence significative Dans une même ligne, le même symbole en exposant n'indique pas de différence significative		

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE (2,69 %) présente un pourcentage de porosité moyen significativement supérieur à GRA (0,11 %) ($p < 0,05$), lui-même présentant un taux de porosité moyen supérieur à P60 (0,02 %) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique, que XTE (5,65 %) présente un pourcentage de porosité moyen significativement supérieur à P60 (2,04 %) ($p < 0,05$), lui-même présentant un taux de porosité moyen supérieur à GRA (1,14 %) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, **pour chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que P60, GRA et XTE avec adjonction de porosités présentent des pourcentages de porosité significativement supérieurs à ceux retrouvés pour les mêmes matériaux sans adjonction de porosités ($p < 0,05$).

Les figures 73 à 75 montrent que pour P60 et GRA, les échantillons sans adjonction de porosités présentent un comportement mécanique supérieur à ceux avec adjonction de porosités.

P60 présente par exemple, pour une déformation de 0,08, une contrainte de 69 MPa sans adjonction de porosités alors que cette contrainte est de 51 MPa avec adjonction de porosités. De même, le module de Young pour les échantillons avec adjonction de porosités (14037 MPa), apparaît nettement plus faible que pour les échantillons sans adjonction de porosités (19400 MPa).

GRA présente par exemple, pour une déformation 0,04, une contrainte de 58 MPa sans adjonction de porosités alors que cette contrainte est de 48 MPa avec adjonction de porosités. Les modules de Young pour les deux matériaux apparaissent bien équivalents sur les courbes (environ 20000 MPa).

Concernant le matériau XTE, celui-ci présente un comportement mécanique similaire entre les deux groupes (avec et sans adjonction de porosités) jusqu'à une déformation de 0,007 à partir de laquelle, le matériau sans adjonction de porosité présente un comportement mécanique supérieur. À la déformation de 0,01, le matériau sans adjonction de porosités présente une contrainte supérieure de 8 MPa à celle du matériau sans adjonction de porosités. Les deux courbes montrent bien un module de Young similaire (environ 9000 MPa) pour les échantillons avec et sans adjonction de porosités.

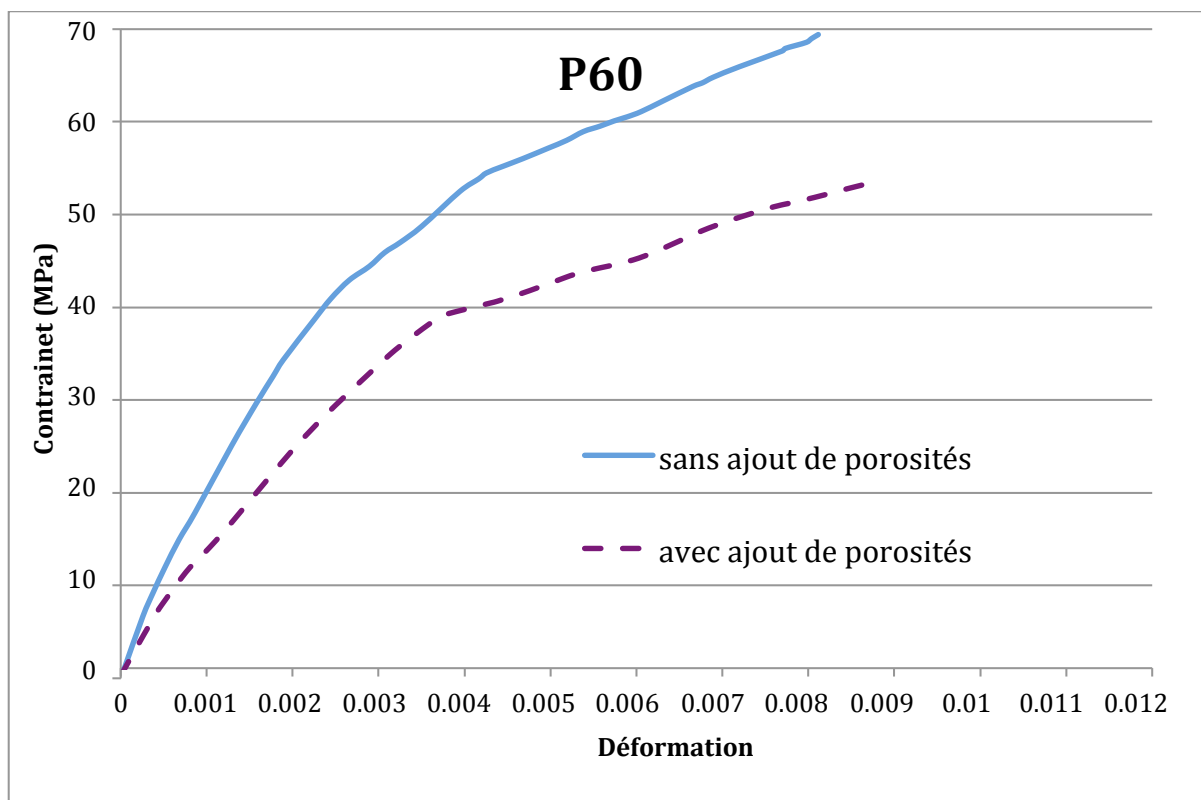


Figure 73 : courbes moyennes contrainte/déformation de P60 en traction avec et sans adjonction de porosités.

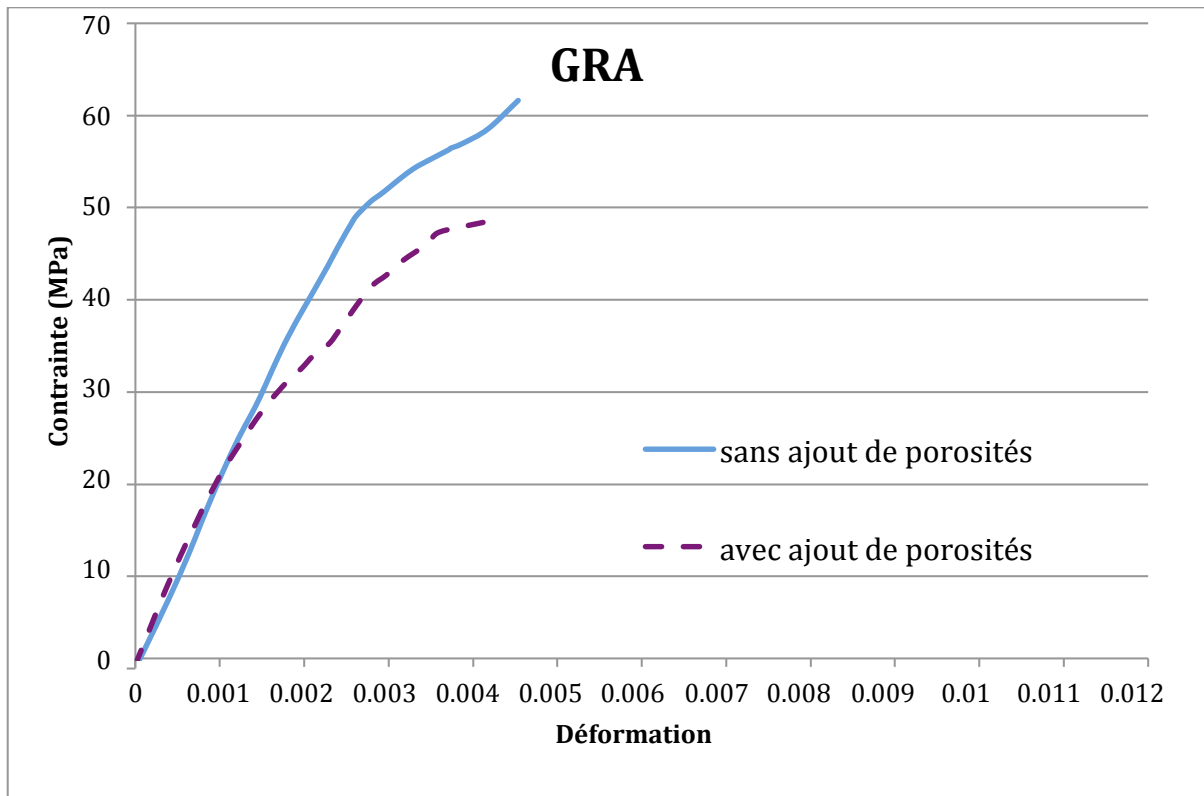


Figure 74 : courbes moyennes contrainte/déformation de GRA en traction avec et sans adjonction de porosités.

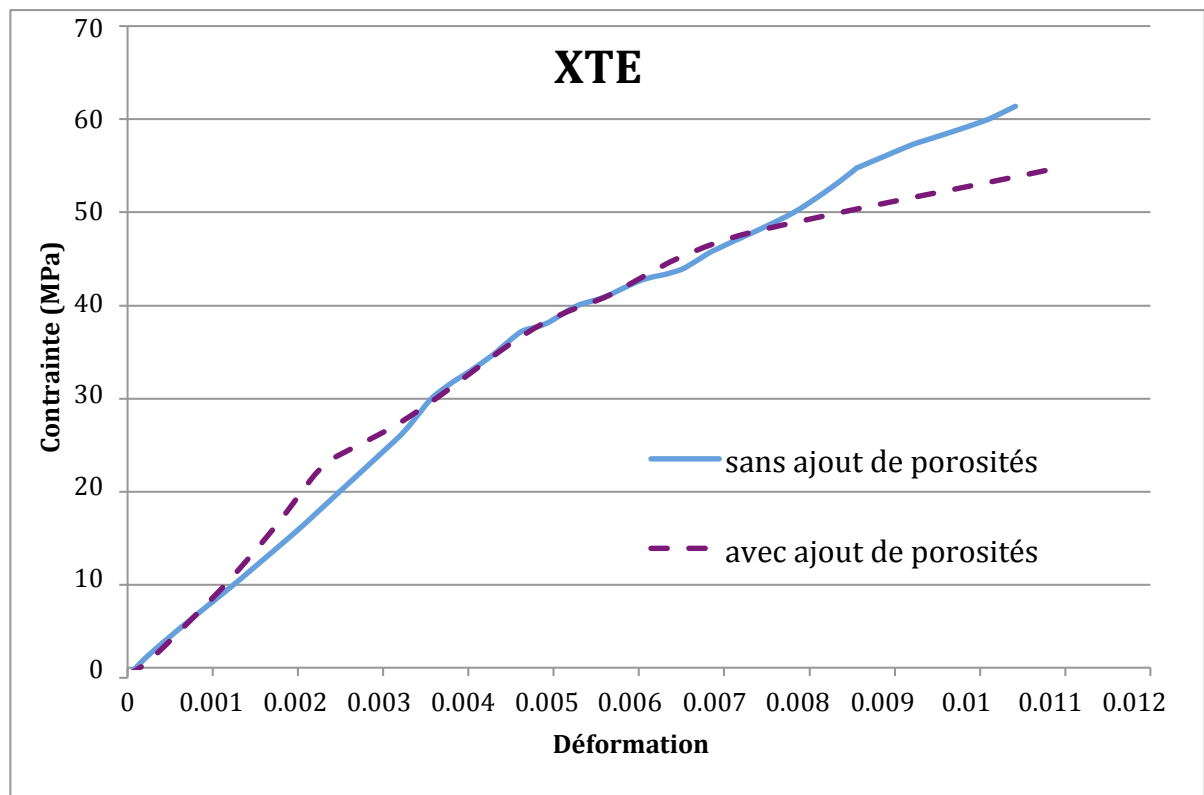


Figure 75 : courbes moyennes contrainte/déformation de XTE en traction avec et sans adjonction de porosités.

Les résultats des essais mécaniques en traction des matériaux, P60, GRA et XTE, avec et sans adjonction de porosités sont regroupés dans le tableau 19. Concernant la contrainte à la rupture, on remarque une différence notable entre les échantillons avec et sans adjonction de porosités. S'agissant du module d'Young, seul P60 présente une différence significative entre les deux groupes. Concernant la déformation à la rupture et la résilience, aucune différence notable n'est relevée entre les deux groupes pour chacun des matériaux.

Tableau 19 : valeurs moyennes ($\pm$ écart-type), en traction, de la contrainte à la rupture, de la déformation à la rupture, du module d'Young et de la résilience des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.

Matériau	Contrainte à la rupture (MPa) (écart-type)		Déformation à la rupture (écart-type)		Module d'Young (MPa) (écart-type)		Résilience (J.m ⁻³) (écart-type)	
	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités
P60	69,38 ^a _(2,3)	53,07 ^a _(1,59)	8,12.10 ^{-3a} _(0,9.10⁻³)	8,70.10 ^{-3a} _(1.10⁻³)	19400 ^a ₍₁₀₅₁₎	14037 ^a ₍₈₂₉₎	2,73.10 ^{5ab} _(1,18.10⁵)	2,34.10 ^{5a} _(1,16.10⁵)
GRA	61,50 ^b _(3,3)	48,05 ^b _(2,8)	4,54.10 ^{-3b} _(0,5.10⁻³)	4,12.10 ^{-3b} _(0,8.10⁻³)	20537 ^a ₍₂₈₉₅₎	21176 ^b ₍₃₄₉₄₎	1,20.10 ^{5a} _(4,91.10⁴)	8,67.10 ^{4b} _(1,47.10⁴)
XTE	61,25 ^b _(2,9)	54,53 ^a _(2,3)	1,04.10 ^{-2c} _(0,2.10⁻²)	1,09.10 ^{-2c} _(0,2.10⁻²)	8418 ^b ₍₁₁₆₇₎	9208 ^c ₍₁₃₂₈₎	2,93.10 ^{5b} _(1,01.10⁵)	3,47.10 ^{5a} _(6,06.10⁴)
Dans une même colonne, la même lettre en exposant n'indique pas de différence significative Dans une même ligne, le même symbole en exposant n'indique pas de différence significative								

• Contrainte à la rupture

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que P60 (69,38 MPa) présente une contrainte moyenne à la rupture significativement supérieure à GRA (61,50 MPa), et XTE (61,25 MPa) ($p < 0,05$), ces derniers présentant des contraintes moyennes à la rupture non significativement différentes.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que GRA (48,05 MPa) présente une contrainte moyenne à la rupture en traction significativement inférieure à XTE (54,53 MPa) et P60 (53,07 MPa) ($p < 0,05$), ces derniers présentant des contraintes moyennes à la rupture non significativement différentes.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que P60, GRA et XTE sans adjonction de porosités présentent des

contraintes moyennes à la rupture significativement supérieures aux mêmes matériaux avec adjonction de porosités ($p < 0,05$).

- **Déformation à la rupture**

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE ($1,04 \cdot 10^{-2}$) présente une déformation moyenne à la rupture significativement supérieure celle de P60 ($8,12 \cdot 10^{-3}$) ($p < 0,05$), lui-même présentant une déformation moyenne à la rupture significativement plus élevée que GRA ($4,54 \cdot 10^{-3}$) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE ($1,09 \cdot 10^{-2}$) présente une déformation moyenne à la rupture significativement supérieure celle de P60 ($8,70 \cdot 10^{-3}$) ($p < 0,05$), lui-même présentant une déformation moyenne à la rupture significativement plus élevée que GRA ($4,12 \cdot 10^{-3}$) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), non significativement différents dans leur ensemble. On note cependant que P60 et XTE avec adjonction de porosités (respectivement $8,70 \cdot 10^{-3}$ et $1,09 \cdot 10^{-2}$) se déforment plus, avant rupture, que P60 et XTE sans adjonction de porosités (respectivement $8,12 \cdot 10^{-3}$ et $1,04 \cdot 10^{-2}$). À l'inverse, GRA avec adjonction de porosités ($4,12 \cdot 10^{-3}$) se déforme moins avant rupture que GRA sans adjonction de porosités ($4,54 \cdot 10^{-3}$).

- **Module d'Young**

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE (8418 MPa) présente un module d'Young significativement inférieur à GRA (20537 MPa) et P60 (19400 MPa) ($p < 0,05$), ces derniers présentant des modules d'Young non significativement différents entre eux.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE (9208 MPa) présente un module d'Young significativement inférieur à P60 (14037 MPa) ($p < 0,05$), lui-même présentant un module d'Young significativement inférieur à GRA (21176 MPa) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que P60 sans adjonction de porosités présente un module d'Young significativement supérieur à celui retrouvé pour P60 avec adjonction de porosités ($p < 0,05$). On note une absence de différence significative entre les échantillons de même matériau avec et sans adjonction de porosités pour GRA et XTE.

- **Résilience**

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble. Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que GRA ($1,20 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$) présente une résilience moyenne significativement inférieure à celle de XTE ($2,93 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$) ($p < 0,05$), tandis que P60 ($2,73 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$) présente une résilience moyenne supérieure à GRA mais inférieure à XTE ce, sans différence significative.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que GRA ($8,67 \cdot 10^4 \text{ J.m}^{-3}$) présente une résilience moyenne significativement inférieure à celle de P60 ($2,34 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$) et XTE ($3,47 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$) ($p < 0,05$), ces derniers présentant des résiliences moyennes non significativement différentes entre elles.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, **pour chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), non significativement différents dans leur ensemble. Pour un même matériau, P60, GRA et XTE ne présentent pas des valeurs de résilience significativement différentes avec ou sans adjonction de porosités.

- **Analyse tomographique des échantillons après rupture**

Les figures 76 à 81 montrent un échantillon de chacun des matériaux, après rupture, avec et sans adjonction de porosités. Les échantillons de groupe 1 de P60 et GRA présentent des porosités de faibles volumes. À l'inverse, pour les échantillons du groupe 2, on remarque la présence de porosités plus volumineuses correspondant aux points d'injection d'air. Pour XTE, peu importe le groupe, les porosités sont systématiquement diffuses dans l'ensemble de l'échantillon et d'un volume très hétérogène. Les pourcentages de porosités sont déterminés au niveau de la zone d'intérêt définie figure 19.

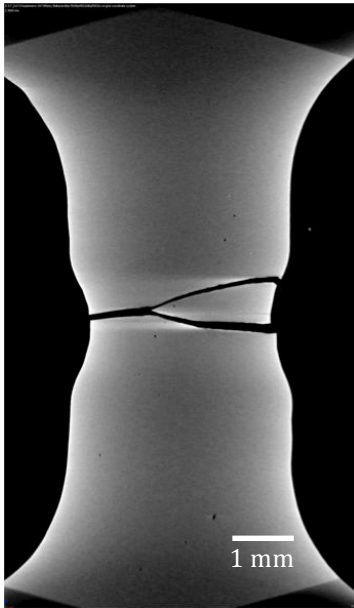


Figure 76 : coupe tomographique de l'échantillon de P60 - 2 (taux de porosité : 0,02 %). La zone de rupture à la traction se situe au sein du VER.



Figure 77 : coupe tomographique de l'échantillon de P60 - 4 (taux de porosité : 1,31 %). La zone de rupture passe par deux porosités situées au sein du VER.

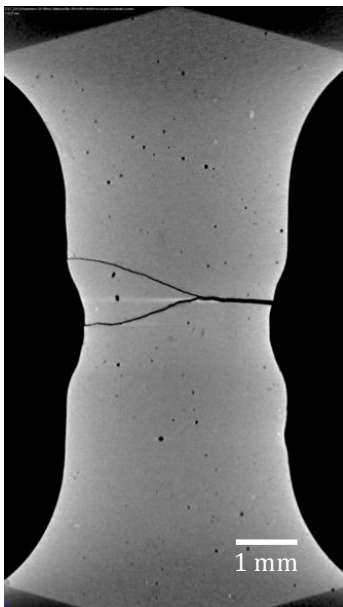


Figure 78 : coupe tomographique de l'échantillon de GRA - 1 (taux de porosité : 0,13 %). La zone de rupture se situe au sein du VER.

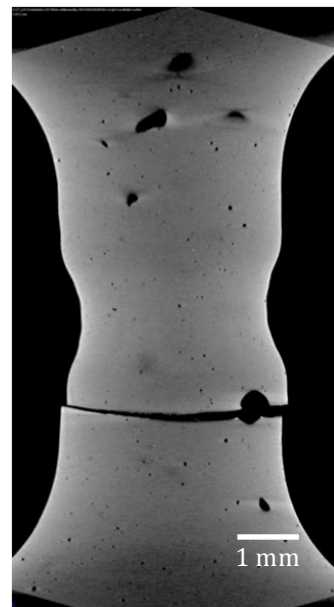


Figure 79 : coupe tomographique de l'échantillon de GRA- 6 (taux de porosité : 1,26 %). La zone de rupture passe par une porosité située en dehors du VER.

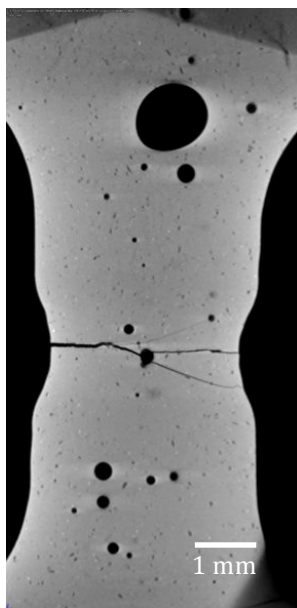


Figure 80 : coupe tomographique de l'échantillon XTE - 3 (taux de porosité : 2,8 %). La zone de rupture passe par plusieurs porosités de diamètres variables se situant au sein du VER.

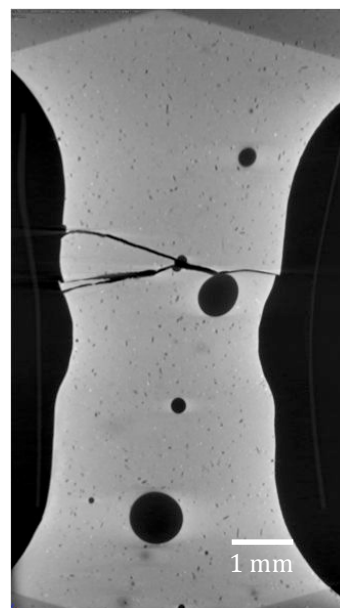


Figure 81: coupe tomographique de l'échantillon XTE - 4 (taux de porosité : 5,56 %). La zone de rupture se situe à la frontière du VER et passe par deux porosités volumineuses.

Le tableau 20 présente, pour chaque échantillon, la zone de rupture à la traction repérée sur les images tomographiques. On remarque que, pour tous les échantillons du groupe 1, la zone de rupture se situe au sein du VER (figures 76, 78 et 80). Pour les échantillons du groupe 2, seulement 1/3 des échantillons de GRA et XTE et 2/3 des échantillons de P60, présentent une zone de rupture au sein du VER. Pour l'ensemble des échantillons du groupe 2 et quel que soit le matériau, la zone de rupture passe systématiquement par une ou plusieurs porosités (figures 77, 79, 81).

Tableau 20 : localisation de la zone de rupture au sein ou en dehors du VER.

Matériaux	Zone de rupture					
	sans ajout de porosités			avec ajout de porosités		
	1	2	3	4	5	6
P60	VER	VER	VER	VER	VER	hors VER
GRA	VER	VER	VER	hors VER	VER	hors VER
XTE	VER	VER	VER	hors VER	hors VER	VER

4.3.2.2 Résistance à la compression

Les résultats des pourcentages de porosités, des contraintes et des déformations à la rupture ainsi que des modules d'Young et des résiliences des différents matériaux, P60, GRA et XTE, avec (groupe 1) et sans (groupe 2) adjonction de porosités obtenus selon le protocole décrit en 3.5.1.2.2 (échantillons cylindriques mesurant 4 mm de diamètre et 2 mm de hauteur) sont récapitulés dans les tableaux 21 à 22 et les figures 82 à 84.

Tableau 21 : pourcentages moyens de porosité ($\pm$ écart-type) des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.

Matériau	Pourcentage de porosité (%) (écart-type)	
	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités
P60	0,26 ^{aα} (0,17)	1,18 ^{aβ} (0,58)
GRA	0,29 ^{aα} (0,11)	0,74 ^{aβ} (0,14)
XTE	1,69 ^{bα} (0,24)	9,01 ^{bβ} (5,72)
Dans une même colonne, la même lettre en exposant n'indique pas de différence significative Dans une même ligne, le même symbole en exposant n'indique pas de différence significative		

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE (1,69 %) présente un pourcentage de porosité moyen significativement supérieur à GRA (0,29 %) et P60 (0,26 %) ($p < 0,05$), ces derniers présentant des pourcentages de porosité non significativement différents entre eux.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE (9,01 %) présente un pourcentage de porosité moyen significativement supérieur à P60 (1,18 %) et GRA (0,74 %) ($p < 0,05$), ces derniers présentant des pourcentages de porosité non significativement différents entre eux.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que P60, GRA et XTE avec adjonction de porosités présentent des pourcentages de porosité moyens significativement supérieurs à ceux retrouvés pour les mêmes matériaux sans adjonction de porosités ($p < 0,05$).

Les figures 82 à 84 montrent que pour P60 et GRA, les échantillons sans adjonction de porosités (groupe 1) présentent un comportement mécanique similaire à ceux avec adjonction de porosités (groupe 2).

Concernant le matériau XTE, celui-ci présente un comportement mécanique légèrement supérieur pour les échantillons du groupe 1. À titre d'exemple, pour une déformation de 0,15 la contrainte moyenne déterminée pour les échantillons du groupe 1 est de 233 MPa, alors qu'elle est de 200 MPa pour les échantillons du groupe 2. De même, le module de Young pour les échantillons avec adjonction de porosités (1799 MPa), apparaît légèrement plus faible que pour les échantillons sans adjonction de porosités (2083 MPa).

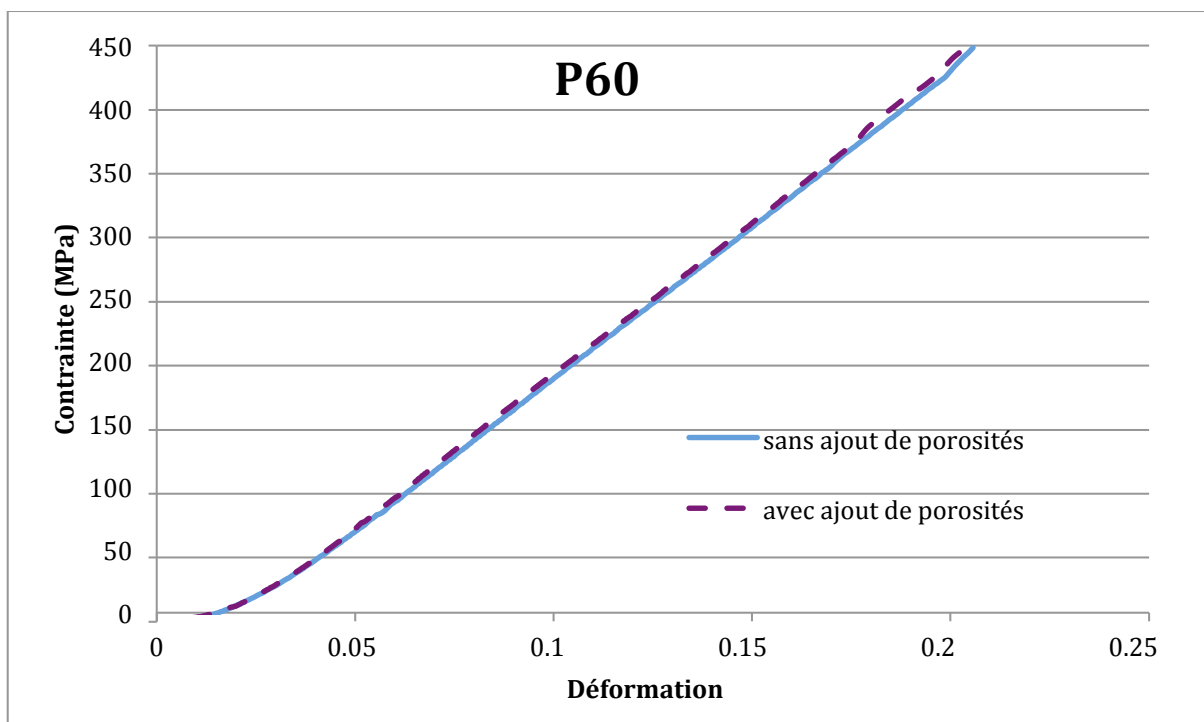


Figure 82 : courbes moyennes contrainte/déformation de P60 en compression avec et sans adjonction de porosités.

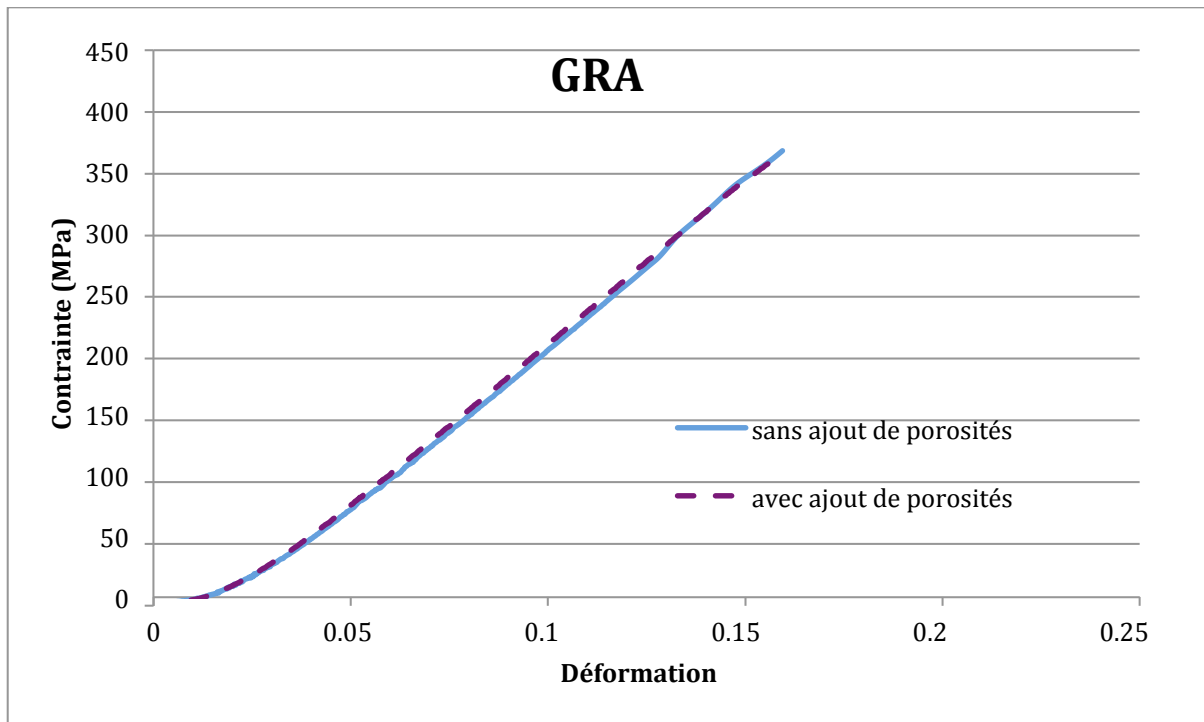


Figure 83 : courbes moyennes contrainte/déformation de GRA en compression avec et sans adjonction de porosités.

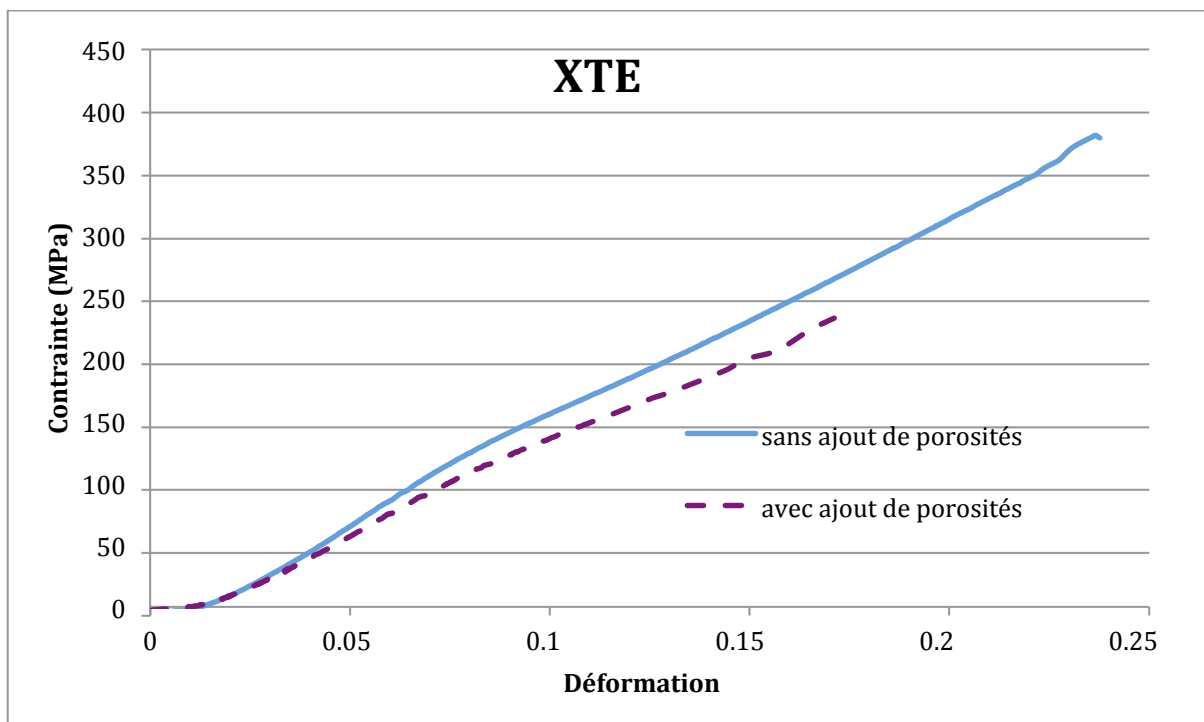


Figure 84 : courbes moyennes contrainte/déformation de XTE en compression avec et sans adjonction de porosités.

Les résultats des essais mécaniques en compression des matériaux, P60, GRA et XTE, avec et sans adjonction de porosités sont regroupés dans le tableau 22. Concernant la contrainte et la déformation à la rupture ainsi que la résilience, pour XTE, on remarque une différence notable entre les échantillons avec et sans adjonction de porosités alors que P60 et GRA ne présentent pas de différence significative entre les deux groupes pour un même matériau. S'agissant du module d'Young aucune différence notable n'est relevée entre les deux groupes pour chacun des matériaux.

Tableau 22 : valeurs moyennes ($\pm$ écart-type), en compression, de la contrainte à la rupture, de la déformation à la rupture, du module d'Young et de la résilience des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.

Matériau	Contrainte à la rupture (MPa) (écart-type)		Déformation à la rupture (écart-type)		Module d'Young (MPa) (écart-type)		Résilience ($J.m^{-3}$) (écart-type)	
	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités
P60	423,65 ^{aα} (47,57)	437,46 ^{aα} (44,37)	0,20 ^{aα} (0,2.10 ⁻¹)	0,20 ^{aα} (0,2.10 ⁻¹)	2428 ^{aα} (31)	2412 ^{aα} (154)	3,94.10 ^{7aα} (7,55.10 ⁶)	4,10.10 ^{7aα} (7,27.10 ⁶)
GRA	366,81 ^{aα} (72,61)	360,95 ^{bα} (20,06)	0,16 ^{aα} (0,2.10 ⁻¹)	0,16 ^{bα} (0,1.10 ⁻¹)	2652 ^{bα} (53)	2661 ^{bα} (23)	2,72.10 ^{7aα} (9,31.10 ⁶)	2,57.10 ^{7bα} (2,97.10 ⁶)
XTE	367,50 ^{aα} (20,06)	224,87 ^{cβ} (43,05)	0,24 ^{bα} (0,1.10 ⁻¹)	0,17 ^{abβ} (0,3.10 ⁻¹)	2083 ^{cα} (102)	1799 ^{cα} (194)	4,03.10 ^{7aα} (4,82.10 ⁶)	2,15.10 ^{7bβ} (6,50.10 ⁶)
Dans une même colonne, la même lettre en exposant n'indique pas de différence significative Dans une même ligne, le même symbole en exposant n'indique pas de différence significative								

• Contrainte à la rupture

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, non significativement différents dans leur ensemble. On note cependant que P60 (423,65 MPa) présente une contrainte moyenne à la rupture en compression supérieure à celles de GRA et XTE (respectivement 366,81 et 367,50 MPa).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que P60 (437,46 MPa) présente une contrainte moyenne à la rupture en compression significativement supérieure à GRA (360,95 MPa) ($p < 0,05$), lui-même présentant une contrainte moyenne à la rupture significativement plus élevée que XTE (224,87 MPa) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE sans adjonction de porosités présente une contrainte moyenne à la rupture en compression significativement supérieure à celle retrouvée pour XTE avec adjonction de porosités ($p < 0,05$). On note une absence de différence significative entre les échantillons de même matériau avec et sans adjonction de porosités pour P60 et GRA.

- **Déformation à la rupture**

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE (0,24) présente une déformation moyenne à la rupture significativement supérieure celle de P60 (0,20) et GRA (0,16) ($p < 0,05$), ces derniers présentant des déformations moyennes non significativement différentes entre elles.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que P60 (0,20) se déforme significativement plus avant rupture que GRA (0,16) ($p < 0,05$), tandis que XTE (0,17) se déforme plus que GRA mais moins que P60 et ce, sans différence significative.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE sans adjonction de porosités présente une déformation moyenne significativement supérieure à celle retrouvée pour XTE avec adjonction de porosités ($p < 0,05$). On note une absence de différence significative entre les échantillons de même matériau avec et sans adjonction de porosités pour P60 et GRA.

- **Module D'Young**

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE (2083 MPa) présente un module d'Young significativement inférieur à P60 (2428 MPa), lui-même présentant un module d'Young significativement inférieur à GRA (2652 MPa) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE (1799 MPa) présente un module d'Young significativement inférieur à P60 (2412 MPa), lui-même présentant un module d'Young significativement inférieur à GRA (2661 MPa) ($p < 0,05$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), non significativement différents dans leur ensemble.

- **Résilience**

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, non significativement différents dans leur ensemble.

On note cependant que GRA ($2,72 \cdot 10^7 \text{ J.m}^{-3}$) présente une résilience moyenne inférieure à celles de P60 et XTE (respectivement $3,94 \cdot 10^7$ et $4,03 \cdot 10^7 \text{ J.m}^{-3}$).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que P60 ($4,10 \cdot 10^7 \text{ J.m}^{-3}$) présente une résilience moyenne significativement supérieure à celles de GRA ($2,57 \cdot 10^7 \text{ J.m}^{-3}$) et XTE ($2,15 \cdot 10^7 \text{ J.m}^{-3}$) ($p < 0,05$), ces derniers présentant des résiliences moyennes non significativement différentes entre elles.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE sans adjonction de porosités présente une résilience moyenne significativement supérieure à celle retrouvée pour XTE avec adjonction de porosités ($p < 0,05$). On note une absence de différence significative entre les échantillons de même matériau avec et sans adjonction de porosités pour P60 et GRA.

Les figures 85 à 87 montrent le pourcentage et la répartition des porosités au sein des échantillons des différents matériaux. On remarque un regroupement des porosités à l'interface entre les deux apports pour les échantillons du groupe 1 et 2 de P60 et GRA. XTE ne présente pas de regroupement de porosités visible sur les images. Du fait de l'adjonction d'air au niveau de chaque apport, les porosités apparaissent plus nombreuses et plus volumineuses dans les échantillons du groupe 2 de P60, GRA et XTE.

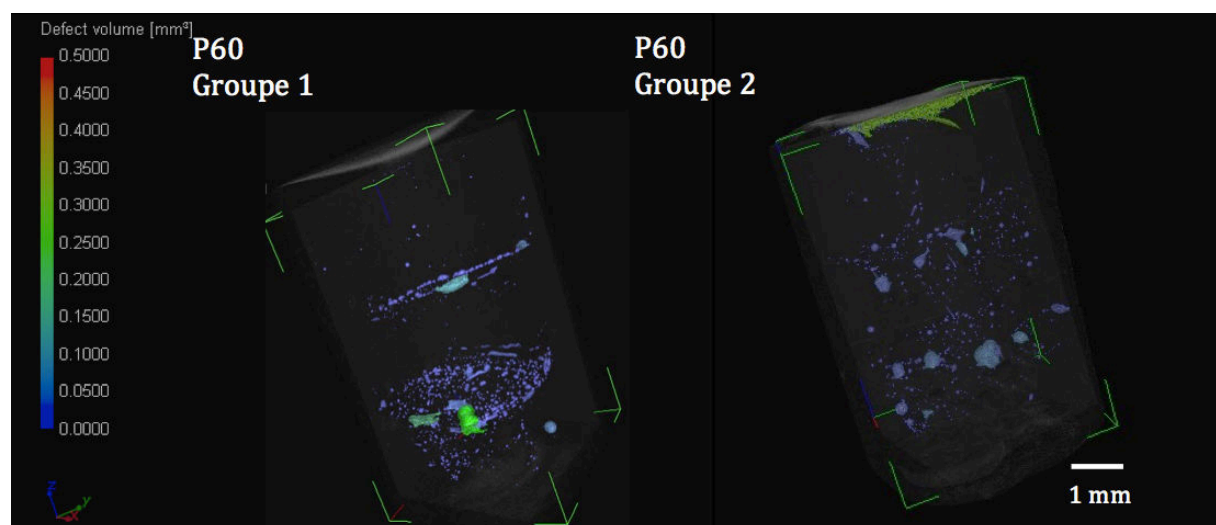


Figure 85 : reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de P60 de chaque groupe (P60 - 2 : 0,26 % et P60 - 8 : 0,96 %).

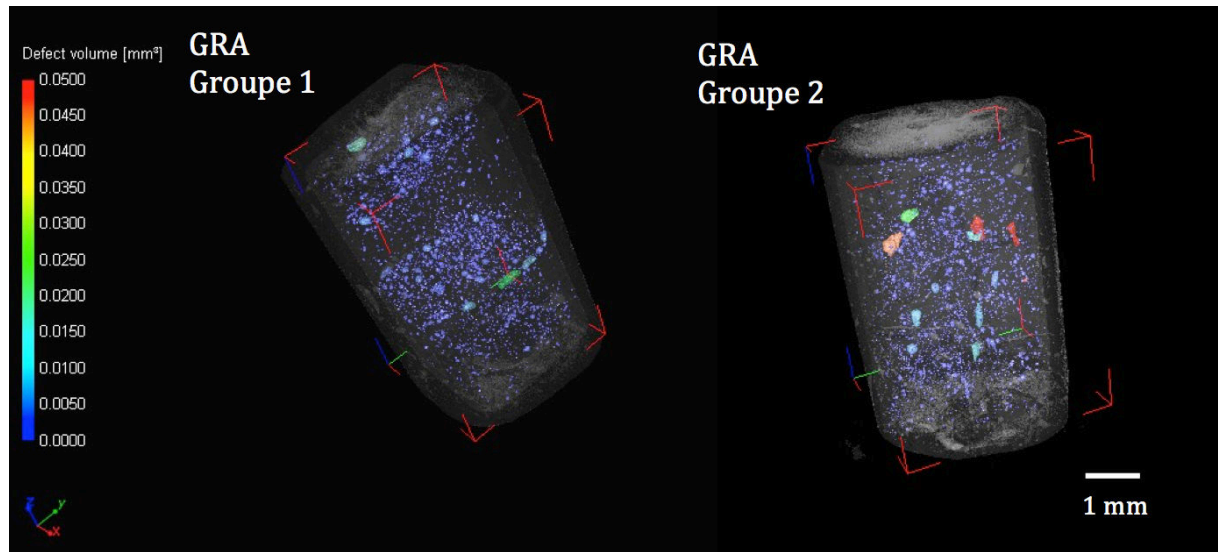


Figure 86 : reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de GRA de chaque groupe (GRA - 1 : 0,35 % et GRA - 7 : 0,56 %).

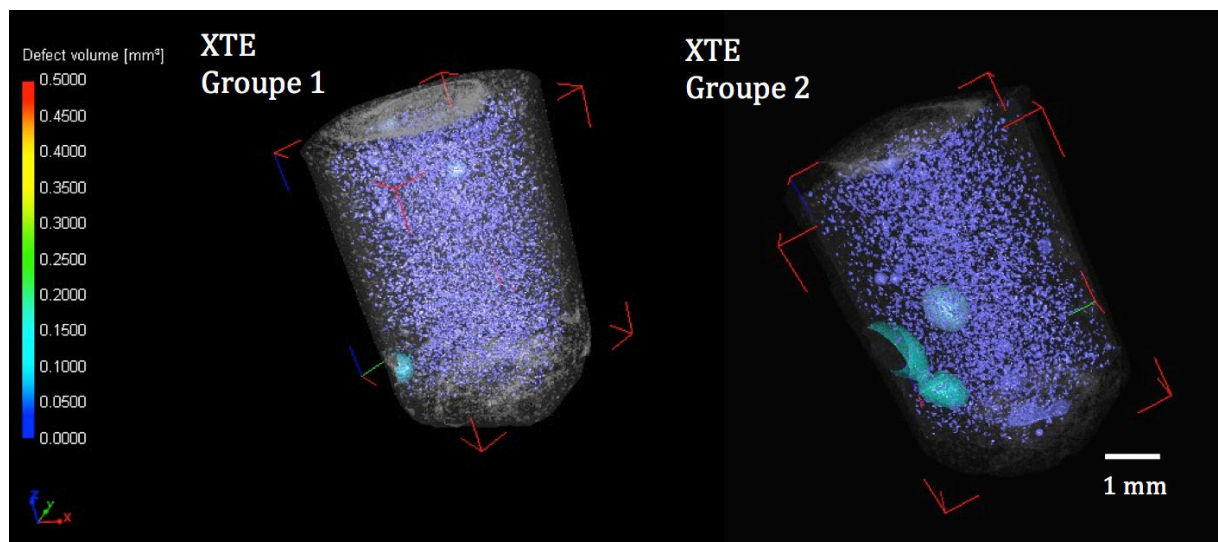


Figure 87 : reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de XTE de chaque groupe (XTE - 2 : 1,65 % et XTE - 9 : 3,38 %).

4.3.2.3 Résistance à la flexion

Les résultats des contraintes à la rupture en flexion des différents matériaux, P60, GRA et XTE, avec (groupe 1) et sans (groupe 2) adjonction de porosités selon le protocole décrit en 3.5.1.2.3 (échantillons parallélépipédiques mesurant 25 mm x 2 mm x 2 mm) sont récapitulés dans le tableau 23 et la figure 88.

Tableau 23 : contraintes à la rupture en flexion des différents matériaux ($\pm$ écart-type) avec et sans adjonction de porosités.

Matériau	Contrainte à la rupture (MPa) (écart-type)	
	sans ajout de porosités	avec ajout de porosités
P60	113,92 ^a α (8,31)	108,43 ^a α (7,13)
GRA	117,73 ^a α (12,50)	103,10 ^a α (12,74)
XTE	109,10 ^a α (6,05)	67,29 ^b β (16,93)
Dans une même colonne, la même lettre en exposant n'indique pas de différence significative Dans une même ligne, le même symbole en exposant n'indique pas de différence significative		

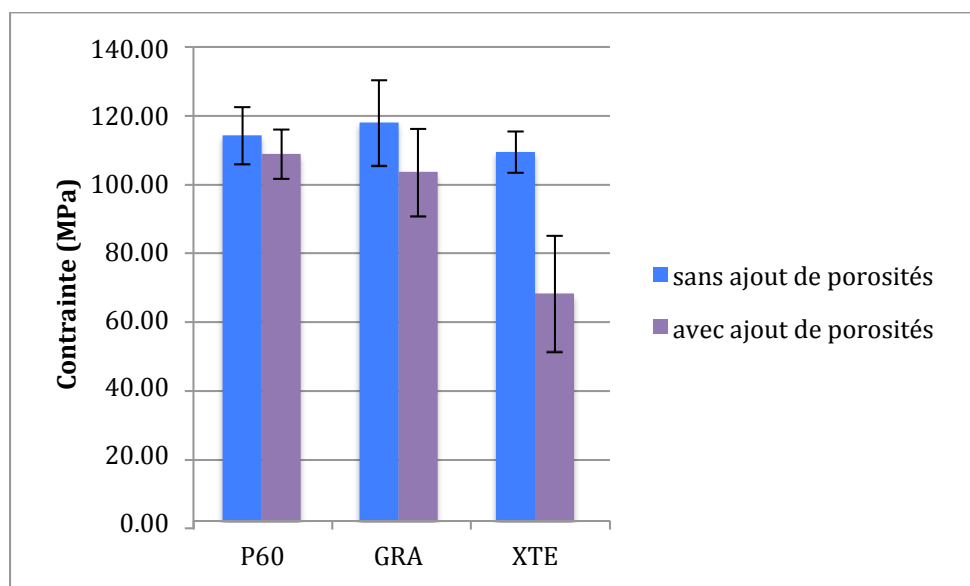


Figure 88 : contraintes à la rupture en flexion des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **sans adjonction** de porosités, non significativement différents dans leur ensemble. On note cependant que GRA (117,73 MPa) résiste mieux à la rupture en flexion que P60 (113,92 MPa) qui résiste mieux que XTE (109,10 MPa).

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour les matériaux **avec adjonction** de porosités, significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE (67,29 MPa) présente une contrainte moyenne à la rupture en flexion significativement inférieure à P60 (108,43 MPa) et GRA (103,10 MPa) ($p < 0,05$), ces derniers présentant des contraintes moyennes à la rupture non significativement différentes.

Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis indique des résultats, pour **chacun des matériaux** pris isolément (avec et sans adjonction de porosités confondus), significativement différents dans leur ensemble ($p < 0,05$). Le test T multiple de comparaison ajusté par Bonferroni indique que XTE sans adjonction de porosités présente une contrainte moyenne à la rupture significativement supérieure à celle obtenue avec adjonction de porosités ($p < 0,05$). Les matériaux P60 et GRA avec et sans adjonction de porosités présentent des contraintes moyennes à la rupture en flexion sans différence significative pour un même matériau.

Le tableau 24 récapitule la présence éventuelle de bulles au niveau du trait de fracture suite à analyse du faciès de rupture en MEBE. Les bulles sont répertoriées selon leur localisation, soit côté compression (C), soit côté traction (T).

Pour les trois matériaux, P60, GRA, et XTE, les valeurs de contrainte à la rupture en flexion les plus faibles sont retrouvées pour les échantillons qui présentent une ou plusieurs porosités sur la face en traction. La présence de petites porosités ne semble pas jouer un rôle prépondérant alors que lorsqu'il y a présence de porosités volumineuses les valeurs de résistance à la flexion chutent. La présence de porosités volumineuses sur la face en compression ne semble pas avoir un impact majeur contrairement à leur présence sur la face en traction.

Tableau 24 : valeurs de résistances à la flexion (MPa) et localisation des bulles au niveau du faciès de rupture pour chacun des échantillons avec et sans adjonction de porosités.

Matériau	sans ajout de porosités					
	1	2	3	4	5	6
P60	110,13 T/C	114,80 T/C	125,26 C	101,4 T/C	109,23 T/C	123,03 T
GRA	90,28 T/C	126,13 C	123,87 T/C	122,86 T/C	124,71 T/C	118,51 T/C
XTE	107,96 T/C	120,40 T/C	109,39 T/C	101,31 T/C	111,38 T/C	104,17 T/C
Matériau	avec ajout de porosités					
	7	8	9	10	11	12
P60	110,04 T/C	108,88 T/C	116,99 T/C	116,12 T/C	98,17 T/C	100,39 T/C
GRA	106,92 T/C	85,62 T/C	88,49 T/C	103,26 T/C	112,45 T/C	121,88 T/C
XTE	76 T/C	46,51 T/C	54,54 T/C	92,50 T/C	81,50 T/C	52,69 T/C
C = bulle(s) coté compression T = bulle(s) coté traction						

Les images 89 à 94 montrent les faciès de rupture étudiés en MEBE. On remarque distinctement la compression du réseau de polymères sur la face supérieure des échantillons (côté « 1 appui ») et la traction sur la face inférieure (côté « 2 appuis »). Les zones d'initiation et de propagation des fissures se trouvent généralement dans la zone soumise à une déformation en traction et sont étroitement liées à la présence de porosités.

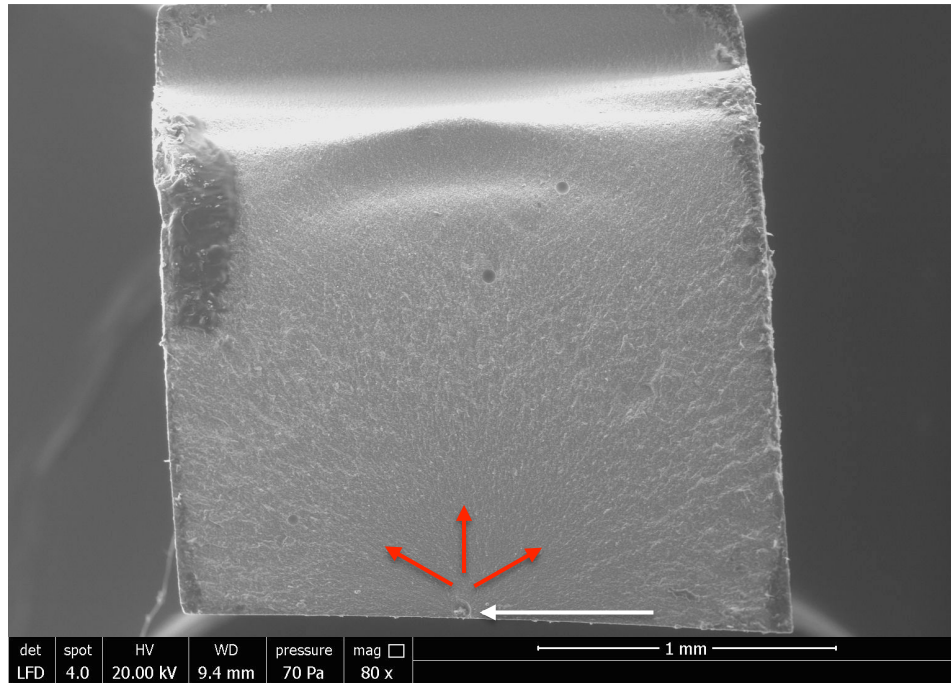


Figure 89 : image en MEBE du faciès de rupture de l'échantillon P60 - 2. Présence de porosités de faibles volumes sur les faces en traction et en compression. Zone d'initiation des fissures : flèche blanche ; trajet de propagation : flèches rouges.

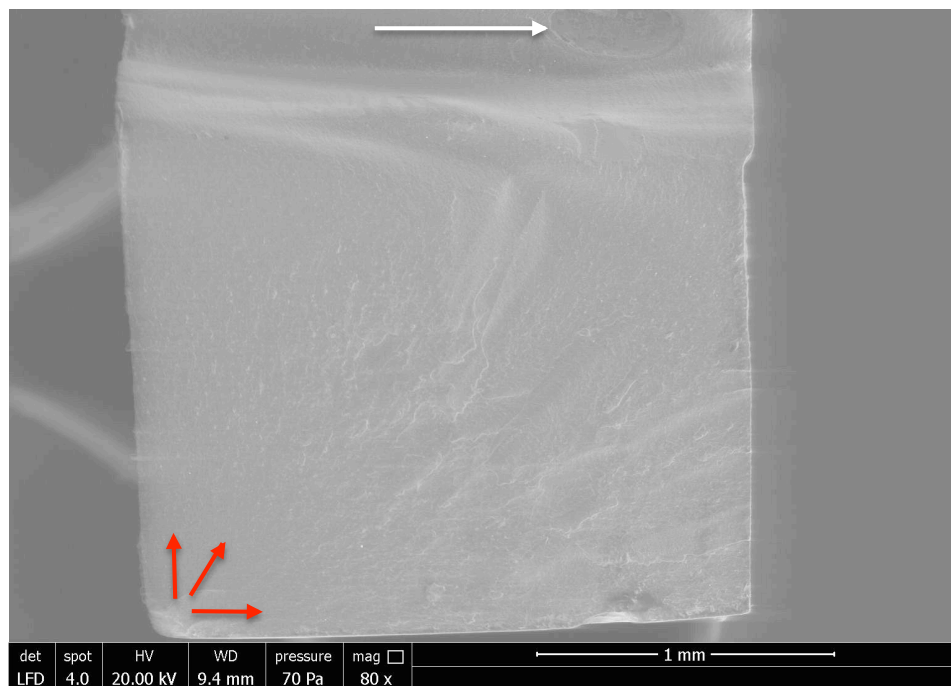


Figure 90 : image en MEBE du faciès de rupture de l'échantillon P60 - 7. Volumineuse porosité sur la face en compression : flèche blanche ; zone d'initiation et de propagation des fissures côté traction : flèches rouges.

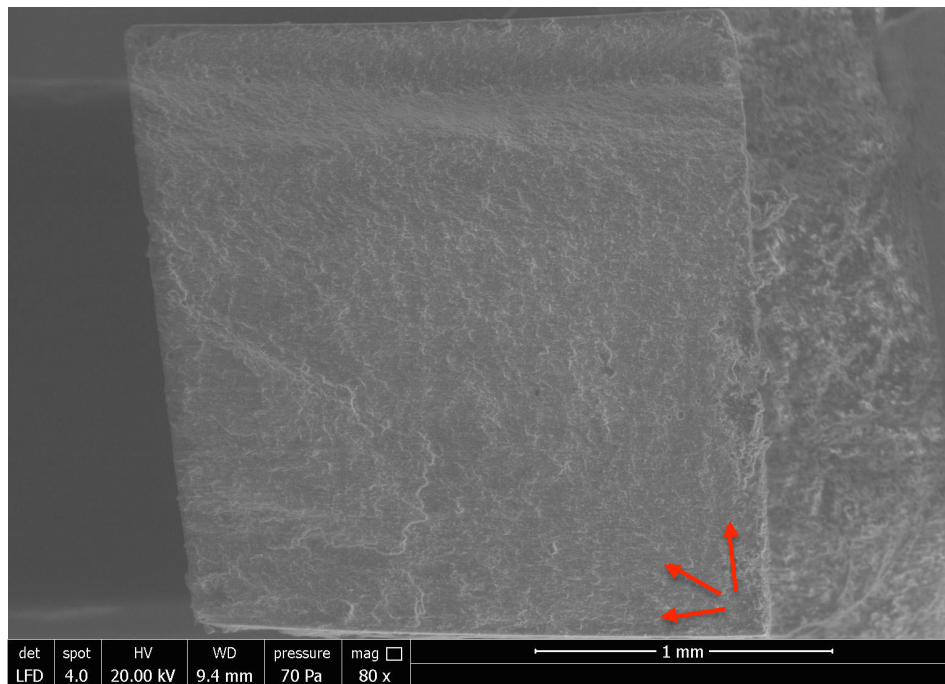


Figure 91: image en MEBE du faciès de rupture de l'échantillon GRA - 3. Porosités de faibles volumes sur les faces en traction et en compression ; zone d'initiation et de propagation de la déformation au niveau de l'angle inférieur droit côté traction : flèches rouges.

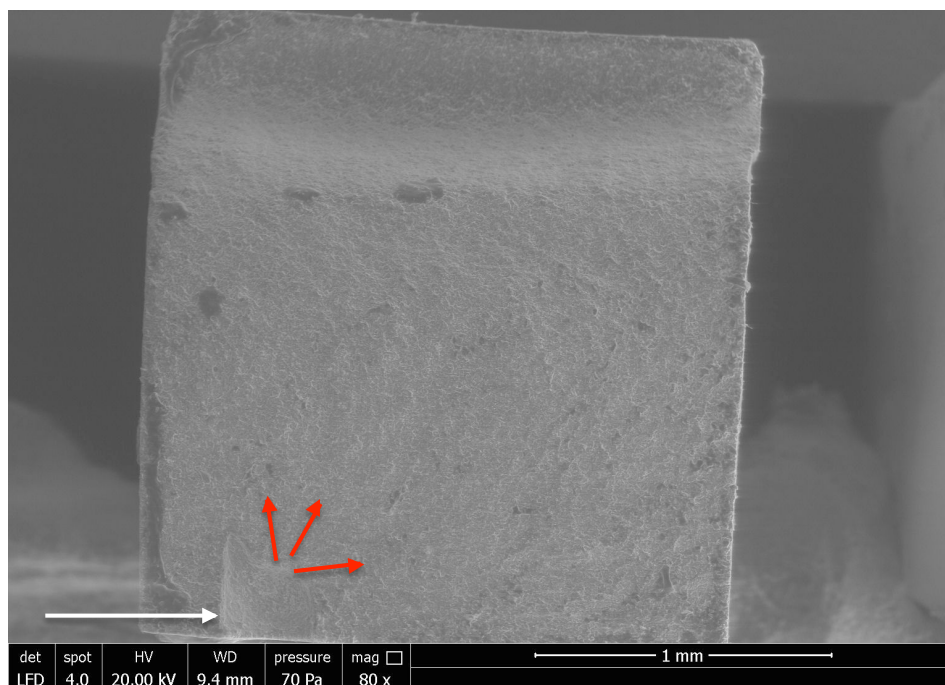


Figure 92 : image en MEBE du faciès de rupture de l'échantillon GRA - 11. Présence de petites porosités au sein du matériau. Volumineuse porosité sur la face en traction : flèche blanche ; zone d'initiation et de propagation de la déformation au niveau de cette porosité : flèches rouges.

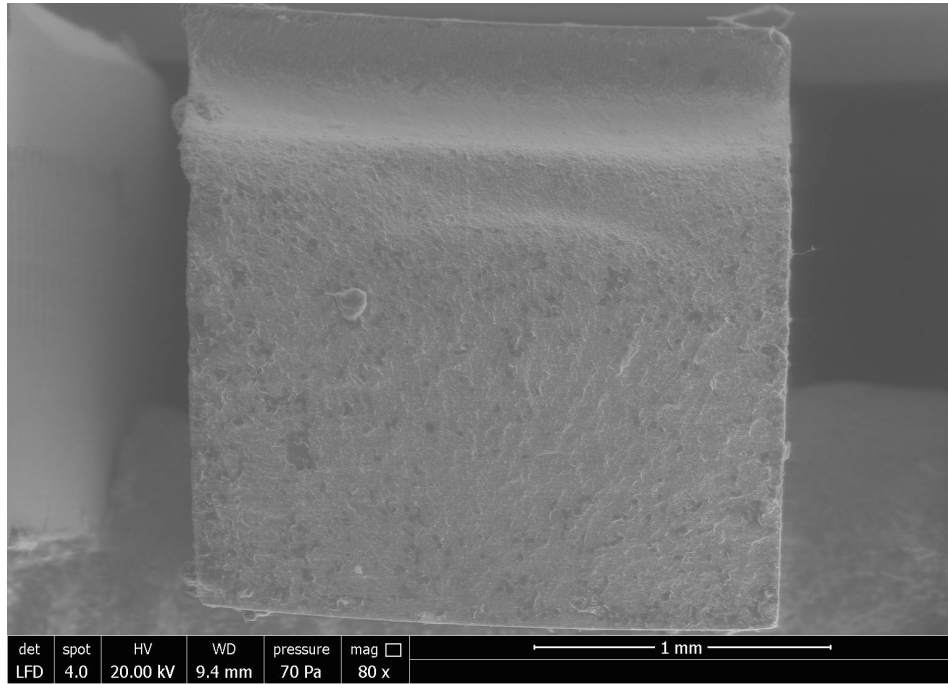


Figure 93 : image en MEBE du faciès de rupture de l'échantillon XTE - 2. Présence de porosités de faibles volumes les faces en traction et en compression. Zone d'initiation de la fracture non repérable sur l'image.

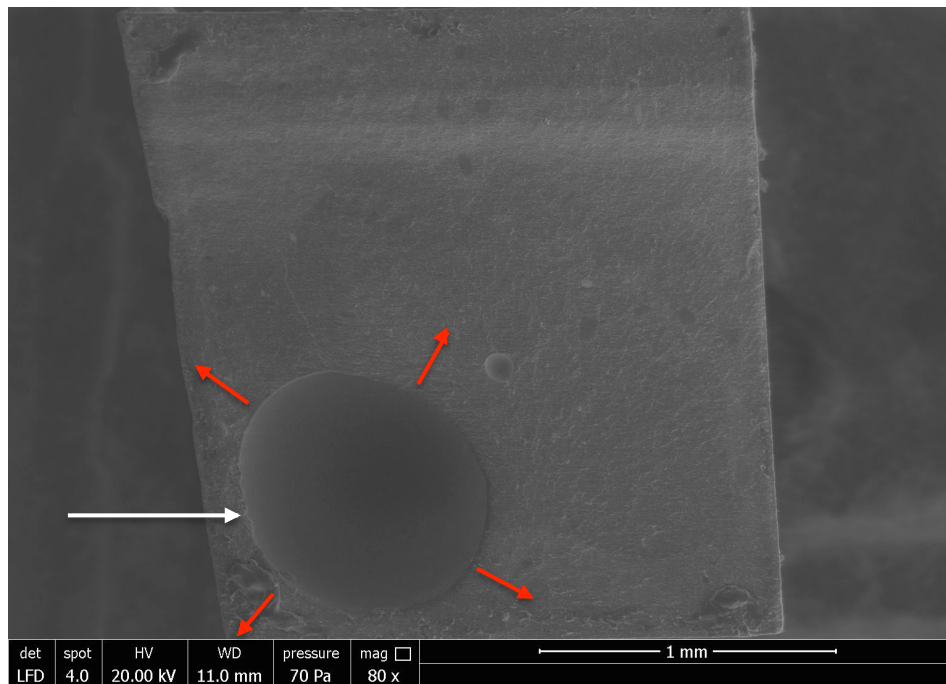


Figure 94 : image en MEBE du faciès de rupture de l'échantillon XTE - 8. Présence de petites porosités au sein du matériau. Volumineuse porosité sur la face en traction: flèche blanche ; zone d'initiation et de propagation des fissures au niveau de cette porosité : flèches rouges.

5. Discussion

5. Discussion

5.1. Caractérisation des résines composites et techniques de détermination de la porosité

La caractérisation initiale des matériaux employés dans notre travail apparaît comme une étape initiale incontournable.

- **Viscosité**

La détermination des propriétés rhéologiques des matériaux avant toute manipulation est un élément important afin d'appréhender au mieux le comportement viscoélastique en phase plastique des résines composites (Beun *et coll.*, 2008). Il apparaît tout à fait intéressant de connaître la viscosité exacte des matériaux et, ainsi, de pouvoir choisir une viscosité adaptée à la localisation, à la taille et à la morphologie de la cavité de restauration (Lee *et coll.*, 2003). Pourtant, si les fabricants qualifient parfois sur les notices leurs matériaux de « fluides » ou de « condensables », jamais les valeurs réelles de la viscosité des produits ne sont indiquées. Dans notre travail, les valeurs des viscosités retrouvées pour nos trois matériaux sont différentes (tableau 6). En premier lieu, c'est le taux de charges en volume qui peut expliquer ce différentiel. Moins la phase dispersée est importante, moins en théorie le matériau est visqueux (Bayne *et coll.*, 1998). Ainsi, XTE avec son faible taux de charges (46 % vol.) s'avère bien être le plus fluide (1 930 Pa.s). Pourtant GRA (4 200 Pa.s) avec un taux de charges de 71,4 % en volume apparaît moins visqueux que P60 (14 450 Pa.s) avec 61 % de charges. Cela signifie bien que d'autres paramètres entrent en ligne de compte.

Sans doute le type, la taille et la dispersion de taille des charges ont-ils un rôle à jouer. Les particules de ZrSiO_4 d'un diamètre compris entre 0,01 et 3,5 μm présentes dans P60 vont dans le sens d'une majoration de la viscosité par rapport à GRA et ses charges de SiO_2 d'un diamètre compris entre 0,02 à 0,05 μm . La forme plus ou moins anguleuse des particules est également susceptible d'influencer la viscosité des matériaux (Beun *et coll.*, 2009) : ces données conservées secrètes par les fabricants nous manquent toutefois pour aller plus avant dans l'explication de l'influence de la phase dispersée.

En plus des facteurs taux, type et taille des charges, la composition matricielle est susceptible, elle aussi, de jouer un rôle important (Leinfelder et Prasad, 1998 ; Leinfelder, Radz, et Nash, 1998 ; Gonçalves *et coll.*, 2009). Plus un matériau est riche en proportion de monomères de haute masse molaire comme le Bis-GMA plus il est visqueux ($\eta_{\text{Bis-GMA}} = 1200$ Pa.s). À l'inverse, des monomères de plus faible masse molaire permettent d'abaisser la viscosité (Gonçalves *et coll.*, 2009, Gajewski *et coll.*, 2012). Ainsi, c'est le jeu des proportions des différentes unités monomériques qui vont conditionner en partie la viscosité de la phase dispersante (Beun *et coll.*, 2009 ; Lee *et coll.*, 2006 ; Gonçalves *et coll.*, 2009, Gajewski *et coll.*, 2012). C'est sans doute, ici, un taux plus élevé de TEGDMA ($\eta_{\text{TEGDMA}} = 0,01$ Pa.s) (Pereira *et coll.* 2002, Gajewski *et coll.*, 2012), dans GRA qui explique pour une grande part sa plus faible viscosité comparativement à P60. En effet, avec ses

monomères de Bis-EMA ($\eta_{\text{Bis-EMA}} = 0,9 \text{ Pa.s}$) aux radicaux hydroxyles substitués et d'UDMA ($\eta_{\text{UDMA}} = 23 \text{ Pa.s}$) (Gajewski *et coll.*, 2012) de masse molaire inférieure au Bis-GMA, et, rappelons-le un taux de charges inférieur, on aurait pu attendre de P60 une viscosité inférieure à celle de GRA.

La viscosité apparaît donc comme un paramètre dépendant de différents facteurs dont le rôle très exact est difficile à quantifier.

- **Analyse tomographique**

L'étude des matériaux dans leur conditionnement et avant toute manipulation, s'avère être un élément déterminant dans l'évaluation et la compréhension de l'origine des porosités. Si, comme nous l'avons vu plus haut, l'analyse de la porosité des matériaux est possible *via* différentes techniques, il en est une qui paraît plus particulièrement indiquée : la tomographie à rayons X à haute résolution. En effet, l'absence de préparation des échantillons d'une part, la non-détérioration de ces derniers d'autre part durant l'analyse et enfin la haute définition des images obtenues en font une méthode de choix.

Toutefois, les images acquises nécessitent certains traitements numériques afin de pouvoir quantifier et qualifier le plus justement possible les éléments à étudier. Différentes possibilités s'offrent alors à l'opérateur quant à la détermination et à l'évaluation de la porosité. Ainsi, il est possible d'effectuer différents types de seuillage : automatique, semi-automatique ou encore manuel. Dans un souci de reproductibilité, nous avons fait le choix d'utiliser les modes automatiques (sélection manuelle des filtres) et semi-automatiques (sélection manuelle des filtres et détermination des régions d'intérêt) avec le logiciel VG Studio Max. Afin de valider les valeurs déterminées, nous avons également souhaité, par l'intermédiaire d'un logiciel *open source* (ImageJ), utiliser un seuillage manuel.

Les valeurs des pourcentages et des volumes moyens des porosités sont similaires avec les logiciels VG Studio Max et ImageJ. Les différences retrouvées ne peuvent donc pas permettre de conclure à la supériorité d'une méthode d'analyse sur l'autre. Dans tous les cas, les résultats obtenus sont très « opérateurs-dépendants ». Cette absence de différence nous a conforté dans l'utilisation du logiciel VG Studio Max pour notre travail. Par ailleurs, nous avons mis une seule fois en œuvre la méthode de mesure par densitométrie au cours de notre étude en parallèle à l'étude des porosités avec VG Studio Max. S'agissant d'une analyse sur des échantillons de petite taille d'une part, et d'échantillons n'étant pas utilisés ultérieurement à des fins de détermination de propriétés mécaniques d'autre part, l'emploi d'un pycnomètre et l'immersion inhérente à son usage des matériaux dans de l'eau a été envisagée. La nécessité d'échantillons de relativement petite taille en adéquation avec le volume du pycnomètre utilisé et l'immersion dans l'eau desdits échantillons sont les deux paramètres nous ayant conduit à ne pas étendre l'emploi de cette méthode à d'autres parties de notre travail. Dans l'étude de l'influence du diamètre d'un embout applicateur sur la porosité (cf. 3.4.2), la densitométrie a permis de valider les résultats obtenus en tomographie.

Les résultats légèrement supérieurs à ceux obtenus à l'aide du logiciel VG Studio Max, peuvent sans doute s'expliquer par la présence de microbulles à la surface des échantillons liée à la tension de surface faible des résines composites hydrophobes majorant le volume de liquide déplacé dans le pycnomètre. Par ailleurs, un nombre d'étapes important et la précision requise lors du réglage du niveau de l'eau confèrent à cette méthode un caractère particulièrement « opérateur-dépendant » ne plaidant pas pour son utilisation plus large dans notre travail.

Pour étudier la porosité des résines composites, d'autres méthodes ont été décrites dans la littérature comme l'utilisation de la microscopie optique ou de la microscopie électronique (Addiego, 2006). La résolution maximale que l'on peut obtenir en microscopie optique nous a fait écarter cette méthode. L'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'a pas été retenue non plus du fait de deux inconvénients majeurs qu'on peut lui opposer. En premier lieu, la nécessité de travailler sur des coupes d'échantillons requiert la destruction desdits échantillons. En second lieu, l'analyse en deux dimensions des coupes engendre *de facto* une perte d'information et contraint à une extrapolation des résultats au volume de l'échantillon. En revanche, dans notre travail, la microscopie électronique à balayage, et particulièrement en mode environnemental permettant de s'abstenir de toute préparation, s'avère intéressante pour observer les faciès de rupture des échantillons soumis aux tests de flexion (cf. 3.5.2.3) et constater l'éventuelle présence de porosités.

- **Masse du matériau**

Les pourcentages de porosité déterminés pour les seringues de matériaux avant toute manipulation ont soulevé la question du respect effectif de la masse de résine composite conditionnée par les fabricants. Il s'avère après mesure que la masse de matériau contenue dans chacune des seringues correspond bien à la masse annoncée par les industriels (tableau 7). Les porosités initiales présentes dans la seringue soulèvent également la question des techniques de conditionnement d'un liquide visqueux dans une seringue. Malgré nos demandes répétées, aucun fabricant n'a souhaité répondre à nos interrogations en s'abritant derrière le secret de fabrication. La concordance des quantités de matériau annoncées et des quantités mesurées laisse néanmoins penser que les fabricants, sans doute conscients de l'inclusion accidentelle de porosités au cours du conditionnement en seringue, raisonnent en termes de masse et non pas de volume.

5.2. Manipulation clinique des matériaux

- **Influence de la manipulation clinique des matériaux sur la porosité**

Dans notre étude, la viscosité du matériau apparaît comme ayant un impact sur la porosité. L'analyse des seringues complètes avant toute manipulation indique que XTE présente un taux de porosité moyen (1,34 %) significativement plus élevé que GRA (0,38 %) et P60 (0,27 %), ces deux derniers matériaux présentant des taux de porosités moyens non significativement différents entre eux (tableau 11). On comprend bien que la nature chimique du matériau est un facteur pouvant influencer le taux de porosités des résines composites conditionnées (Opdam *et coll.*, 1996). Les résines composites de viscosités différentes peuvent être obtenues en faisant varier la nature et les proportions des différents éléments constitutifs (Bayne *et coll.*, 1998 ; Prasad et Leinfelder, 1998 ; Lim *et coll.*, 2002 ; Lee *et coll.*, 2003). Ainsi, l'emploi de monomères de haute ou de faible masse molaire, l'emploi de monomères aliphatiques ou présentant des noyaux aromatiques, l'emploi de charges en proportions plus ou moins importantes et plus ou moins volumineuses permettent d'obtenir le matériau de la viscosité recherchée (Lee *et coll.*, 2006 ; Beun *et coll.*, 2009). XTE est le matériau le moins chargé (46 % vol.) de nos trois résines composites. Or, à volume équivalent, moins un matériau est chargé, plus grand est son volume matriciel. Les porosités s'invitant au détriment de la phase matricielle et non pas de la phase dispersée, on comprend bien que XTE peut potentiellement présenter plus de porosités que GRA et P60 (Chadwick *et coll.*, 1989). Cependant, le taux de charges ne peut à lui seul expliquer les différences entre les résultats, puisque à l'inverse, GRA (71,4 % vol.) plus chargé que P60 (61 % vol.) présente un taux de porosité significativement supérieur. La nature des monomères constitutifs et leurs diverses proportions faisant du P60 le matériau le plus visqueux, influence certainement également les résultats. On peut penser qu'au cours des phases de conditionnement, l'introduction accidentelle de porosités se produit plus difficilement au sein même des matériaux les plus visqueux par simple opposition physique à l'inverse de matériaux plus fluides.

On note une grande hétérogénéité en termes de pourcentage de porosité et de volume moyen des porosités dans les seringues de P60 et GRA (tableaux 8 à 9 et 11 à 12). Pourtant, pour chacun des matériaux pris isolément, les lots de seringues étudiés sont identiques. On peut dès lors penser que c'est effectivement bien la phase industrielle du conditionnement, au moment même du remplissage des seringues, qui est à l'origine de l'inclusion d'air (Ogden, 1985 ; Van Dijken *et coll.*, 1986 ; Ironside et Makinson, 1993, Baudin *et coll.*, 2009). On remarque que les bulles sont plus favorablement localisées contre les parois de la seringue pour P60 et GRA (figures 34 à 36, 40 et 42) alors que celles-ci sont incluses dans le matériau pour XTE (figures 46 à 48). Du fait de leur viscosité plus élevée, P60 et GRA auront plutôt tendance à emprisonner l'air présent dans la seringue contre les parois de cette dernière. Pour P60, ces bulles sont sans doute ensuite étirées puis fractionnées sous la pression de remplissage de la seringue formant ainsi une trainée de porosités aux volumes décroissants (figures 34 à 36). L'emprisonnement d'air est particulièrement, également, marqué pour GRA, où les porosités sont principalement situées dans la zone de rétrécissement de la seringue. Sans doute la configuration géométrique de la seringue de GRA plus large et moins longue que celle de P60 d'une part mais également la viscosité du matériau ont favorisé un

emprisonnement d'air entre ce dernier et les parois des seringues au cours du remplissage. À contrario, les résultats mesurés pour les seringues de XTE présentent une certaine homogénéité, avec des porosités plus nombreuses, plus petites et diffuses au sein même du matériau, laissant penser que leur inclusion se produit préférentiellement au cours de la phase de mélange des différents monomères et moins au cours de la phase de remplissage de la seringue. Toutefois, les secrets de fabrication autour des méthodes de conditionnement utilisées par les industriels ne nous permettent pas d'analyser et de comprendre pleinement ces phénomènes.

S'agissant des échantillons cylindriques de 8 mm de diamètre réalisés en vidant intégralement le contenu des seringues préalablement analysées et construits par incréments de 2 mm de hauteur successivement polymérisés (cf. 3.4.1), on remarque encore une fois que plus le matériau est fluide et plus il présente de porosités en son sein. Ainsi, les échantillons XTE présentent un pourcentage de porosité moyen (1,72 %) significativement plus important que les échantillons GRA (0,76 %), eux-mêmes présentant un taux de porosité moyen significativement supérieur aux échantillons P60 (0,25 %) (tableau 11 et figure 52). Ces résultats peuvent s'expliquer pour les mêmes raisons que celles précédemment citées (nature et proportion matricielle, pourcentage, taille, type de charges).

Les résultats du taux de porosité après manipulation retrouvés pour XTE apparaissent significativement plus élevés que ceux déterminés avant manipulation. L'explication de cette augmentation réside principalement dans l'utilisation d'un embout applicateur (cf. discussion sur l'influence du diamètre de l'embout applicateur). Pour P60 et GRA, les résultats ne sont pas significativement différents avant et après manipulation or, on remarque que les bulles présentes au sein des échantillons sont géographiquement et morphologiquement différentes. Effectivement, P60 et GRA présentent des porosités relativement allongées, principalement à l'interface entre les différents apports de matériaux (figures 37 à 39 et 43 à 45). Plusieurs hypothèses permettent alors d'expliquer l'origine de cette nouvelle porosité. Les différents prélèvements de matériaux ont été réalisés à l'aide d'une spatule or, dès cette étape, la découpe du matériau va potentiellement engendrer une surface irrégulière, surface qui viendra au contact d'un précédent incrément préalablement photopolymérisé emprisonnant *de facto* de l'air (Ironsides et Makinson, 1993). On comprend donc bien, ici, l'intérêt de condenser les incréments à l'aide d'un fouloir afin d'une part, d'éliminer les porosités potentiellement présentes au sein du matériau et d'autre part, d'obtenir une adaptation optimale des deux incréments entre eux et avec les parois du moule (Jorgensen et Hisamitsu, 1983 ; Chohayeb *et coll.*, 1989 ; Jordan et Suzuki 1992 ; Opdam *et coll.*, 1996).

Cependant, si la pression exercée permet une élimination d'une partie des porosités présente au sein du matériau et à l'interface entre les deux incréments successifs, celle-ci peut également engendrer des irrégularités à la surface du nouvel incrément, renouvelant ainsi la problématique (Van Dijken *et coll.*, 1986 ; Ironsides et Makinson, 1993). La pression exercée par le fouloir va engendrer une dépression du matériau associée à un soulèvement de celui-ci sur le pourtour de l'instrument. La surface en résultant possède donc potentiellement une topographie complexe, rendant la coaptation entre deux incréments moins favorable

(Ironsides et Makinson, 1993). De plus, lors du retrait de l'instrument de condensation, le matériau peut adhérer au fouloir et ainsi, être étiré avant de retomber, déformé sous son propre poids, englobant potentiellement de l'air (Hansen et Asmussen, 1989 ; Ironsides et Makinson, 1993).

La nature plus visqueuse de P60 par opposition à GRA autorise sans doute une pression de condensation plus importante permettant une meilleure élimination des porosités à l'interface et au sein du matériau ainsi qu'une intimité plus étroite entre les différents incréments allant dans le sens de l'explication de nos résultats avec un taux de porosité significativement plus faible pour P60. Concernant XTE, du fait de ses propriétés rhéologiques, il n'est pas condensé mais injecté au sein du moule, ce qui ne permet pas l'élimination d'une partie des porosités comme c'est le cas pour P60 et GRA (Boskocevic *et coll.*, 1991 ; Fano *et coll.*, 1995 ; Opdam *et coll.*, 1996). Au contraire, la nature fluide du matériau aura tendance à englober l'air présent au sein du moule et donc à majorer ladite porosité.

S'agissant du volume moyen des porosités après manipulation, on ne note pas de différence significative entre les différents matériaux, toutefois ces valeurs apparaissent significativement inférieures aux valeurs retrouvées avant manipulation (tableau 12). La manipulation du matériau, soit à l'aide d'un embout applicateur, soit à l'aide d'une spatule et d'un fouloir, a fractionné les porosités présentes en bulles de plus faibles volumes (Medlock *et coll.*, 1985). De plus la présence de TEGDMA au sein des trois matériaux peut expliquer également pour une part les pourcentages plus élevés et les volumes moyens plus faibles retrouvés après manipulation puisque celui-ci va engendrer un réseau polymère relativement hétérogène tendant à majorer la présence de microporosités entre les *clusters* de polymères (Rey *et coll.*, 2002). On peut également penser que la contraction de prise génère une contraction des porosités présentes avant la polymérisation entraînant alors potentiellement une diminution du volume moyen desdites porosités.

On constate donc au final, que la manipulation des matériaux, quel que soit leur viscosité, modifie la porosité initiale (Hansen et Asmussen, 1989 ; Chadwick *et coll.*, 1989 ; Ironsides et Makinson, 1993) : les inclusions d'air, après constitution des échantillons, sont plus nombreuses mais moins volumineuses en moyenne que dans les seringues.

- **Influence du diamètre de l'embout applicateur**

Afin d'évaluer l'influence de l'embout applicateur sur la porosité d'une résine composite fluide, nous avons comparé le taux et le volume moyen des porosités d'une seringue de XTE et ceux d'échantillons réalisés à partir de ladite seringue (cf. 3.4.2).

Le taux (1,28 %) et le volume moyen des porosités ($1,89 \cdot 10^{-04} \text{ mm}^3$) déterminés au sein de la seringue de matériau (tableau 13) sont en accord avec ceux retrouvés dans le chapitre précédent et s'explique pour les mêmes raisons que précédemment citées.

L'analyse tomographique des échantillons montre des valeurs moyennes de pourcentages de porosité non significativement différentes entre elles, quel que soit l'embout applicateur employé. Il n'apparaît donc qu'aucune corrélation, pour le matériau testé et selon nos conditions expérimentales, ne peut être établie entre le diamètre de l'embout applicateur et le pourcentage et le volume des porosités (tableau 13, figures 53 et 54).

Qu'il s'agisse de la seringue initiale de XTE ou des échantillons, on retrouve des porosités diffuses dans l'ensemble du matériau (figures 55 et 56). Certains auteurs ont démontré que l'usage d'un embout applicateur est susceptible d'influencer la formation de porosités par rapport à la seringue, ce qui est en accord avec nos résultats (Jørgensen et Hisamitsu, 1983 ; Ogden, 1985 ; Ironside et Makinson, 1993 ; Nazari *et coll.*, 2013). En effet, dans notre étude, la moyenne des pourcentages de porosité des échantillons (2,38 %) est significativement supérieure au pourcentage de porosité retrouvé pour la seringue de XTE (1,28 %).

Il est intéressant de noter que le volume des porosités dans la seringue initiale de XTE ($1,89.10^{-04} \text{ mm}^3$) est significativement supérieur au volume moyen des porosités dans les échantillons ($6,50.10^{-05} \text{ mm}^3$), et ce, quel que soit l'embout applicateur utilisé. Pourtant, la compression exercée sur le matériau par l'avancée du piston de la seringue aurait pu générer, au moment du passage de la résine dans l'embout applicateur, un regroupement de plusieurs microporosités pouvant fusionner et engendrer dès lors, des porosités plus volumineuses. Cependant, ces porosités encapsulées sont, sans doute, au moment du passage de la résine dans la partie métallique étroite de l'embout applicateur, fractionnées en porosités de plus faibles volumes, expliquant pour une part nos résultats (Asmussen, 1977 ; Fishel et Tay, 1977 ; Gjerdet et Hegdahl 1978 ; Metlock *et coll.*, 1985 ; Fano *et coll.*, 1995).

Si dans les échantillons les porosités apparaissent moins volumineuses que dans la seringue initiale, elles apparaissent en revanche plus nombreuses. Ce constat peut s'expliquer de différentes manières. En premier lieu, l'air présent dans l'embout applicateur non encore utilisé peut être en partie emprisonné au sein de la résine en cours d'extrusion (Jørgensen et Hisamitsu, 1983). En second lieu, la faible viscosité de XTE, et l'impossibilité de condenser ce type matériau limite la possibilité d'éliminer les porosités encapsulées, tant au sein du matériau qu'entre le matériau et les parois cavitaires (Jorgensen et Hisamitsu, 1983 ; Kemp-Scholte et Davidson, 1990). De plus, comme nous l'avons déjà évoqué plus avant, la présence de TEGDMA tend également à majorer le taux de porosité.

En outre, le déplacement de la partie métallique de l'embout au sein du matériau après sa dépose peut aussi participer à une nouvelle inclusion de porosités (Chuang *et coll.*, 2001). Enfin, le retrait de l'embout applicateur peut également, engendrer un soulèvement du matériau, du fait de sa nature fluide, tendant à promouvoir l'inclusion d'air (Ironside et Makinson, 1993).

À l'inverse, il est à noter que les porosités qui sont logées à la périphérie de la résine contre les parois métalliques de la partie terminale de l'embout vont pouvoir être libérées à la sortie dudit embout : ce facteur tend, lui, vers une limitation de l'inclusion de porosités.

Ce phénomène est d'ailleurs audible par l'opérateur et s'objective par un son d'éclatement de la porosité à sa sortie de l'embout. Cependant pour que cette porosité soit effectivement éliminée, il est nécessaire que l'embout soit placé contre une paroi cavitaire verticale et non pas positionné au cœur du matériau en cours d'extrusion sous peine d'inclure ladite porosité au sein la restauration.

Dans notre étude, l'inclusion de porosités ne semble donc pas dépendre du type d'embout applicateur mais bien de la manipulation du matériau elle-même, ce qui est en accord avec l'étude de Nazari *et coll.* (2013).

- **Influence de la technique incrémentielle**

Afin d'observer l'influence de la technique incrémentielle sur l'inclusion de porosité, nous avons comparé des échantillons de chacun des matériaux réalisés soit en deux apports successifs photopolymérisés en un temps (groupe A), soit en deux apports successivement photopolymérisés (groupe B).

Pour les mêmes raisons que précédemment citées, on remarque encore une fois, que XTE (3,07 %) contient significativement plus de porosités que GRA (0,50 %), lui-même en contenant significativement plus que P60 (0,05 %) (Tableau 14 et figure 57).

Concernant les volumes des porosités des différents matériaux, on constate que XTE contient des porosités dont le volume moyen est significativement plus important que pour P60 et GRA (tableau 15 et figure 58). Encore une fois, la nature compactable des matériaux P60 et GRA par rapport à celle de XTE explique sans doute ces résultats.

On note l'influence du protocole de réalisation puisque les échantillons du groupe B de XTE présentent un pourcentage de porosité significativement supérieur à celui du groupe A et que P60 et GRA du groupe B présentent des pourcentages supérieurs mais non significativement différents. Parallèlement, pour les volumes moyens des porosités, on note que le groupe B présente globalement des valeurs supérieures mais non significativement différentes. On peut donc penser qu'ici, c'est l'air inclus entre le premier incrément photopolymérisé et le second qui est à l'origine de ce résultat. Sans doute, chaque incrément représente-il une nouvelle source d'inclusion d'air difficile à éliminer, venant se surajouter aux différentes raisons préalablement décrites (Van Dijken *et coll.*, 1986 ; Hansen et Asmussen, 1989 ; Chohayeb *et coll.*, 1989 ; Jordan et Suzuki 1992 ; Ironside et Makinson, 1993 ; Opdam *et coll.*, 1996). L'observation visuelle des différents échantillons du groupe B (figures 59 à 61) montre bien un regroupement des bulles dans la zone de jonction entre les deux appositions de matériau pour P60 et GRA. Cette distinction n'est en revanche pas perceptible pour le matériau XTE. Cela peut s'expliquer soit, par son aptitude à l'étalement, autorisant une bonne adaptation du matériau à l'interface, soit, par un très grand nombre de bulles réparties uniformément dans l'intégralité de l'échantillon masquant ainsi potentiellement la zone interfaciale (Ferdianakis, 1998 ; Fruits *et coll.*, 2002).

La non-polymérisation du premier apport permet sans doute une meilleure cohésion

entre les deux incréments, expliquant l'absence de regroupement significatif de bulles à l'interface pour les échantillons du groupe A.

5.3. Impact de la porosité sur différentes propriétés des matériaux

5.3.1. Impact de la porosité sur le comportement physico-chimique des matériaux

- **Contraintes de polymérisation**

Afin d'observer un potentiel impact de la porosité sur les contraintes développées au cours de la contraction de prise de nos trois matériaux, nous avons mesuré et comparé lesdites contraintes à partir d'échantillons fabriqués à l'aide de la résine composite simplement extrudée des seringues, ou bien à partir d'échantillons à l'intérieur desquels nous avons introduits artificiellement 1,8 ml d'air réparti en 9 points d'injection (cf. 3.5.1.1).

Au cours du processus de polymérisation radicalaire en chaîne d'une résine composite, le matériau connaît une variation dimensionnelle allant dans le sens d'une contraction. En effet, la conversion des monomères en un réseau de polymères se fait au détriment du volume, les liaisons de Van der Waals (de l'ordre de 0,3 à 0,4 nm) initialement présentes entre les monomères étant remplacées par des liaisons covalentes plus courtes entre les molécules (de l'ordre de 0,15 nm) (Rees et Jacobsen, 1989 ; Watts et Cash, 1991 ; Attin *et coll.*, 1995 ; Davidson et Feilzer, 1997 ; Yap *et coll.*, 2000). Autant un fort taux de conversion est un élément intéressant en termes de qualité mécanique du matériau, autant il engendre un retrait de prise plus important potentiellement délétère pour la restauration (Venhoven *et coll.*, 1996). Du fait du collage aux tissus dentaires, la polymérisation après le point gel est à l'origine d'une contrainte interne au matériau et sur les parois de la cavité qui ne peut plus être dissipée du fait de la rigidité du réseau de polymères. La contrainte interne maximale apparaît durant la phase initiale de la polymérisation après le point gel et diminue ensuite avec le temps (Feilzer *et coll.*, 1988 ; Alster *et coll.*, 1997). L'ensemble de ces phénomènes dans le volume confiné d'une cavité dentaire joue un rôle essentiel dans l'adaptation marginale finale de la restauration : si la contrainte interne est supérieure à la capacité d'adhésion des matériaux/adhésifs employés au contact de la structure dentaire, il en résulte une discontinuité à l'interface voire une fracture du substrat ou du matériau lui-même (Davidson *et coll.*, 1984. Mortier, 2009), potentiellement à l'origine de percolation bactérienne ou de fluides oraux aboutissant à une dégradation inévitable de la restauration (Benetti *et coll.*, 2014).

La méthode la plus fréquemment rencontrée et validée dans la littérature pour mesurer les contraintes développées au cours de la polymérisation est l'utilisation d'une machine de traction associée à une cellule de force (Bowen, 1967 ; Feilzer *et coll.*, 1987 ; Bouschlicher *et coll.*, 1997). D'autres techniques telles que la photo-élasticité ont été également rapportées (Kinomoto et Torii, 1998 ; Ausiello *et coll.*, 2002 ; Ernst *et coll.*, 2004). Les valeurs de mesure de contraintes retrouvées dans la littérature s'inscrivent dans une fourchette

allant de moins de 1 MPa à plus de 15 MPa (Ferracane, 2008). Cette fourchette large s'explique par les différences de matériel et de conditions expérimentales employées, n'autorisant pas les analyses inter-études mais permettant les comparaisons entre les matériaux intra-étude. Le facteur vraisemblablement le plus important à l'origine de ces différences entre les expérimentations est la variation de la compliance du système utilisé (Musanje *et coll.*, 2005). En effet, dans les valeurs mesurées, en plus des forces engendrées directement par le composite se rétractant, interviennent la déformation du système de mesure, la nature et la géométrie des éléments de fixation de l'échantillon et le collage du matériau auxdits éléments. Un autre élément important est l'inclusion ou non d'un système de *feedback* qui permet de compenser la variation dimensionnelle de l'échantillon au cours de la contraction, diminuant ainsi la compliance inhérente aux structures de soutien (Alster *et coll.*, 1997 ; Laughlin *et coll.*, 2002 ; Witzel *et coll.*, 2007 ; Lee *et coll.*, 2007 ; Goncalves *et coll.*, 2007). Dès lors, il y a une difficulté inhérente à comparer des valeurs obtenues dans des configurations expérimentales différentes. Ainsi, dans notre travail, l'utilisation de cylindres de PMMA et non pas d'acier ou de verre, le collage du matériau à l'aide d'un adhésif sur lesdits cylindres et l'absence de système de *feedback* tendent à minorer en valeur absolue les valeurs mesurées.

Dans notre étude, XTE est le matériau qui engendre le plus de contraintes de contraction (1,68 MPa à 540 secondes), tandis que P60 (1,03 MPa à 540 secondes) et GRA (0,96 MPa à 540 secondes) présentent des valeurs significativement inférieures (tableau 16 et figures 63 à 66). Ces résultats peuvent s'expliquer à nouveau du fait de la composition des différents matériaux. Des études ont montré qu'une concentration importante de TEGDMA, petite molécule aliphatique, favorise l'apparition de contraintes du fait d'une contraction de polymérisation et d'un taux de conversion majorés d'une part par la densité de doubles liaisons plus importante de ces monomères diluants et d'autre part par la mobilité également plus importante de ces molécules (Feilzer et Dauvillier, 2003 ; Dewaele *et coll.*, 2006 ; Goncalves *et coll.*, 2008 ; Gajewski *et coll.*, 2012). Cela étant, nos matériaux présentant tous trois du TEGDMA dans leur matrice, c'est très vraisemblablement une proportion importante de ce monomère dans la résine de basse viscosité XTE qui explique en partie les différences entre les résultats. Cependant c'est sans doute vers la phase dispersée qu'il faut se pencher. En effet, différentes études ont montré que les contraintes de polymérisation sont liées davantage au taux de charges qu'à la composition matricielle (Condon et Ferracane, 2000 ; Chen *et coll.*, 2001 ; Calheiros *et coll.*, 2004). On comprend alors que XTE avec son taux de charges de 46 % en volume soit le matériau qui génère significativement le plus de contraintes de contraction par rapport à GRA et P60 et leurs taux de charges plus élevés, respectivement de 71,4 % et de 61 % en volume. Une étude en relation avec l'utilisation en fond de cavité de résines fluides à des fins de diminution des contraintes de polymérisation montre que ce procédé n'aboutit pas au résultat escompté (Cadenaro *et coll.*, 2009), ce qui est en accord avec nos résultats.

La porosité du matériau est en théorie susceptible de jouer un rôle non négligeable dans la contraction de prise : en effet, les bulles d'air présentes au sein du matériau emprisonnent de l'oxygène qui inhibe la polymérisation des résines composites, diminuant

ainsi le taux de conversion et altérant potentiellement ses propriétés mécaniques (Evans, 2006). De plus, la présence de ces bulles en quantité importante peut engendrer, sous les contraintes de polymérisation, des lignes de décohérence au cœur du matériau potentiellement à l'origine de complications postopératoires (Ferracane *et coll.*, 1992). Dans notre étude, deux points marquants sont à souligner. En premier lieu, XTE est le matériau présentant dans toutes nos expérimentations le taux de porosité moyen le plus élevé. Ce taux de porosité n'apparaît pas suffisant pour générer effectivement une diminution des contraintes. Ni la diminution du volume matriciel pour un volume d'échantillon donné, ni l'inhibition de la polymérisation dans les porosités n'ont pu influencer significativement à la baisse les contraintes. Le deuxième élément marquant va dans le même sens. Lorsque l'on compare pour un seul et même matériau les valeurs de contraintes des échantillons avec ou sans adjonction artificielle de porosités, celles-ci ne présentent pas de différence significative.

La proportion de porosité rapportée au volume total de l'échantillon n'apparaît pas ici suffisante pour avoir une influence en termes de génération de contraintes de contraction.

- **Absorption d'eau et solubilité**

Afin d'observer le potentiel impact de la porosité sur l'absorption d'eau et la solubilité de nos matériaux, nous avons mesuré et comparé ces propriétés à partir d'échantillons fabriqués à l'aide de la résine composite simplement extrudée des seringues, ou bien à partir d'échantillons à l'intérieur desquels nous avons introduits artificiellement 1,8 ml d'air réparti en 9 points d'injection (cf. 3.5.1.2).

L'absorption d'eau et la solubilité sont deux caractéristiques de nos matériaux d'obturation que l'on ne peut négliger. La solubilité intervient dans la dégradation des restaurations et dans leur biocompatibilité du fait de la libération de différentes espèces chimiques potentiellement nocives. L'absorption d'eau engendre des variations dimensionnelles et des colorations internes. Le milieu buccal est un milieu électrolytique composé à 99% d'eau, il est donc important de savoir comment évoluent nos restaurations dans de telles conditions. Aussi ces propriétés sont-elles intéressantes à quantifier puisqu'elles participent pleinement à l'évaluation de l'aptitude clinique du matériau.

Avec un rayon d'environ 0,158 nm, les molécules d'eau sont capables de diffuser au travers des polymères du fait de leur taille inférieure à la distance moyenne (0,4 nm) entre les chaînes desdits polymères de la matrice résineuse (Tamai *et coll.*, 1995). Du point de vue moléculaire, les mécanismes de diffusion sont une migration par étapes des atomes de site en site (Callister, 2000). Deux approches sont mentionnées dans la littérature afin d'expliquer la diffusion d'eau dans un réseau de polymères. Dans la théorie du volume disponible (*free volumetric theory*), la concentration d'eau à l'équilibre est liée aux micro-vides ou à d'autres défauts morphologiques dans lesquels l'eau diffuse sans aucun lien chimique avec la structure du matériau. Dans la seconde théorie (*interaction theory*), la diffusion d'eau s'explique par la formation de proche en proche de liaisons entre les molécules d'eau et des groupements

polaires des chaînes de polymères, principalement celles pouvant former des liaisons hydrogènes et en particulier les groupements hydroxyles. Les deux théories sont actuellement acceptées (Bellenger *et coll.*, 1989), les deux mécanismes pouvant se produire simultanément. Toutefois, les polymères absorbent l'eau à des degrés divers selon leurs microstructures et leurs particularités moléculaires (Venz *et coll.*, 1991 ; Pfeifer *et coll.*, 2011) : ainsi la polarité de la structure moléculaire, la présence de groupements hydroxyles disponibles, la longueur et la structure tridimensionnelle des chaînes de la matrice, la présence d'espèces chimiques hydrophiles non converties ou encore la taille, le volume et le type de charges incorporées dans la matrice sont susceptibles d'influencer la capacité d'absorption des matériaux (Marcovich *et coll.*, 1999 ; Beun *et coll.*, 2009 ; Gajewski *et coll.*, 2012 ; Frôes-Salgado *et coll.*, 2015).

Dans notre étude, s'agissant des échantillons sans adjonction artificielle de porosités, GRA absorbe significativement moins d'eau que XTE qui absorbe lui-même significativement moins que P60 (tableau 17, figures 67 et 68). Sans doute ce résultat s'agissant de GRA peut-il s'expliquer par un taux de charges élevé, et donc une proportion matricielle rapportée au volume des échantillons moins importante que pour P60 et XTE. On aurait pu s'attendre à une capacité d'absorption de P60 plus faible que celle de XTE. En effet, P60 plus chargé et présentant dans sa matrice des monomères de Bis-EMA et d'UDMA connus pour leur caractère plus hydrophobe que celui du Bis-GMA (Peutzfeld, 1997 ; Lemon *et coll.*, 2007 ; Gajewski *et coll.*, 2012 ; Cornelio *et coll.*, 2014 ; Frôes-Salgado *et coll.*, 2015) retrouvés dans XTE absorbe significativement plus que ce dernier. Peut-être une explication est-elle dès lors à trouver dans les liens entre charges et matrice (Lin *et coll.*, 2000). En effet, la nature et la qualité, ici inconnues, des liens entre charges et matrice peuvent jouer un rôle dans ces phénomènes : une éventuelle adhésion limitée entre ces éléments peut déterminer des voies de pénétration capillaire acheminant et logeant l'eau au sein du matériau (Oysaed et Ruyter, 1986 ; Kalachandra, 1989), influençant ainsi la capacité d'absorption de ce dernier. Ainsi, Venz et Dickens, en 1991, décrivent une absorption d'eau plus importante rapportée à un volume matriciel équivalent pour des résines expérimentales à base de Bis-GMA et TEGDMA chargées que pour les mêmes résines expérimentales non chargées. En éliminant le facteur « composition de la matrice », ces auteurs démontrent que la seule présence de charges peut déterminer des voies de pénétration dans les matériaux. L'intrusion d'eau est alors susceptible d'engendrer une hydrolyse du silane, une décohésion charges/matrice, de promouvoir l'apparition de microfissures et de diminuer les propriétés mécaniques des matériaux (Santos *et coll.*, 2002 ; Monticelli *et coll.*, 2006 ; Archegas *et coll.*, 2008 ; Karabela et Sidériou, 2008 ; Berger *et coll.*, 2009, Lin *et coll.*, 2000).

La solubilité des différents matériaux est mesurée après l'absorption d'eau, suite à une seconde dessiccation. On comprend aisément cette nécessité expérimentale ayant pour objectif la détermination de l'absorption « vraie » d'une part et de la solubilité « vraie » d'autre part, mais elle ne doit pas laisser penser que ces deux phénomènes ne peuvent avoir lieu concomitamment. Comme nous l'avons déjà évoqué, certaines études ne montrent aucune corrélation apparente entre absorption et solubilité (Yap et Lee, 1997) tandis que d'autres auteurs pensent que le matériau, une fois placé dans l'eau, libère des charges et des composés solubles formant des « micro-vides » permettant la diffusion rapide de l'eau au travers de sa

structure (Akashi *et coll.*, 1999). La solubilité d'une résine composite est en grande partie due à la libération de monomères résiduels non polymérisés. Ici encore donc, à volume équivalent, moins un matériau est chargé, plus la matrice résineuse est importante et peut potentiellement libérer des monomères non convertis. Ainsi XTE dans notre étude présente effectivement une solubilité significativement supérieure à celle des autres matériaux. Un autre paramètre entre également en ligne de compte : la composition en monomères. Plusieurs études indiquent que plus un matériau est riche en TEGDMA, plus il est potentiellement soluble (Braden *et coll.*, 1981 ; Inoue *et coll.*, 1982 ; Tanaka *et coll.*, 1991 ; Geurtsen, 1998 ; Vaubert *et coll.*, 1999 ; Ortengren *et coll.*, 2001 ; Gajewski *et coll.*, 2012) : ceci va dans le sens de nos résultats et tend à expliquer la solubilité plus importante de XTE par rapport à P60 et GRA qui, eux, présentent une solubilité sans différence significative. Ceci pourrait être expliqué par la plus petite taille du monomère de TEGDMA plus facilement libéré qu'un monomère de masse molaire plus importante et ce malgré un taux de conversion élevé (Gedde, 1995 ; Van Landuyt *et coll.*, 2011 ; Gajewski *et coll.*, 2012).

La présence de bulles dans le matériau peut également jouer un rôle important dans l'absorption d'eau et la solubilité des matériaux. Certains travaux indiquent aussi l'influence de bulles accidentellement incluses dans l'obturation comme libérant un volume potentiel d'absorption dans lesquels l'eau diffuse sans aucun lien chimique avec la structure du matériau (Oysaed et Ruyter, 1986). Par ailleurs, une bulle dans le matériau emprisonne de l'oxygène qui inhibe la polymérisation diminuant ainsi le taux de conversion et favorise en théorie la solubilité (Oysaed et Ruyter, 1986). Dans notre étude les échantillons avec ajout de porosités présentent des valeurs d'absorption d'eau significativement supérieures pour P60 et GRA ; pour XTE, l'absorption d'eau est également supérieure dans les échantillons avec adjonction de porosités mais de façon non significative. Ces résultats vont bien dans le sens de la *free volumetric theory* (figures 69 à 72). Cela dit, certains auteurs s'opposent à cette théorie en précisant qu'une bulle dans un matériau encapsule de l'air sous pression ne permettant pas l'infiltration de fluides (Alster *et coll.*, 1992).

S'agissant de la solubilité, elle se trouve majorée dans les échantillons avec adjonction de porosités pour tous les matériaux mais de façon non significative. Cela signifie vraisemblablement que, si les porosités ont permis effectivement d'augmenter la quantité d'eau logée dans les matériaux, cette dernière a pu être éliminée au cours de la deuxième phase de dessiccation sans pour autant entraîner plus de monomères non convertis ou de charges que dans les échantillons sans adjonction de porosités. En effet, si le réseau de polymères entourant les charges joue efficacement son rôle protecteur, la solubilité théorique de ces éléments ne se traduit pas par une perte de masse du matériau (Oysaed et Ruyter, 1986). Les différentes structures tridimensionnelles complexes établies par les entités monomériques converties en polymères assurent ainsi un rôle de cage protectrice vis à vis des différents éléments potentiellement libérables.

La détermination de la capacité d'absorption d'eau et de la solubilité participe à l'évaluation des matériaux quant à leur aptitude à jouer le rôle clinique pour lequel ils ont été conçus. Pour les matériaux étudiés dans notre travail et selon nos conditions expérimentales,

si la porosité semble majorer la capacité d'absorption, son impact en terme de solubilité s'avère peu significative.

5.3.2. Impact de la porosité sur le comportement mécanique des matériaux

Afin d'observer un potentiel impact de la porosité sur les propriétés mécaniques de nos trois matériaux, nous avons analysé leur comportement mécanique en traction, compression et flexion à partir d'échantillons fabriqués à l'aide de la résine composite simplement extrudée des seringues, ou bien à partir d'échantillons à l'intérieur desquels nous avons introduits artificiellement de l'air (cf. 3.5.2.1 à 3.5.2.3).

La pérennité des restaurations dentaires en résine composite apparaît comme fortement corrélée aux propriétés mécaniques des matériaux. L'évaluation *in vitro* de la résistance à la rupture des matériaux permet d'appréhender pour une part le comportement mécanique de ces derniers.

Les propriétés mécaniques dépendent notamment de différents facteurs intrinsèques liés à la composition complexe des résines composites : nature des charges et des monomères, qualité des liaisons entre charges et matrice ou encore capacité d'absorption d'eau entre autres (Cook et Moopnar, 1990 ; Asmussen et Peutzfeldt, 1998 ; Baudin *et coll.*, 2009). Toutefois, d'autres facteurs, extrinsèques, contrôlables par le praticien peuvent également jouer un rôle, comme le mode de photopolymérisation, l'usage d'une technique d'apport incrémentiel, la qualité des finitions et polissage ou encore la présence de porosités au sein de la restauration (Cook et Moopnar, 1990 ; Ferracane *et coll.*, 1992 ; Aguiar *et coll.*, 2005 ; Zandinejad *et coll.*, 2006 ; Rodrigues *et coll.*, 2007 ; Drummond, 2008 ; Mortier *et coll.*, 2009 ; Fróes-Salgado *et coll.*, 2015).

Les essais mécaniques en traction sont réalisés selon une technique expérimentale tout à fait novatrice dans le domaine de la dentisterie. Nous avons souhaité ici, utiliser la VidéoTractionTM afin d'étudier le comportement vrai des matériaux puisqu'il ne s'agit pas d'enregistrer les variations millimétriques de la traverse avant rupture de l'échantillon mais bien l'évolution des dimensions de ce dernier (distance entre les différents marqueurs) au cours du temps. Cette technique permet ainsi de s'affranchir des biais potentiels liés à la rigidité de la machine utilisée. À l'inverse, concernant les essais mécaniques en compression, les valeurs déterminées correspondent aux valeurs de déformation apparente correspondant à l'avancée de la traverse au cours du temps. Ainsi, les différences de matériel et de conditions expérimentales employées ne permettent pas la réalisation d'analyses inter-études mais autorise seulement une comparaison intra-étude entre les différents matériaux.

Dans notre étude nous avons choisi trois résines composites de viscosités différentes partageant différentes indications cliniques afin d'évaluer d'une part, l'impact de la composition chimique des résines composites et d'autre part, l'influence de la porosité sur le comportement mécanique de ces différents matériaux.

5.3.2.1 Essais mécaniques des échantillons de traction et de compression

- **Pourcentage de porosité des échantillons de traction et de compression**

Comme dans le chapitre précédent (cf. 5.2), on remarque que plus le matériau est fluide et plus il contient de porosités en son sein. Ainsi XTE apparaît plus poreux que GRA, lui-même contenant d'avantage de porosités que P60 (tableaux 18 et 21).

- **Comportement mécanique des échantillons de traction et de compression**

- **Contrainte à la rupture**

Concernant les échantillons de traction, on remarque que P60 présente une résistance à la rupture significativement supérieure à celles de GRA et XTE (tableau 19 et figures 73 à 75). Pour autant, P60 ne présente pas le taux de charges le plus élevé (61 % vol.) puisque c'est GRA avec 71,4 % en volume qui est le matériau le plus chargé. Par ailleurs, XTE et GRA présentent des résultats non significativement différents entre eux alors que le taux de charges en volume est significativement inférieur pour XTE avec 46 %. Concernant les échantillons de compression, les valeurs déterminées pour les trois matériaux ne sont pas significativement différentes entre elles (tableau 22 et figures 82 à 84). Toutefois, c'est également P60 qui présente la meilleure résistance à la rupture. On comprend donc bien, que d'autres facteurs sont à considérer afin d'expliquer cette absence de corrélation entre le taux de charges et les propriétés mécaniques des matériaux.

La nature, la taille et la répartition des charges entrant dans la composition des matériaux apparaissent dès lors comme des facteurs pouvant influencer les résultats (Chung KH *et coll.*, 1990 ; Willems *et coll.*, 1992 ; Schulze *et coll.*, 2003 ; Manhart *et coll.*, 2004 ; Sabbagh *et coll.*, 2004 ; Rodrigues *et coll.*, 2007 ; Baudin *et coll.*, 2009). P60 contient des microparticules de 0,01 à 3,5 μm pouvant en théorie favoriser une répartition homogène des charges au sein du réseau polymère en raison d'un comblement optimal des espaces disponibles entre les charges les plus volumineuses par de plus petites. À l'inverse, GRA est constitué de nanoparticules pouvant potentiellement, en l'absence de traitement au cours du process industriel, s'agglomérer entre elles pour former des microparticules non désirées et engendrer ainsi une répartition plus hétérogène des charges au sein du réseau de polymères facilitant la propagation de fissures (Domingo *et coll.*, 2001 ; Drummond, 2008). Ce phénomène pourrait expliquer en partie les valeurs retrouvées pour GRA lors de nos essais.

Au-delà de la fraction minérale, la nature des différents composants matriciels et tout particulièrement leurs proportions relatives apparaissent également comme des facteurs prépondérants (Asmussen et Peutzfeld, 1990, Peutzfeld et Asmussen, 1992, Peutzfeld et Asmussen, 1996, Beigi *et coll.*, 2013). XTE et GRA présentent des résultats similaires tant en termes de résistance à la traction qu'en termes de résistance à la compression (tableaux 19 et

22). Ils sont tous deux formés de Bis-GMA, molécule à cycles aromatiques de masse molaire élevée ($MW = 512 \text{ g.mol}^{-1}$), et de TEGDMA petite molécule linéaire ($MW = 286 \text{ g.mol}^{-1}$) utilisée, elle, à des fins de diminution de la viscosité. Si la flexibilité de la molécule de TEGDMA ne lui confère pas en soi de bonnes propriétés mécaniques, sa mobilité liée à sa faible masse molaire, au sein du réseau polymère en formation autorise un taux de conversion élevé (Pfeifer *et coll.*, 2011). Ce taux de conversion majoré augmente de fait potentiellement les propriétés mécaniques finales du matériau polymérisé participant ainsi à l'absence de différence significative entre GRA et XTE (Ruyter et Svendsen, 1978 ; Asmussen, 1982 ; Sideridou *et coll.*, 2002 ; Floyd et Dickens, 2006 ; Zandinejad *et coll.*, 2006 ; Drummond, 2008 ; Amirouche-Korichi *et coll.*, 2009 ; Gonçalves *et coll.*, 2009). Cela étant, certaines études ont montré que le ratio Bis-GMA/TEGDMA n'a que peu d'influence sur la résistance à la traction des matériaux (Asmussen et Peutzfeldt, 1998 ; Lovell *et coll.*, 1999).

Pour sa part, P60 présente dans sa composition du Bis-EMA, monomère dérivé du Bis-GMA d'une masse molaire de 540 g.mol^{-1} dont les groupements hydroxyles ont été substitués. En plus de majorer les propriétés en termes d'absorption et de solubilité (Mortier *et coll.*, 2005 ; Cornelio *et coll.*, 2014), le Bis-EMA favorise également l'obtention d'un meilleur taux de conversion (Stansbury, 1992 ; Sideridou *et coll.*, 2002 ; Gonçalves *et coll.*, 2009 ; Cornelio *et coll.*, 2014) renforçant là aussi potentiellement les propriétés mécaniques du matériau polymérisé (Asmussen et Peutzfeldt, 1998 ; Olgari *et coll.*, 2008). Toutefois, dans son étude, Stansbury (1992) n'a pas montré de différence significative concernant la résistance à la rupture d'une résine composite contenant du TEGDMA lorsque le Bis-GMA était remplacé par du Bis-EMA. Par ailleurs, la présence d'UDMA dans P60 peut également avoir une incidence sur ses propriétés mécaniques. Effectivement, la substitution du Bis-GMA par des monomères aliphatiques d'UDMA augmente la résistance mécanique du matériau (Asmussen et Peutzfeldt, 1998). De plus, l'UDMA du fait de sa flexibilité et de sa configuration spatiale peut potentiellement engendrer un taux de conversion important et donc augmenter les propriétés mécaniques finales du polymère (Peutzfeldt, 1997 ; Floyd et Dickens, 2006). Enfin, la présence de TEGDMA et son influence favorable en termes de taux de conversion augmente encore potentiellement la résistance du matériau (Asmussen et Peutzfeldt, 1998 ; Cook et Moopnar, 1990 ; Dewaele *et coll.*, 2006 ; Floyd et Dickens, 2006).

Les différences ainsi retrouvées en termes de contraintes à la rupture pour P60 et GRA peuvent être expliquées par des taux de porosité également différents. Concernant les échantillons de traction, avec un taux moyen de porosité de 0,11 % pour GRA contre 0,02 % pour P60, on comprend que malgré son taux de charges élevé, GRA peut présenter des valeurs de contrainte à la rupture significativement plus faibles. Effectivement, la présence de porosités peut engendrer un réseau polymère discontinu ne permettant pas une répartition des contraintes dans l'ensemble du matériau. Au contraire, les forces transmises vont alors avoir tendance à se concentrer au sein de ces zones de moindre résistance facilitant de fait la rupture du matériau (Leinfelder *et coll.*, 1985 ; Ogden, 1985 ; McCabe et Ogden, 1987 ; Ferracane *et coll.*, 1992 ; Rodrigues *et coll.*, 2007 ; Drummond, 2008 ; Baudin *et coll.*, 2009). De plus, l'oxygène renfermé au sein de ces porosités est un puissant inhibiteur de la polymérisation

engendrant de fait, une diminution du taux conversion final du matériau polymérisé et donc potentiellement un abaissement significatif des propriétés mécaniques.

S'agissant des échantillons de compression, P60 présente un pourcentage de porosité inférieur à GRA (respectivement 0,26 % et 0,29 %), toutefois sans différence significative. Ces taux de porosité similaires pourraient en partie, également expliquer l'absence de différence significative en termes de résistance à la rupture en compression pour P60 et GRA. Concernant XTE, celui-ci présente un taux moyen de porosité significativement supérieur à GRA, pourtant les valeurs de contrainte à la rupture sont similaires. C'est sans doute, encore une fois, la proportion importante de TEGDMA contenue dans XTE et la relative flexibilité du réseau de polymères en découlant qui permet de limiter la concentration des contraintes au niveau des porosités par une dissipation plus globale de ces dernières au sein du réseau de polymères.

Les tableaux 19 et 22 montrent l'importance de la porosité sur la résistance à la rupture des matériaux en traction et en compression. On remarque qu'à l'exception de P60 lors des essais de compression, l'ensemble des échantillons du groupe 2 (avec adjonction de porosités) présente des valeurs de contrainte à la rupture en traction et compression significativement inférieures aux échantillons du groupe 1 (figures 73 à 75 et 82 à 84). Ce résultat est lié à la présence d'un échantillon ayant présenté un comportement atypique avec une rupture précoce. Sans doute un défaut de parallélisme entre les extrémités de l'échantillon cylindrique explique-t-il ce résultat. L'adjonction artificielle de porosités étant la seule variable entre les échantillons du groupe 1 et ceux du groupe 2, on comprend bien ici l'influence de la porosité sur les propriétés des matériaux. Lors des essais de traction, XTE semble être le matériau le moins sensible à cette augmentation de porosité, certainement du fait d'un taux de bulles déjà initialement très élevé par rapport aux deux autres matériaux. Effectivement, avec un taux de porosité moyen de 2,69 % pour les échantillons du groupe 1 contre 5,65 % pour ceux du groupe 2, le pourcentage de bulles de XTE est multiplié par 2 entre les deux groupes alors qu'il l'est par cent pour P60 et par dix pour GRA. À l'inverse, pour les essais de compression, XTE apparaît comme le matériau le plus sensible à cette porosité. Ce constat pourrait s'expliquer en partie par un taux de porosité moyen pour les échantillons du groupe 2 très élevé (9 %) jouant, de fait, un rôle significatif.

Du fait de la porosité, les forces de traction et de compression nécessaires à chacun des matériaux pour atteindre leurs seuils de plasticité ou de rupture respectifs sont abaissées pour le groupe 2. On peut ainsi penser que l'influence des porosités est modulée d'une part par la composition de la résine composite et d'autre part par les types de contraintes. Enfin, il semble également que les porosités ont un impact mécanique dès lors qu'elles atteignent un taux moyen suffisamment élevé. Ce seuil est cependant difficile à déterminer et dépend très certainement encore une fois, des compositions organique et minérale des matériaux ainsi que du type de contrainte (Callister, 2000).

De plus, la qualité des liens entre les charges et la matrice joue probablement également un rôle significatif dans la résistance à la rupture des matériaux. De nombreux auteurs

s'accordent sur l'importance de l'interface charges/matrice en terme de résistance à la propagation de fissures au sein du matériau (Jandt, 1999 ; Lin *et coll.*, 2000 ; Debnath *et coll.*, 2004 ; Papadogiannis *et coll.*, 2007 ; Drummond, 2008 ; Baudin *et coll.*, 2009). L'absence de données relatives à la silanisation des charges délivrées par les fabricants ne nous permet pas, ici, d'évaluer l'influence de ce paramètre.

○ **Module d'Young**

S'agissant du module d'Young, c'est XTE, matériau le plus fluide, le moins chargé et potentiellement le plus riche en TEGDMA qui présente les valeurs significativement les plus faibles tant pour les essais de traction que pour ceux de compression (tableau 19 et 22 et figures 73 à 75 et 82 à 84). Les charges conférant la rigidité au matériau polymérisé, on comprend bien que plus un matériau est chargé et plus potentiellement il présente un module d'Young élevé (Sideridou *et coll.*, 2003 ; Tanimoto *et coll.*, 2004 ; Sakaguchi *et coll.*, 2004 ; Tanimoto *et coll.*, 2011 ; Park *et coll.*, 2014). Ainsi, dans notre étude c'est bien GRA, matériau le plus chargé, qui présente le module d'Young le plus important suivi par P60 et XTE. La présence de charges nanométriques dans GRA influence d'autant plus vraisemblablement ce résultat (Beun *et coll.*, 2007). Ici encore, la qualité de l'interface charges/matrice apparaît également comme un élément pouvant influencer le module d'élasticité des matériaux (Tsui *et coll.*, 2001). Toutefois, l'absence de données quant à la nature et à la qualité de cette interface ne nous permet pas d'étudier précisément son influence.

S'agissant de la phase dispersante, on comprend aisément que l'utilisation de monomères relativement flexibles comme du TEGDMA, voire de l'UDMA, va avoir tendance à diminuer les valeurs du module d'Young (Asmussen et Peutzfeldt, 1998). À volume de TEGDMA équivalent, les valeurs du module d'Young sont significativement inférieures en association avec de l'UDMA employé à la place du Bis-GMA (Asmussen et Peutzfeldt, 1998). La flexibilité relative des monomères de TEGDMA et d'UDMA en comparaison à celle du Bis-GMA ou du Bis-EMA engendre la création d'un réseau polymère plus flexible caractérisé par des valeurs de module d'élasticité plus faible. Ce constat pourrait également, en partie, expliquer les résultats obtenus pour P60 et GRA.

De plus, la porosité joue potentiellement également un rôle dans le module d'élasticité des matériaux. La proportion significativement plus élevée de bulles contenues dans XTE explique certainement pour une part les plus faibles valeurs de module d'Young déterminées en traction et en compression. Le rôle des porosités est cependant difficile à quantifier puisque les échantillons du groupe 2 présentent un comportement différent selon les matériaux et les essais. En traction, les valeurs déterminées pour GRA et XTE sont similaires pour les groupes 1 et 2 alors qu'elles diminuent significativement pour P60 entre les deux groupes, certainement du fait d'un taux de porosité extrêmement faible pour les échantillons de P60 du groupe 1. En compression, le module est quasiment identique avec ou sans adjonction de porosités pour P60, GRA et XTE. Encore une fois, ce sont sans doute les divers composants et leurs proportions relatives qui jouent un rôle déterminant, tandis qu'on

retrouve une notion de seuil au-delà duquel seulement l'impact de la porosité prendrait l'ascendant sur les autres facteurs influençant.

Ainsi, dans notre étude et selon nos conditions expérimentales, l'adjonction de porosités ne semble pas avoir une réelle incidence sur le module d'élasticité des matériaux étudiés.

○ Déformation

Les valeurs de déformation à la rupture en traction sont significativement différentes pour nos trois matériaux. C'est XTE qui se déforme le plus avant rupture suivi par P60 puis GRA. Pour les échantillons de compression, ici encore c'est XTE qui se déforme le plus avant rupture suivi par P60 et GRA qui ne présentent toutefois pas de différence significative entre eux. Ainsi, plus le matériau est chargé et moins il présente de déformation avant rupture (Cock et Watts, 1985 ; Marghalani et Al-Jabab, 2004). Ces résultats vont dans le sens des valeurs de modules d'Young relevées et discutées dans le paragraphe précédent. Encore une fois, ceux-ci peuvent s'expliquer par la nature et la proportion volumique des différentes phases organique et minérale qui vont vraisemblablement entraîner une rigidité plus ou moins élevée du réseau de polymères ainsi que la qualité des liens entre charges et matrice (Ferracane *et coll.*, 1985).

La porosité semble également influencer la déformation des échantillons avant rupture. Ceci est particulièrement vrai pour les échantillons de XTE testés en compression, ces derniers présentant une déformation moyenne significativement inférieure pour les échantillons du groupe 2. En effet, du fait de la présence d'inclusion d'air, donc d'un manque de matière et d'un taux de conversion limité liés à un pourcentage très élevé de porosités, les échantillons du groupe 2 de XTE en compression présentent un seuil de rupture relativement bas et une faible déformation associée. Concernant les échantillons de traction, pour les trois matériaux, on remarque que pour une même valeur de contrainte les matériaux du groupe 2 présentent une déformation légèrement supérieure à ceux du groupe 1. Ainsi, à volume équivalent, plus un matériau est poreux et moins la force nécessaire à sa déformation est importante. Les porosités présentes au sein des matériaux vont potentiellement engendrer la création de bandes de cisaillement à l'origine d'une plastification desdits matériaux autorisant possiblement une déformation plus importante (Raha et Bowden, 1972). Ce constat relatif aux échantillons de traction, ne semble pas superposable aux échantillons de compression des groupes 1 et 2 de P60 et GRA, ces derniers présentant un comportement mécanique similaire (figures 82 et 83). Ainsi, on peut penser que l'adjonction de porosités a une influence négligeable en compression sous un certain seuil de pourcentage de porosité difficile à quantifier car dépendant de l'ensemble des paramètres préalablement cités. À l'inverse, les échantillons testés en traction apparaissent plus sensibles à la porosité même si les résultats n'apparaissent pas statistiquement différents.

○ Résilience

Ici encore, c'est XTE, matériau le moins chargé, qui présentent les résultats les plus élevés suivi par les matériaux P60 et GRA (tableaux 19 et 22 et figures 73 à 75 et 82 à 84). XTE présente une résilience moyenne significativement supérieure à GRA. Les valeurs de P60 ne sont en revanche pas significativement différentes de celles de GRA et de XTE. Les résultats obtenus en compression ne sont pas statistiquement différents entre eux.

L'énergie étant emmagasinée au sein de la phase dispersante, on comprend aisément qu'un matériau moins chargé et donc présentant une proportion matricielle plus importante comme c'est le cas pour XTE, peut présenter des valeurs de résilience plus élevées. De plus, les résultats statistiquement différents concernant les taux de porosités des échantillons de traction justifient certainement les résultats plus élevés obtenus pour XTE.

D'un point de vue général, tant pour les essais de traction que pour ceux de compression, on aurait pu penser qu'avec un taux de porosité statistiquement plus élevé, XTE allait présenter une résilience moyenne significativement supérieure à P60 et à GRA. Et pourtant, cela n'est pas exactement ce que l'on relève dans nos mesures. Effectivement, la présence de porosités majorant en théorie la plasticité des matériaux, on aurait dès lors pu s'attendre à une augmentation significative de l'énergie emmagasinée par lesdits matériaux. La nature des différentes phases organique et minérale joue probablement un rôle dans l'explication de ce résultat. La présence de TEGDMA dans nos trois matériaux, et tout particulièrement dans XTE, et la flexibilité relative du réseau de polymères découlant de son usage, a sans doute permis une distribution facilitée de l'énergie emmagasinée dans l'ensemble des matériaux. De plus, les charges présentes au sein desdits matériaux ont probablement joué un rôle de protection n'ayant pas permis aux porosités d'influencer de manière significative la résilience.

On constate une absence d'influence de l'adjonction de porosités sur les échantillons de traction. Pour les échantillons de compression, on peut faire le même constat pour P60 et GRA. XTE en compression pour sa part présente une résilience significativement inférieure pour les échantillons du groupe 2. Le taux de porosité très élevé déterminé pour les échantillons du groupe 2 de XTE (9 %) explique sans doute ce résultat. Effectivement, ce taux est probablement supérieur au seuil au-delà duquel la porosité influence significativement les propriétés des matériaux. De plus, le manque de matière très important engendré par les porosités ne permet sans doute pas une augmentation proportionnelle de la plasticité mais plutôt une fracture précoce des échantillons (tableau 22 et figure 84). Sans doute, au-delà de la notion de taux de porosité, c'est vraisemblablement également le volume et la dispersion des bulles qui influencent la résilience. Autrement dit, jusqu'à un certain seuil, la présence de porosités permet de conférer une certaine plasticité au matériau sous condition d'une dispersion homogène de ces dernières dans l'ensemble de l'échantillon. Si à volume équivalent de porosité, les inclusions sont peu nombreuses et donc mal réparties dans l'échantillon, elles influencent négativement la résilience. À l'inverse, toujours à volume équivalent, une diminution du volume unitaire des porosités associée à une dispersion plus

globale permet une répartition homogène et donc plus favorable de l'énergie emmagasinée au sein de l'échantillon.

○ Analyse tomographique des échantillons de traction après rupture

La localisation de la zone de rupture initiée lors de la traction apparaît dans notre étude, comme on le retrouve également dans la littérature, liée à la présence de porosités (Baudin *et coll.*, 2009 ; Fróes-Salgado *et coll.*, 2015). Pour tous les échantillons avec adjonction artificielle de porosités, les traits de fracture passent par une ou plusieurs d'entre elles et, à la différence des échantillons du groupe 1, ces traits de fracture ne passent pas systématiquement par le VER (tableau 20, figures 76 à 81). Pour ces derniers, c'est donc bien le VER qui représente la zone de moindre résistance (figures 76, 78 et 80). À l'inverse, pour les échantillons du groupe 2, si les traits de fracture ne sont pas tous localisés au sein du VER, ils passent tous par une ou plusieurs porosités, de celles qui apparaissent comme étant les plus volumineuses (figures 77, 79 et 81). La zone de moindre résistance initiée au niveau des porosités apparaît donc comme plus importante que celle initiée au niveau du VER. Ce constat permet sans doute d'expliquer en partie les résultats inférieurs obtenus en termes de résistance à la rupture des échantillons du groupe 2. Ces zones de porosités permettent aux fissures de se développer avec davantage de facilité au sein de la phase matricielle (Lloyd, 1984 ; Opdam *et coll.*, 2002).

Cette analyse d'images tomographiques purement qualitative confirme les résultats qualitatifs obtenus lors des essais mécaniques discutés précédemment. Vraisemblablement, dans la notion de porosité, faut-il distinguer différentes entités. Ainsi, le taux de porosité à lui seul ne semble pas être le facteur unique : le volume des défauts et leur répartition au sein des échantillons apparaissent comme fondamentaux dans l'influence du comportement mécanique du matériau.

Une analyse tomographique des échantillons de compression n'a pu être entreprise du fait de la destruction de ces derniers lors des essais mécaniques.

5.3.3. Essais mécaniques des échantillons de flexion

○ Contrainte à la rupture

La résistance à la flexion des résines composites s'avère également être un paramètre important afin de caractériser le comportement mécanique des matériaux. Ainsi, dans notre étude, malgré l'absence de différence significative, on remarque que plus le matériau est chargé et mieux il résiste à la rupture en flexion puisque c'est GRA avec 71,4 % de charges en volume qui présente les valeurs de résistance les plus élevées suivi par P60 (61 % vol.) et XTE (46 % vol.) (tableau 23 et figure 88). Pour mémoire, au cours des essais de traction et compression plus le matériau était visqueux (P60 > GRA > XTE) et plus il présentait des

valeurs à la rupture importantes. On peut donc penser que les mécanismes mis en jeu lors des essais de traction et compression diffèrent de ceux mis en jeu lors des essais de flexion.

Concernant la phase minérale, Park *et coll.* (2014) dans leur étude ont montré que la corrélation entre le taux de charges et la résistance à la flexion est très faible, stipulant ainsi que les charges à elles seules ne peuvent expliquer le comportement mécanique des matériaux en flexion. Dans une autre étude, Gonçalves *et coll.* (2009) ont montré que la résistance à la flexion d'une résine à base de Bis-GMA est fortement influencée par la présence de TEGDMA. De même, le Bis-EMA influence à la baisse la résistance à la flexion des matériaux. Différentes études ont montré que la résistance à la flexion des matériaux augmente avec l'usage d'UDMA certainement du fait d'un plus grand nombre de liaisons hydrogènes au sein du polymère. Toutefois, à l'inverse son association avec du TEGDMA diminue la résistance à la flexion du mélange polymérisé (Asmussen et Peutzfeldt, 1998 ; Floyd et Dickens, 2006 ; Lemon *et coll.*, 2007).

Dans notre étude, P60 contient de l'UDMA connu pour sa résistance à la flexion. Cependant, il ne présente pas la meilleure résistance puisque c'est GRA contenant du Bis-GMA et du TEGDMA qui présente les valeurs les plus élevées. On peut ainsi penser que l'adjonction de Bis-EMA dans P60 a potentiellement influencé à la baisse la résistance de ce dernier. De plus, la proportion de TEGDMA sans doute plus élevée pour GRA explique également certainement ces résultats. À l'inverse, XTE matériau le plus fluide et donc potentiellement le plus riche en TEGDMA, présente les valeurs à la rupture les plus faibles. Le taux de charges de XTE d'une part mais également la qualité des liens entre charges et matrice d'autre part expliquent vraisemblablement en partie ces résultats (Papadogiannis *et coll.*, 2007 ; Drummond, 2008).

S'agissant de l'influence de la porosité sur la résistance à la flexion, nous ne disposons pas ici des taux de porosité des échantillons avant essais mécaniques. Toutefois, au vu des taux déterminés tout au long de ce travail, on sait que XTE est le matériau qui contient le plus de porosités en son sein ce qui explique là aussi les résultats obtenus. On remarque que les échantillons du groupe 2 de P60 et GRA présentent des valeurs de contrainte à la rupture légèrement inférieures aux échantillons du groupe 1 cependant, sans différence significative. XTE pour sa part, présente des valeurs de rupture, pour le groupe 2, significativement inférieure à celle déterminées pour le groupe 1. Ce constat s'explique sans doute, encore une fois, par un taux de porosité important dans les échantillons du groupe 2 de XTE lié à la faible viscosité du matériau facilitant de fait l'incorporation artificielle de porosités.

○ Observations au MEBE du faciès de rupture

L'observation en microscopie électronique à balayage environnemental du faciès de rupture des échantillons de flexion permet de distinguer clairement le côté de l'échantillon soumis à une contrainte en compression (contact avec l'axe de chargement) et le côté soumis à une contrainte en traction (contact avec le support deux points). Lors des essais de flexion, la contrainte générée du côté du chargement va comprimer le réseau de polymères. À

l'inverse, la déformation de l'échantillon côté traction se manifeste par un étirement dudit réseau. Ces deux zones présentent des surfaces différentielles : la zone de compression représentant 1/5 de la surface totale du faciès de rupture. Ceci montre bien l'importance de la résistance en traction des matériaux lorsqu'ils sont soumis à une contrainte de flexion.

Le tableau 24 et les figures 89 à 94 montrent l'influence des porosités sur la résistance à la flexion des matériaux. On remarque systématiquement la présence de porosités au sein des faciès de rupture analysés. La localisation des porosités côté compression ou côté traction apparaît comme un paramètre important pouvant influencer la résistance des matériaux. Effectivement, on remarque que la présence de porosités coté traction affaiblit d'avantage la résistance de l'échantillon puisque les valeurs déterminées en termes de résistance à la fracture sont plus faibles dès lors qu'il y a présence de porosités côté traction. De plus, en accord avec les travaux de Baudin *et coll.* (2009), pour tous les échantillons présentant des bulles côté traction, ces dernières apparaissent comme étant le point de départ des fissures. Par ailleurs, malgré la présence de porosités volumineuses côté compression, les fissures semblent tout de même être initiées coté traction (figure 90).

On remarque également que les porosités ont une réelle influence sur les propriétés mécaniques des matériaux dès lors qu'elles sont relativement volumineuses (figure 94). Ainsi au-delà du pourcentage de porosité retrouvé au sein des différents matériaux, le volume desdites porosités s'avère également être un paramètre décisif. Comme nous l'avons déjà constaté et décrit, il existe certainement un seuil de pourcentage et de volume au-delà duquel les porosités ont un impact significatif sur les propriétés des matériaux. Ce seuil apparaît cependant extrêmement difficile à quantifier car dépendant de l'ensemble des paramètres constitutifs des matériaux ainsi que de la nature des contraintes.

Toutefois, selon nos conditions expérimentales, qui sont celles retrouvées classiquement dans la littérature internationale (Huysmans et coll., 1996 ; Lohbauer et coll., 2003 ; Rodrigues et coll., 2007 ; Della Bona *et coll.*, 2008), l'influence des porosités sur le comportement mécanique des matériaux a potentiellement été minorée du fait d'une vitesse de traverse relativement élevée. Effectivement, Montes et Draughn (1987) ont montré qu'à vitesse de propagation lente, entre 10^{-7} et 10^{-5} m.s⁻¹, les fissures sont plus favorablement retrouvées à l'interface charges/matrice et au niveau des porosités alors qu'à vitesse rapide c'est la nature et la proportion charges/matrice qui importent.

Conclusion

Conclusion

La grande diversité des résines composites utilisées actuellement en odontologie conservatrice permet de répondre à la quasi-totalité des éventualités cliniques, de la simple cavité en site occlusal à la reconstitution d'un angle incisif ou à la restauration mésio-occluso-distale. Cependant, le choix d'un matériau de restauration reste difficile et demande, au préalable, une analyse de la situation clinique dans sa globalité. Bien qu'aujourd'hui les fabricants s'orientent de plus en plus vers des matériaux universels, autrement dit, des matériaux dont les caractéristiques mécaniques, physico-chimiques et esthétiques autorisent leur mise en place aussi bien dans les secteurs postérieurs qu'antérieurs, sous charge occlusale ou forces de cisaillement, il n'en reste pas moins vrai qu'un matériau polyvalent issu de compromis ne peut égaler, dans une situation clinique donnée, les propriétés d'un matériau particulièrement conçu et indiqué pour une situation précise.

L'obtention du matériau d'obturation idéal présentant des contraintes et contractions de prise nulles, une absence d'absorption hydrique et de solubilité, des propriétés mécaniques et esthétiques optimales, semblables à celles des différentes structures de l'organe dentaire et ne présentant aucune porosité reste aujourd'hui encore une utopie. Dans notre travail, nous avons souhaité avancer dans la compréhension des phénomènes à l'origine des porosités ainsi que dans la compréhension de l'influence de celles-ci sur certaines propriétés mécaniques et physico-chimiques des restaurations à l'aide de matériaux composites à base de résine.

La tomographie 3D s'avère être un outil puissant et parfaitement adapté à l'étude quantitative des porosités retrouvées au sein des matériaux avant ou après polymérisation. Elle permet de mettre en évidence la potentielle relation entre le taux de porosité et différentes propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux. Notre étude tomographique de la porosité des seringues commerciales a révélé la présence de bulles dans l'ensemble de nos matériaux, mettant en avant l'implication des procédés industriels dans l'incorporation d'air lors du mélange des différents constituants organiques et minéraux d'une part mais aussi lors du conditionnement en seringues d'autre part.

La manipulation des résines composites au cours de la réalisation des restaurations impacte également la porosité. L'utilisation clinique des matériaux va potentiellement modifier le taux et le volume des porosités initiales : celles-ci vont en partie être éliminées alors que d'autres vont apparaître, et ce, plus particulièrement entre les différents apports. Pour autant, si l'apposition incrémentielle paraît délétère en termes de majoration de la porosité, elle n'en reste pas moins une technique validée à des fins de limitation des contraintes de contraction lors de la polymérisation du matériau. Pour des matériaux de viscosité élevée comme le sont P60 et GRA dans notre travail, chaque nouvel apport s'apparente potentiellement à une nouvelle source de porosités, tandis que pour les matériaux de faible viscosité comme XTE, leur nature fluide permet une meilleure adaptation du matériau expliquant l'absence de porosités entre les apports.

Quoiqu'il en soit, si l'on fait abstraction des contraintes de prises engendrées lorsque le matériau est photopolymérisé en masse en une fois, l'utilisation d'une technique d'apports incrémentiels non successivement photopolymérisés apparaît préférable à une technique

d'obturation en un seul incrément. Effectivement, si cette dernière permet de s'affranchir de la zone interfaciale, cette technique ne semble pas propice à l'élimination des porosités initialement présentes dans la seringue de matériau comme semble l'être la technique des incréments non successivement photopolymérisés. De plus, l'utilisation d'un seul apport de résine composite ne permet pas un contrôle précis de l'adaptation du matériau sur les parois de la cavité, majorant le risque d'inclusion accidentelle d'air. Avant tout, il faudrait pouvoir déterminer précisément si l'expression des contraintes de contraction de prise liées à la photopolymérisation en un temps est plus ou moins délétère pour la restauration que l'impact mécanique et physico-chimique qu'engendre la présence de porosités à l'interface entre deux apports et au sein du matériau. Seules des études de suivi clinique pourraient prétendre apporter une esquisse de réponse à cette question.

Les contraintes de contraction des matériaux, l'absorption d'eau et la solubilité des résines composites dépendent de nombreux facteurs parmi lesquels on retrouve entre autres, la composition matricielle des résines, les proportions des différents monomères, le taux et le type de charge, le taux de conversion et la porosité initiale du matériau. Dans notre étude, l'adjonction artificielle de porosités ne semble pas avoir une incidence significative sur les contraintes de prise et l'absorption/solubilité des matériaux et s'agissant des propriétés mécaniques, elle n'est pas systématiquement significative. Il semblerait qu'il existe un seuil de porosité, tant en termes de taux global qu'en termes de volume unitaire des inclusions d'air, au-delà duquel les propriétés mécaniques et physico-chimiques des matériaux sont fortement influencées à la baisse. Ce seuil dépend non seulement des différents éléments entrant dans la composition des matériaux mais également des types de contrainte supportés.

Au vu de l'ensemble de facteurs dont la multiplicité et l'interdépendance entrent en ligne de compte dans le comportement mécanique et physico-chimique des matériaux, l'influence de l'unique paramètre porosité paraît extrêmement difficile à quantifier. En réalité, seule la réalisation d'échantillons initialement totalement exempts de porosités comparés à des échantillons dont la porosité a été préalablement déterminée permettrait de quantifier exactement son influence. De même, seules des inclusions artificielles d'air avec un taux croissant et une dispersion contrôlée dans des séries d'échantillons d'un même matériau permettraient de déterminer le seuil à partir duquel l'impact de la porosité prendrait l'ascendant sur les autres facteurs influençant le comportement physico-chimique et mécanique du matériau.

Il apparaît clairement que des porosités de volume important représentent un facteur défavorable allant à l'encontre du comportement optimal demandé aux matériaux pour répondre aux exigences du cahier des charges pour lequel ils ont été mis au point. À ce titre, différentes pistes de travail semblent intéressantes à explorer. Le développement d'une instrumentation spécifique ayant pour vocation non seulement de diminuer le risque d'inclusion d'air au cours de la manipulation clinique mais également de supprimer les porosités préexistantes liées au conditionnement semble intéressant. Un revêtement aux propriétés antiadhésives sur des sondes, fouloirs et spatules pourrait s'avérer potentiellement

bénéfique. Nous sommes actuellement en contact avec des industriels pour un recouvrement des instruments à l'aide de polytétrafluoroéthylène dans cette optique.

Dans notre travail, la résine composite la plus fluide, utilisée à l'aide d'un embout applicateur, est celle qui présente les porosités les plus nombreuses et les plus volumineuses. Ici encore une piste de travail s'ouvre : la mise au point d'un embout de type mélangeur permettant plus encore la diminution à la fois du taux et du volume des inclusions d'air est une option à approfondir.

L'analyse des images tomographiques des seringues complètes, et particulièrement celles de GRA, nous a également révélé la potentielle importance de la géométrie de la seringue. Le développement d'un design et éventuellement d'un revêtement interne avec pour objectif la limitation de l'incorporation de porosité entre la paroi de la seringue et le matériau représente aussi un autre axe de recherche. Le fabricant Voco qui commercialise le matériau GRA s'est montré intéressé à la vue des images que nous avons obtenues en tomographie et nous a signifié la possibilité de s'engager à nos côtés dans cette voie.

Notre travail présente l'intérêt de grouper en une seule étude différentes expérimentations et d'aborder en détail la notion de porosité des résines composites à usage dentaire, ce qui n'est guère retrouvé dans la littérature. À ce titre, celui-ci trouve pleinement sa place au sein des études *in vitro* relatives aux matériaux dentaires photopolymérisables à base de résine au côtés des études de suivi clinique afin d'avancer dans la compréhension des mécanismes jouant un rôle dans la dégradation des obturations en situation de fonction dont la porosité fait pleinement partie.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Addiego F, Dahoun A, G'Sell C, Hiver JM. Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene. *Polymer*. 2006;47:4387-99.
2. Addiego F. Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage. *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine*, Nancy ; 2006.
3. Aguiar FH, Braceiro AT, Ambrosano GM, Lovadino JR. Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media. *Dent Mater*. 2005;21:1098-103.
4. Akashi A, Matsuya Y, Unemori M, Akamine A. The relationship between water absorption characteristics and the mechanical strength of resin-modified glass-ionomer cements in long-term water storage. *Biomaterials*. 1999;20:1573-8.
5. Albert H. Resins. In: *Tooth-colored restoratives*. 2002. 9th ed; Alto Book, pp. 111-25.
6. Alster D, Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL. Polymerization contraction stress in thin resin composite layers as a function of layer thickness. *Dent Mater*. 1997;13:146-50.
7. Alster D, Feilzer AJ, De Gee AJ, Mol A, Davidson CL. The dependence of shrinkage stress reduction on porosity concentration in thin resin layers. *J Dent Res*. 1992;71:1619-22.
8. Amirouche-Korichi A, Mouzail M, Watts DC. Effects of monomer ratios and highly radiopaque fillers on degree of conversion and shrinkage-strain of dental resin composites. *Dent Mater*. 2009;25:1411-8.
9. ANSM, Le mercure des amalgames dentaires : recommandations, à l'attention des professionnels de santé, à respecter lors de l'utilisation des amalgames dentaires. (consulté le 20 juillet 2015). http://ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/7cacb0593aa9f8ebd9b176c65ff98890.pdf.
10. Archegas LR, Caldas DB, Rached RN, Vieira S, Souza EM. Sorption and solubility of composites cured with quartz-tungsten halogen and light emitting diode light-curing units. *J Contemp Dent Pract*. 2008;9:73-80.
11. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. *J Dent Res*. 2001;80:1570-73.
12. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater*. 1998;14:51-6.

13. Asmussen E, Peutzfeldt A. Mechanical properties of heat treated restorative resins for use in the inlay/onlay technique. *Scand J Dent Res*. 1990;98:564-7.
14. Asmussen E. Penetration of restorative resins into acid etched enamel. II. Dissolution of entrapped air in restorative resin monomers. *Acta Odontol Scand*. 1977;35:183-91.
15. Asmussen E. Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. *Scand J Dent Res*. 1982;90:484-9.
16. Atsuta M, Nakabayashi N, Masuhara E. Hard methacrylic polymers. II. Copolymers of methyl methacrylate and 2,2-di (4-methacryloxyphenyl) propane. *J Biomed Mater Res*. 1971;5:183-95.
17. Attin T, Buchalla W, Kielbassa AM, Helwig E. Curing shrinkage and volumetric changes of resin-modified glass ionomer restorative materials. *Dent Mater*. 1995;11:359-62.
18. Ausiello P, Apicella A, Davidson CL. Effect of adhesive layer properties on stress distribution in composite restorations--a 3D finite element analysis. *Dent Mater*. 2002;18:295-303.
19. Baudin C, Osorio R, Toledano M, de Aza S. Work of fracture of a composite resin: fracture-toughening mechanisms. *J Biomed Mater Res A*. 2009;89:751-8.
20. Bayne SC, Thompson JY, Swift Jr EJ, Stamatiades P, Wilkerson M. A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc*. 1998;129:567-77.
21. Beatty MW, Swartz ML, Moore BK, Phillips RW, Roberts TA. Effect of microfiller fraction and silane treatment on resin composite properties. *J Biomed Mater Res*. 1998;40:12-23.
22. Beigi S, Yeganeh H, Atai M. Evaluation of fracture toughness and mechanical properties of ternary thiol-ene-methacrylate systems as resin matrix for dental restorative composites. *Dent Mater*. 2013;29:777-87.
23. Bellenger V, Verdu J, Morel E. Structure-properties relationship for densely cross-linked epoxy-amine systems based on epoxide or amine mixtures. *J Mater Sci*. 1989;24:63-8.
24. Benetti AR, Peutzfeldt A, Lussi A, Flury S. Resin composites: Modulus of elasticity and marginal quality. *J Dent*. 2014;42:1185-92.
25. Berger SB, Palialol AR, Cavalli V, Giannini M. Characterization of water sorption, solubility and filler particles of light-cured composite resins. *Braz Dent J*. 2009;20:314-8.

26. Beun S, Bailly C, Dabin A, Vreven J, Devaux J, Leloup G. Rheological properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA flowable resin composites with various macrofiller/microfiller ratio. *Dent Mater.* 2009;25:198-05.
27. Beun S, Bailly C, Devaux J, Leloup G. Rheological properties of flowable resin composites and pit and fissure sealants. *Dent Mater.* 2008;24:548-55.
28. Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater.* 2007;23:51-9.
29. Boskocevic D, Duray SJ, Suh BI. Pressure effects on porosity of dental composites during curing. Bisco, Inc, Schaumburg, IL, USA, 1991.
30. Bouschlicher MR, Vargas MA, Boyer DB. Effect of composite type, light intensity, configuration factor and laser polymerization on polymerization contraction forces. *Am J Dent.* 1997;10:88-96.
31. Bowen RL. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. VI. Forces developing in direct-filling materials during hardening. *J Am Dent Assoc.* 1967;74:439-45.
32. Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl-silane treated fused silic a and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl methacrylate. US Patent 1962; 3.066.112.
33. Bowen RL. Method of preparing a monomer having phenoxy and methacrylate groups linked by hydroxyl glycerol groups. US patent 1965; 3.179.623.
34. Bowen RL. Silica-resin direct filling material and method of preparation. US Patents 1965; 3.194.783 and 3.194.784.
35. Braden M, Pearson GJ. Analysis of aqueous extract from filled resins. *J Dent.* 1981;9:141-3.
36. Braem M, Finger W, Van Doren VE, Lambrechts P, Vanherle G. Mechanical properties and filler fraction of dental composites. *Dent Mater.* 1989;5:346-9.
37. Brunthaler A, König F, Lucas T, Sperr W, Schedle A. Longevity of direct resin composite restorations in posterior teeth. *Clin Oral Investig.* 2003;7:63-70.
38. Burke FJ, Wilson NH, Cheung SW, Mjör IA. Influence of patient factors on age of restorations at failure and reasons for their placement and replacement. *J Dent.* 2001;29:317-24.
39. Cadenaro M, Marchesi G, Antonioli F, Davidson C, De Stefano Dorigo E, Breschi L. Flowability of composites is no guarantee for contraction stress reduction. *Dent Mater.* 2009;25:649-54.

40. Calheiros FC, Sadek FT, Braga RR, Cardoso PE. Polymerization contraction stress of low-shrinkage composites and its correlation with microleakage in class V restorations. *J Dent*. 2004;32:407-12.
41. Callister WD. Material and science engineering: an introduction. 5^e ed., New York:John Wiley and Sons, 2000.
42. Chadwick RG, McCabe JF, Walls AW, Storer R ; The effect of placement technique upon the compressive strength and porosity of a resin composite. *J Dent*. 1989;17:230-3.
43. Chen HY, Manhart J, Hickel R, Kunzelmann KH. Polymerization contraction stress in light-cured packable composite resins. *Dent Mater*. 2001;17:253-9.
44. Chohayeb AA, Rupp NW Comparison of microleakage of experimental and selected commercially available bonding systems. *Dent Mater*. 1989;5:241-3.
45. Christensen J, Fejerskov O, Skaarinc P, Larsen MJ. A composite and a non-composite resin as filling material using etch technique. Ed. Proceedings of the International Symposium on Amalgam and Tooth-coloured Restorative Materials. Van Amerongen A.J., Dippel HW, Spanauf AJ et Vrijhoef MMA. 1975.
46. Chuang SF, Liu JK, Chao CC, Liao FP, Chen YH. Effects of flowable composite lining and operator experience on microleakage and internal voids in Class II composite restorations. *J Prosthet Dent*. 2001;85:177-83.
47. Chung KH, Greener EH. Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. *J Oral Rehabil*. 1990;17:487-94.
48. Cock DJ, Watts DC Time-dependent deformation of composite restorative materials in compression. *J Dent Res*. 1985;64:147-50.
49. Condon JR, Ferracane JL. Assessing the effect of composite formulation on polymerization stress. *J Am Dent Assoc*. 2000;131:497-503.
50. Cook WD, Beech DR, Tyas MJ. Structure and properties of methacrylate based dental restorative materials. *Biomaterials*. 1985;6:362-8.
51. Cook WD, Moopnar M. Influence of chemical structure on the fracture behaviour of dimethacrylate composite resins. *Biomaterials*. 1990;11:272-6.
52. Cornelio RB, Wikant A, Mjøsund H, Kopperud HM, Haasum J, Gedde UW, Örtengren UT. The influence of bis-EMA vs bis GMA on the degree of conversion and water susceptibility of experimental composite materials. *Acta Odontol Scand*. 2014;72:440-7.
53. Dauvillier BS, FeilzeR AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Visco-elastic parameters of dental restorative materials during setting. *J Dent Res*. 2000;79:818-23.

54. Davidson CL, de Gee AJ, Feilzer A. The competition between the composite-dentin bond strength and the polymerization contraction stress. *J Dent Res.* 1984;63:1396-9.
55. Davidson CL, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. *J Dent.* 1997;25:435-40.
56. De Gee AJ. Some aspects of vacuum mixing of composite resins and its effect on porosity. *Quintessence Int Dent Dig.* 1979;10:69-74.
57. Debnath S, Ranade R, Wunder SL, McCool J, Boberick K, Baran G. Interface effects on mechanical properties of particle-reinforced composites. *Dent Mater.* 2004;20:677-86.
58. Della Bona A, Benetti P, Borba M, Cecchetti D. Flexural and diametral tensile strength of composite resins. *Braz Oral Res.* 2008;22:84-9.
59. Dewaele M, Truffier-Boutry D, Devaux J, Leloup G. Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited. *Dent Mater.* 2006;22:359-65.
60. Drummond JL. Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials. *J Dent Res.* 2008;87:710-9.
61. Eliasson ST, Romano AD, Geistfeld RE, Hill GL. Surface problems with composite resin restoration. *Northwest Dent.* 1976;55:70-4.
62. Ernst CP, Meyer GR, Klöcker K, Willershausen B. Determination of polymerization shrinkage stress by means of a photoelastic investigation. *Dent Mater.* 2004;20:313-21.
63. Evans SL. Effects of porosity on the fatigue performance of polymethyl methacrylate bone cement: an analytical investigation *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Proc Inst Mech Engh H.* 2006;220:1-10.
64. Fano V, Ortalli I, Pozela K. Porosity in composite resins. *Biomatériaux* 1995;16:1291-95.
65. Feilzer AJ, Dauvillier BS. Effect of TEGDMA/BisGMA ratio on stress development and viscoelastic properties of experimental two-paste composites. *J Dent Res.* 2003;82:824-8.
66. Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Curing contraction of composites and glass-ionomer cements. *J Prosthet Dent.* 1988;59:297-300.
67. Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. *J Dent Res.* 1987;66:1636-9.
68. Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL. Setting stresses in composites for two different curing modes. *Dent Mater.* 1993;9:2-5.
69. Ferdianakis K. Microleakage reduction from newer esthetic restorative materials in permanent molars. *J Clin Pediatr Dent.* 1998;22:221-9.

70. Ferracane JL, Condon JR, Mitchem JC. Evaluation of subsurface defects created during the finishing of composites. *J Dent Res.* 1992;71:1628-32.
71. Ferracane JL, Matsumoto H, Okabe T. Time-dependent deformation of composite resins--compositional considerations. *J Dent Res.* 1985;64:1332-6.
72. Ferracane JL. Buonocore Lecture. Placing dental composites--a stressful experience. *Oper Dent.* 2008;33:247-57.
73. Ferracane JL. Resin composite--state of the art. *Dent Mater.* 2011;27:29-38.
74. Ferracane JL. Resin-based composite performance: are there some things we can't predict? *Dent Mater.* 2013;29:51-8.
75. Fishel HF, Cruickshanks-Boyd DW, Davies EH. Setting characteristics and porosity of a composite resin. *Quint Int.* 1982;12:1345-51.
76. Fishel HF, Tay WM. Effect of manipulative techniques on porosity in composite resin restorations. *J Dent Res* 1977; 56A: 151 (Abstr No. 432).
77. Floyd CJ, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater.* 2006;22:1143-9.
78. Fortin DE, Vargas MA. The spectrum of composites: new techniques and materials. *J Am Dent Assoc.* 2000;131(suppl):26S-30S.
79. Fortunate J, Santos F, Leikfelder KF. Microporosities in composite resin. *J Dent Res.* 1983; 62:671 (Abstr No. 191).
80. Foster J, Walker RJ. Dental filling materials, US Patent 1974; 3.825.518.
81. Fróes-Salgado NR, Gajewski V, Ornaghi BP, Pfeifer CS, Meier MM, Xavier TA, Braga RR. Influence of the base and diluent monomer on network characteristics and mechanical properties of neat resin and composite materials. *Odontology.* 2015;103:160-8.
82. Fruits TJ, VanBrunt CL, Khajotia SS, Duncanson MG. Effect of cyclical lateral forces on icroleakage in cervical resin composite restorations. *Quintessence Int.* 2002; 33: 205-12.
83. G'Sell G, Hiver JM, Dahoun A. Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. 2002;39:13-14.
84. Gajewski V, Pfeifer CS, Fróes-Salgado NR, Boaro LC, Braga RR. Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. *Braz Dent J.* 2012;23:508-14.
85. Gedde U. *Polymer Physics*, pp55- 75, Chapman et Hall Ed., London, 1995.

86. Geurtsen W, Spahl W, Leyhausen G. Residual monomer/additive release and variability in cytotoxicity of light-curing glass-ionomer cements and compomers. *J Dent Res*. 1998;77:2012-9.
87. Geurtsen W. Biocompatibility of resin-modified filling materials. *Crit Rev Oral Biol Med*. 2000;11:333-55.
88. Geurtsen W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *Eur J Oral Sci*. 1998;106:687-95.
89. Gjerdet NR, Hegdahl T. Porosity of resin filling materials. *Acta Odontol Scand*. 1978;36:303-7.
90. Gonçalves F, Kawano Y, Pfeifer C, Stansbury JW, Braga RR. Influence of BisGMA, TEGDMA, and BisEMA contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites. *Eur J Oral Sci*. 2009;117:442-6.
91. Goncalves F, Pfeifer CC, Stansbury JW, Newman SM, Braga RR. Influence of matrix composition on polymerization stress development of experimental composites. *Dent Mater*. 2010;26:697-03.
92. Gonçalves F, Pfeifer CS, Ferracane JL, Braga RR. Contraction stress determinants in dimethacrylate composites. *J Dent Res*. 2008;87:367-71.
93. Gonçalves F, Pfeifer CS, Meira JB, Ballester RY, Lima RG, Braga RR. Polymerization stress of resin composites as a function of system compliance. *Dent Mater*. 2007;24:645-52.
94. Gotfredsen P, Hörsted P, Kragstrup J. Porosity of restorative resins. *Scand J Dent Res*. 1983;91:312-5.
95. Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. Energy dependent polymerization of resin-based composite. *Dent Mater*. 2002;18:463-9.
96. Hansen EK, Asmussen E. Efficacy of dentin bonding agents in relation to application technique. *Actu Odontol Stand* ; 1989;47:117-20.
97. Hansen EK. Marginal porosity of light activated composites in relation to use of intermediate low-viscous resins. *Scand J Dent Res*. 1984;92:148-55.
98. Hervàs-Garcia A, Martínez-Lozano MA, Cabanes-Vila J, Barjau-Escribano A, Fos-Galve P. Composite resins. A review of the materials and clinical indications. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*. 2006;11:215-20.
99. Huysmans MC, van der Varst PG, Lautenschlager EP, Monaghan P. The influence of simulated clinical handling on the flexural and compressive strength of posterior composite restorative materials. *Dent Mater*. 1996;12:116-20.

100. Inoue K, Hayashi I. Residual monomer (Bis-GMA) of composite resins. *J Oral Rehabil.* 1982;9:493-7.
101. Ironside JG, Makinson OF. Resin restorations: causes of porosities. *Quintessence Int.* 1993;24:867-73.
102. Janda R, Roulet JF, Latta M, Ruttermann S. Water sorption and solubility of contemporary resin-based filling materials. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2007;82:545-51.
103. Jandt KD. Structure of microfilled dental composite fractured surfaces. *Probe Microscopy.* 1999;1:323-331.
104. Jordan RE and Suzuki M. The ideal composite material. *J Can Dent Assoc.* 1992;58:484-7.
105. Jørgensen KD, Hisamitsu H. Porosity in microfill restorative composites cured by visible light. *Scand J Dent Res.* 1983;91:396-05.
106. Jørgensen KD. Restorative resins: abrasion vs. mechanical properties. *Scand J Dent Res.* 1980;88:557-68.
107. Kalachandra S. Influence of fillers on the water sorption of composites. *Dent Mater.* 1989;5:283-8.
108. Karabela MM, Sideriou ID. Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites. *Dent Mater* 2008;24:1631-9.
109. Kemp-Scholte CM, Davidson CL. Complete marginal seal of Class V resin composite restorations effected by increased flexibility. *J Dent Res* 1990;69:1240-1243.
110. Kinomoto Y, Torii M. Photoelastic analysis of polymerization contraction stresses in resin composite restorations. *J Dent.* 1998;26:165-71.
111. Kreulen CM, van Amerongen WE, Akerboom HB, Borgmeijer PJ, Gruythuysen RJ. Radiographic assessments of Class II resin composite restorations in a clinical study: baseline results. *ASDC J Dent Child.* 1992;59:97-07.
112. Kugel G, Perry R. Direct composite resins: an update. *Compend Contin Educ Dent.* 2002;23:593-08.
113. Labella R, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Vanherle G. Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dent Mater.* 1999;15:128-37.
114. Laughlin GA, Williams JL, Eick JD. The influence of system compliance and sample geometry on composite polymerization shrinkage stress. *J Biomed Mater Res.* 2002;63:671-8.
115. Lee IB, Son HH, Um CM. Rheologic properties of flowable, conventional hybrid, and

- condensable composite resins. *Dent Mater.* 2003;19:298-07.
116. Lee J-H, Um C-M, Lee I-B. Rheological properties of resin composites according to variations in monomer and filler composition. *Dent Mater.* 2006;22:515–26.
117. Lee SH, Chang J, Ferracane J, Lee IB. Influence of instrument compliance and specimen thickness on the polymerization shrinkage stress measurement of light-cured composites. *Dent Mater.* 2007;23:1093-100.
118. Leinfelder K, Prasad A. A new condensable composite for the restoration of posterior teeth. *Dent Today.* 1998;17:112-6.
119. Leinfelder KF, Radz GM, Nash RW. A report on a new condensable composite resin. *Compend Contin Educ Dent.* 1998;19:230-2, 234, 236-7.
120. Leinfelder KF, Roberson TM. Clinical evaluation of posterior composite resins. *Gen Dent.* 1983;32:276-80.
121. Lemon MT, Jones MS, Stansbury JW. Hydrogen bonding interactions in methacrylate monomers and polymers. *J Biomed Mater Res A.* 2007;83:734-46.
122. Leprince J, Leloup G, Vreven J, Weiss P, Raskin A. Polymères et résines composites. *Encycl Méd Chir, Médecine Buccale*, 28-210-U-10, 2010.
123. Lim BS, Ferracane JL, Condon JR, Adey JD. Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites. *Dent Mater* 2002;18:1-11.
124. Lim BS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Condon JR. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. *Dent Mater* 2002;18:436-44.
125. Lin CT, Lee SY, Keh ES, Dong DR, Huang HM, Shih YH. Influence of silanization and filler fraction on aged dental composites. *J Oral Rehabil.* 2000;27:919-26.
126. Lloyd CH. The fracture toughness of dental composites. III. The effect of environment upon the stress intensification factor (KIC) after extended storage. *J Oral Rehabil.* 1984;11:393-8.
127. Lohbauer U, von der Horst T, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. Flexural fatigue behavior of resin composite dental restoratives. *Dent Mater.* 2003;19:435-40.
128. Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN. Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. *Macromol* 1999;32:3913-21.
129. Manhart J, Chen H, Hamm G, Hickel R. Buonocore Memorial Lecture. Review of the clinical survival of direct and indirect restorations in posterior teeth of the permanent dentition. *Oper Dent.* 2004;29:481-508.

130. March J. Advanced organic chemistry, reactions, mechanisms, and structure. 2nd edition. Tokyo, Japan: McGrawHill International Book Company. 1977. pp 126–132.
131. Marcovich NE, Reboredo MM, Aranguren MI. Moisture diffusion in polyester wood flour composites. *Polymer*. 1999;40:7313-20.
132. Marghalani HY, Al-Jabab AS. Compressive creep and recovery of light-cured packable composite resins. *Dent Mater*. 2004;20:600-10.
133. McCabe JF, Ogden AR. The relationship between porosity compressive fatigue limit and wear in the resin composite restorative materials. *Dent Mat*. 1987;3:9-12.
134. Medlock JW, Zinck JH, Norling BK, Sisco RF. Composite resin porosity with hand and syringe insertion. *J Prosthet Dent*. 1985;54:47-51.
135. Mohsen NM, Craig RG. Effect of silanation of fillers on their dispersability by monomer systems. *J Oral Rehabil*. 1995;22:183-9.
136. Montes GG, Draughn RA. Slow crack propagation in composite restorative materials. *J Biomed Mater Res*. 1987;21:629-42.
137. Monticelli F, Osorio R, Toledano M, Tay FR, Ferrari M. In vitro hydrolytic degradation of composite quartz fiber-post bonds created by hydrophilic silane couplings. *Oper Dent*. 2006;31:728-33.
138. Mortier E, Gerdolle DA, Dahoun A, Panighi MM. Influence of initial water content on the subsequent water sorption and solubility behavior in restorative polymers. *Am J Dent*. 2005;18:177-81.
139. Mortier E, Simon Y, Dahoun A, Gerdolle D. Influence of curing mode with a LED unit on polymerization contraction kinetics and degree of conversion of dental resin-based materials. *J Dent Child*. 2009;76:149-55.
140. Mortier E. Etude des endommagements interfaciaux de restaurations dentaires polymérisées. *Thèse de Doctorat de L'université de Lorraine*, Nancy ; 2009.
141. Moszner N, Salz U. New developments of polymeric dental composites. *Prog Polym Sci*. 2001;26:535-76.
142. Moszner N. Nanotechnology for dental composites *Int. J. Nanotechnol*. 2004;1:130-56.
143. Moussaly C, Cazier S. Quelle lampe à photopolymériser? *Information Dentaire* 2008;90:2337-42.
144. Murray PE, García Godoy C, García Godoy F. How is the biocompatibility of dental biomaterials evaluated? *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*. 2007;12:E258-66.

145. Musanje L, Ferracane JL. Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. *Biomaterials*. 2004; 25:4065-71.
146. Mussanje L Sakaguchi RL Ferracane JL Murchison CF Light source material and measuring device effects on contraction stress in composites *J Dent Res*. 2005;84 Special Issue A Abstract 294.
147. Nazari A, Sadr A, Saghiri MA, Campillo-Funollet M, Hamba H, Shimada Y, Tagami J, Sumi Y., Non-destructive characterization of voids in six flowable composites using swept-source optical coherence tomography. *Dent Mater*. 2013;29:278-86.
148. Ogden AR. Porosity in composite resins -- an Achilles' heel? *J Dent*. 1985;13:331-40.
149. Ogliari FA, Ely C, Zanchi CH, Fortes CB, Samuel SM, Demarco FF, Petzhhold CL, Piva E. Influence of chain extender length of aromatic dimethacrylates on polymer network development. *Dent Mater*. 2008;24:165-71.
150. Opdam NJ, Bronkhorst EM, Roeters JM, Loomans BA. A retrospective clinical study on longevity of posterior composite and amalgam restorations. *Dent Mater*. 2007;23:2-8
151. Opdam NJ, Roeters JJ, Joosten M, Veeke O. Porosities and voids in class I restorations placed by six operators using a packable or syringable composite. *Dent Mat*. 2002;18:58-63.
152. Opdam NJ, Roeters JJ, Peters TC, Burgersdijk RC, Teunis M. Cavity wall adaptation and voids in adhesive Class I resin composite restorations. *Dent Mater*. 1996;12:230-5.
153. Ortengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter IE. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. *J Oral Rehabil*. 2001;28:1106-15.
154. Oysaed H, Ruyter IE. Composites for use in posterior teeth: mechanical properties tested under dry and wet conditions. *J Biomed Mater Res*. 1986;20:261-71.
155. Papadogianis Y, Boyer DB, Lakes RS. Creep of posterior dental composites. *J Biomed Mater Res*. 1985;19:85-95.
156. Papadogiannis Y, Lakes RS, Palaghias G, Helvatjoglu-Antoniades M, Papadogiannis D. Fatigue of packable dental composites. *Dent Mater*. 2007;23:235-42.
157. Park JK, Lee GH, Kim JH, Park MG, Ko CC, Kim HI, Kwon YH. Polymerization shrinkage, flexural and compression properties of low-shrinkage dental resin composites. *Dent Mater J*. 2014;33:104-10.
158. Patel MP, Braden M, Davy KWM. Polymerization shrinkage of methacrylate esters. *Biomaterials* 1987;8:53-6.

159. Pereira SG, Nunes TG, Kalachandra S. Low viscosity dimethacrylate comonomer compositions [Bis-GMA and CH₃Bis-GMA] for novel dental composites; analysis of the network by stray-field MRI, solid-state NMR and DSC & FTIR. *Biomaterials*. 2002;23:3799-06.
160. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci* 1997;105:97-116.
161. Peutzfeldt A, Asmussen E. In vitro wear, hardness, and conversion of diacetyl-containing and propanal-containing resin materials. *Dent Mater*. 1996;12:103-8.
162. Peutzfeldt A, Asmussen E. Influence of aldehydes on selected mechanical properties of resin composites. *J Dent Res*. 1992;71:1522-4.
163. Peutzfeldt A, Asmussen E. Resin composite properties and energy density of light cure. *J Dent Res*. 2005;84:659-62.
164. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer system. *Eur J Oral Sci*. 1997;105:97-116.
165. Pfeifer CS, Shelton ZR, Braga RR, Windmoller D, Machado JC, Stansbury JW. Characterization of dimethacrylate polymeric networks: a study of the crosslinked structure formed by monomers used in dental composites. *Eur Polym J*. 2011;47:162-170.
166. Phillips RW. Past, present, and future composite resin systems. *Dent Clin North Am*. 1981;25:209-18.
167. Pineda Contreras P1, Kuttner C, Fery A, Stahlschmidt U, Jérôme V, Freitag R, Agarwal S. Renaissance for low shrinking resins: all-in-one solution by bi-functional vinylcyclopropane-amides. *Chem Commun (Camb)*. 2015;9:51-9.
168. Prati C, Mongiorgi R, Bertocchi G, Baldisserotto G. Dental composite resin porosity and effect on water absorption. *Boll Soc Ital Biol Sper*. 1991;67:409-14.
169. Raha S, Bowden PB. Birefringence of plastically deformed poly(methyl methacrylate) *Polymer*. 1972;13:174-183.
170. Raskin A, Salomon J.P, Sabbagh J. Les résines composites classification évolution. *Réalités cliniques*. 2005 ; 16 (4) : 297-312.
171. Rawls HR and Esquivel-Upshaw J. Restorative resins. In: Anusavice KJ, editor. *Phillips' science of dental materials*. St. Louis: WB Saunders 2003;399-441.
172. Rees JS, Jacobsen PH. The polymerization shrinkage of composite resins. *Dent Mater*. 1989;5:41-4.
173. Reinhardt JW, Jordan RD, Denehy GE, Rittman BR. Porosity in composite resin

- restorations. *Oper Dent*. 1982;7:82-5.
174. 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 polymerization. *Polymer*. 2002;43:4375-84.
175. Rodrigues SA Jr, Ferracane JL, Della Bona A. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. *Dent Mater*. 2007;24:426-31.
176. Ruyter IE, Svendsen SA. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol Scand*. 1978;36:75-82.
177. Sabbagh J, Ryelandt L, Bachérius L, Biebuyck JJ, Vreven J, Lambrechts P, Leloup G. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. *J Oral Rehabil*. 2004;31:1090-101.
178. Sakaguchi RL, Ferracane JL. Effect of light power density on development of elastic modulus of a model light-activated composite during polymerization. *J Esthet Restor Dent*. 2001;13:121-30.
179. Sakaguchi RL, Wiltbank BD, Murchison CF. Prediction of composite elastic modulus and polymerization shrinkage by computational micromechanics. *Dent Mater*. 2004;20:397-401.
180. Santos C, Clarke RL, Braden M, Guitian F, Davy KW. Water absorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler. *Biomaterials*. 2002;23:1897-904.
181. Schmitt W, Purrm ANN R, Jochum P, Zähler WD. Novel diacrylic and dimethacrylic acid esters. US Patent 1974; 3.810.938.
182. Schulze KA, Zaman AA, Söderholm KJ. Effect of filler fraction on strength, viscosity and porosity of experimental compomer materials. *J Dent*. 2003;31:373-82.
183. Sensi LG, Strassler HE, Webley W. Direct composite resins. *Inside Dentistry*. 2007;3:76.
184. Shah MB, Ferracane JL, Kruzic JJ. R-curve behavior and micromechanisms of fracture in resin based dental restorative composites. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2009;2:502-11.
185. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2002;23:1819-29.

186. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2003;24:655-65.
187. Sideridou ID, Karabela MM, Bikiaris DN. Aging studies of light cured dimethacrylate-based dental resins and a resin composite in water or ethanol/water. *Dent Mater*. 2007;23:1142-9.
188. Skjørland KK, Hensten-Pettersen A, Orstavik D, Söderholm KJ. Tooth colored dental restorative materials: porosities and surface topography in relation to bacterial adhesion. *Acta Odontol Scand*. 1982;40:113-20.
189. Stansbury JW. Synthesis and evaluation of novel multifunctional oligomers for dentistry. *J Dent Res*. 1992;71:434-7.
190. Stein PS, Sullivan J, Haubenreich JE, Osborne PB. Composite resin in medicine and dentistry. *J Long Term Eff Med Implants*. 2005;15:641-54.
191. Tamai Y, Tanaka H, Nakanishi K. Molecular simulation of permeation of small penetrant through membranes. II. Solubilities. *Macromolecules* 1995;28:2544-54.
192. Tanaka K, Taira M, Shintani H, Wakasa K, Yamaki M. Residual monomers (TEGDMA and Bis-GMA) of a set visible-light-cured dental composite resin when immersed in water. *J Oral Rehabil*. 1991;18:353-62.
193. Tanimoto Y, Hirayama S, Yamaguchi M, Nishiwaki T. Static and dynamic moduli of posterior dental resin composites under compressive loading. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2011;4:1531-9.
194. Tanimoto Y, Nishiwaki T, Nemoto K, Ben G. Effect of filler content on bending properties of dental composites: numerical simulation with the use of the finite-element method. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2004;71:188-95.
195. Tantbirojn D, Versluis A, Cheng YS, Douglas WH. Fracture toughness and microhardness of a composite: do they correlate? *J Dent*. 2003;31:89-95.
196. Truffier-Boutry D, Gallez X, Demoustier-Champagne S, Devaux J, Mestdagh M, Champagne B, Leloup G. Identification of free radicals trapped in solid methacrylated resins. *J Polym. Sci. Part A. Polymer chemistry*. 2003;41(11):1691-9.
197. Truffier-Boutry D, Place E, Devaux J, Leloup G. Interfacial layer characterization in dental composite. *J. Oral Rehabil*. 2003;30:74-77.
198. Tsui CP, Tang CY, Lee TC. Finite element analysis of polymer composites filled by interphase coated particles. *J Mater Process Technol*. 2001;117:105-10.
199. Van Dijken JW, Ruyter IE, Holland AI. Porosity in posterior resin composites. *Scand J*

- Dent Res. 1986;94:471-8.
200. Van Dijken JWV. Direct resin composite inlays/onlays: An 11 year follow-up. J Dent. 2000;28:299-06.
201. Van Landuyt KL, Nawrot T, Geebelen B, De Munck J, Snauwaert J, Yoshihara K, Scheers H, Godderis L, Hoet P, Van Meerbeek B. How much do resin-based dental materials release? A meta-analytical approach. Dent Mater. 2011;27:723-47.
202. Vaubert VM, Moon PC, Love BJ. Extractable free monomers from self-cured dental sealants resulting from dispensing errors. J Biomed Mater Res. 1999;48:5-8.
203. Venhoven BA, de Gee AJ, Davidson CL. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. Biomaterials. 1996;17:2313-8.
204. Venz S, Dickens B. NIR-spectroscopic investigation of water sorption characteristics of dental resins and composites. J Biomed Mater Res. 1991;25:1231-48.
205. Vermeersch AG, Vreven J. Le composite : matériau pour restaurations esthétiques : Application. Paris : Cdp, 1989.-vol. 185p.
206. Vreven J, Raskin A, Sabbagh J, Vermeersch G, Leloup G. Résines composites. Encycl Méd Chir, Médecine Buccale, 23-065-E-10, 2005.
207. Watts DC, Cash AJ. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: methods development. Dent Mater. 1991;7:281-7.
208. Watts DC, Wilson NH, Omer OE. Radiographic inhomogeneity of posterior composites. J Oral Rehabil. 1990;17:151-5.
209. Wayne D. Cook, Derrick R. Beech, Martin J. Tyas. Structure and properties of methacrylate based dental restorative materials. Biomaterials. 1985;6:362-68.
210. Willems G, Lambrechts P, Braem M, Celis JP, Vanherle G. A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. Dent Mater. 1992;8:310-9.
211. Witzel MF, Ballester RY, Meira JB, Lima RG, Braga RR. Composite shrinkage stress as a function of specimen dimensions and compliance of the testing system. Dent Mater. 2007;23:204-10.
212. Yap A, Lee CM. Water sorption and solubility of resin-modified polyalkenoate cements. J Oral Rehabil. 1997;24:310-4.
213. Yap AU, Wang HB, Siow KS, Gan LM. Polymerization shrinkage of visible-light-cured composites. Oper Dent. 2000;25:98-103.
214. Zandinejad AA, Atai M, Pahlevan A. The effect of ceramic and porous fillers on the mechanical properties of experimental dental composites. Dent Mater. 2006;22:382.

Liste des abréviations

- Bis-EMA : Bisphénol A Ethoxylate Dimétacrylate
- Bis-GMA : Bisphenol A Glycidyl Dimétacrylate
- GRA : Grandio[®] - VocoTM
- P60 : FiltekTM P60[®] - 3M ESPETM
- PMMA : Polyméthyleméthacrylate
- PTFE : Polytétrafluoroéthylène
- SiO₂ : Dioxyde de silicium
- TEGDMA : Triéthylène glycol diméthacrylate
- UDMA : Uréthane diméthacrylate
- XTE : FiltekTM supreme XTE - 3M ESPETM
- ZrSiO₄ : Orthosilicate de zirconium

Liste des figures

Figure 1 : organisation des différentes séquences d'expérimentation.....	16
Figure 2 : schématisation de la résine de Bowen.	21
Figure 3 : représentation schématique d'une molécule de silane.....	27
Figure 4 : représentation schématique d'une résine composite dentaire. 1. charges ; 2. silane ; 3. matrice (d'après Leprince <i>et coll.</i> , 2010).....	28
Figure 5 : rhéomètre Physica MCR 301 – Anton-Paar.	35
Figure 6 : Nanotom S – Phoenix X-Ray.	37
Figure 7 : représentation schématique de l'installation de l'acquisition tomographique : 1, source de rayons X ; 2, échantillon ; 3, détecteur CCD (2300x2300) ; 4, pixel (50 μm).....	39
Figure 8 : algorithme de reconstruction à l'aide d'une bougie d'allumage. (document : Phoenix X-Ray).....	40
Figure 9 : représentation schématique du pycnomètre utilisé pour mesurer la masse volumique des échantillons : 1. fiole d'une contenance de 9,8835 cm^3 ; 2. bouchon capillaire.....	41
Figure 10 : représentation schématique de l'installation utilisée pour mesurer les contraintes de contraction : 1. échantillon de matériau ; 2. cylindre de PMMA ; 3. mors de maintien et de positionnement ; 4. cellule de force ; 5. source lumineuse ; 6. traitement informatique.	47
Figure 11 : représentation schématique des 9 points d'injection d'air (2) pour les échantillons (1) du groupe 2.	48
Figure 12 : représentation schématique du matériel utilisé pour la réalisation des disques de matériau (2) à l'aide du moule en PTFE (1) surmonté d'une plaque en polyméthacrylate (3) et serti entre deux plaques métalliques (4), le tout serré à l'aide d'un serre-joint (5) permettant de faire fuser l'excédent de matériau.	49
Figure 13 : représentation schématique des 9 zones de polymérisation par face (cercles bleus).	50
Figure 14 : représentation schématique des 2 mesures du diamètre du disque (flèches rouges) et des 5 localisations des mesures d'épaisseur (croix violettes).....	50
Figure 15 : dispositif utilisé pour la réalisation des photographies.....	52
Figure 16 : représentation schématique d'un échantillon de VidéoTraction TM	53
Figure 17 : représentation schématique du matériel utilisé pour la réalisation des échantillons de matériau (2) à l'aide du moule en PTFE (1) surmonté d'une plaque de PMMA (3) le tout serré entre deux serre-joints (4) permettant de faire fuser l'excédent de matériau... 53	53
Figure 18 : représentation schématique des 11 points d'injection d'air (2) pour les échantillons (1) du groupe 2.	54

Figure 19 : représentation schématique du montage de l'échantillon (1) sur l'axe de présentation en PMMA (2) pour l'acquisition tomographique de la zone d'intérêt (3).	54
Figure 20 : représentation schématique du positionnement des 7 points au sein de la zone de calcul du VER.	55
Figure 21 : représentation schématique de l'installation utilisée pour les essais mécaniques de VideoTraction TM : 1. vérin hydraulique ; 2. mors auto-serrant ; 3. échantillon ; 4. cellule de force (enregistrement des forces de traction) ; 5. caméra CCD ; 6. traitement informatique VidéoTraction TM	56
Figure 22 : représentation schématique d'un échantillon après déformation et tracé de la courbe d'interpolation polynomiale.	57
Figure 23 : représentation schématique d'un échantillon de compression.....	59
Figure 24 : représentation schématique du porte échantillon (1) présentant une zone d'insertion orthogonale du diamètre des échantillons (2).	60
Figure 25 : représentation schématique des 5 points d'injection d'air (2) pour les échantillons (1) du groupe 2.	60
Figure 26: représentation schématique des 6 mesures du diamètre du cylindre.	60
Figure 27 : représentation schématique de l'installation utilisée pour mesurer la résistance à la compression : 1. échantillon de matériau ; 2. plate-forme ; 3. bras de maintien et de positionnement ; 4. cellule de force ; 5. traitement informatique.	61
Figure 28 : représentation schématique d'un échantillon de flexion.	62
Figure 29 : représentation schématique des 3 mesures de hauteur et des 3 mesures de largeur.	63
Figure 30 : représentation schématique des 8 points d'injection d'air (2) pour les échantillons (1) du groupe 2.	63
Figure 31 : représentation schématique de l'installation utilisée pour mesurer la résistance à la flexion : 1. plate-forme mobile ; 2. échantillon ; 3. support ; 4. axe de compression ; 5. cellule de force ; 6. moniteur.....	64
Figure 32 : représentation schématique du support pour les essais mécanique en flexion 3 points : 1. axe de maintien de l'échantillon dans le support ; 2. échantillon ; 3. fente latérale d'insertion de l'échantillon ; 4. axe de compression.	65
Figure 33 : représentation schématique de l'extrémité de l'axe de compression : 1. zone de contact avec l'échantillon mesurant également 2 mm de largeur.	65
Figure 34 : coupe tomographique de la seringue P60 - 1 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,18 %).	70
Figure 35: coupe tomographique de la seringue P60 - 2 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,16 %).	71

Figure 36 : coupe tomographique de la seringue P60 - 3 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,46 %).	71
Figure 37 : coupe tomographique de l'échantillon P60 - 1 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (0,28).	71
Figure 38: coupe tomographique de l'échantillon P60 - 2 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (0,18%).	72
Figure 39 : coupe tomographique de l'échantillon P60 - 3 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (0,30%).	72
Figure 40 : coupe tomographique de la seringue GRA - 1 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,58%).	74
Figure 41 : coupe tomographique de la seringue GRA - 2 montrant la quasi absence de porosités au sein du matériau (0,02%).	74
Figure 42 : coupe tomographique de la seringue GRA - 3 montrant la présence de porosités au sein du matériau (0,54%).	74
Figure 43: coupe tomographique de l'échantillon GRA - 1 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,08 %).	75
Figure 44 : coupe tomographique de l'échantillon GRA - 2 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (0,4 %).	75
Figure 45 : coupe tomographique de l'échantillon GRA - 3 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (0,81 %).	75
Figure 46 : coupe tomographique de la seringue XTE - 1 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,33 %).	77
Figure 47 : coupe tomographique de la seringue XTE - 2 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,35 %).	77
Figure 48 : coupe tomographique de la seringue XTE - 3 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,33 %).	77
Figure 49 : coupe tomographique de l'échantillon XTE - 1 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,79 %).	78
Figure 50 : coupe tomographique de l'échantillon XTE - 2 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,92 %).	78
Figure 51 : coupe tomographique de l'échantillon XTE - 3 montrant la présence de porosités diffuses au sein du matériau (1,44 %).	78
Figure 52 : pourcentages moyens de porosité des seringues et des d'échantillons des trois matériaux P60, GRA et XTE.	79
Figure 53 : pourcentages moyens de porosité de la seringue et des différents groupes d'échantillons.	82

Figure 54 : volumes moyens des porosités de la seringue et des différents groupes d'échantillons	83
Figure 55 : coupe tomographique de la seringue de matériau montrant la présence de porosités diffuses dans l'ensemble du matériau (1,28%).	84
Figure 56 : coupes tomographiques de cinq échantillons réalisés avec les cinq embouts applicateurs différents (NEF - 4 : 2,27 % ; FIL - 1 : 2,12 % BMT - 5 : 2,31 %, BT - 2 : 2,98 % ; NT - 3 : 2,98 %).	84
Figure 57 : pourcentages de porosité moyen des trois matériaux en fonction du groupe de réalisation.	85
Figure 58 : volumes moyens des porosités des trois matériaux en fonction du groupe de réalisation.	87
Figure 59 : reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de P60 de chaque groupe (P60 - 3 : 0,03 % et P60 - 9 : 0,13 %).	88
Figure 60 : reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de GRA de chaque groupe (GRA - 5 : 0,39 % et GRA - 7 : 0,57 %).	88
Figure 61 : reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de XTE de chaque groupe (XTE - 5 : 3,59 % et XTE - 8 : 3,72 %).	88
Figure 62 : contraintes de polymérisation moyennes des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités à 20 secondes de photopolymérisation.....	89
Figure 63 : contraintes de polymérisation moyennes des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités à 540 secondes après le début de la photopolymérisation.....	90
Figure 64 : courbes moyennes des contraintes de polymérisation de P60 avec et sans adjonction de porosités.....	92
Figure 65 : courbes moyennes des contraintes de polymérisation de GRA avec et sans adjonction de porosités.....	92
Figure 66 : courbes moyennes des contraintes de polymérisation de XTE avec et sans adjonction de porosités.....	93
Figure 67 : absorptions moyennes des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.	94
Figure 68 : solubilités moyennes des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.	95
Figure 69 : pénétration de bleu de méthylène à J2, J14 et J28 mettant en avant l'influence de la porosité sur l'absorption des matériaux (échantillon XTE - 1).	96
Figure 70 : pénétration de bleu de méthylène à J2, J14 et J28 mettant en avant l'influence de la porosité sur l'absorption des matériaux (échantillon XTE - 3).	97
Figure 71 : pénétration de bleu de méthylène à J2, J14 et J28 mettant en avant l'influence de la porosité sur l'absorption des matériaux (échantillon XTE - 6).	97

Figure 72 : pénétration de bleu de méthylène à J2, J14 et J28 mettant en avant l'influence de la porosité sur l'absorption des matériaux (échantillon XTE - 8).....	97
Figure 73 : courbes moyennes contrainte/déformation de P60 avec et sans adjonction de porosités.	99
Figure 74 : courbes moyennes contrainte/déformation de GRA avec et sans adjonction de porosités.	100
Figure 75 : courbes moyennes contrainte/déformation de XTE avec et sans adjonction de porosités.	100
Figure 76 : coupe tomographique de l'échantillon de P60 - 2 (taux de porosité : 0,02 %). La zone de rupture à la traction se situe au sein du VER.....	104
Figure 77 : coupe tomographique de l'échantillon de P60 - 4 (taux de porosité : 1,31 %). La zone de rupture passe par deux porosités situées au sein du VER.....	104
Figure 78 : coupe tomographique de l'échantillon de GRA - 1 (taux de porosité : 0,13 %). La zone de rupture se situe au sein du VER.....	104
Figure 79 : coupe tomographique de l'échantillon de GRA- 6 (taux de porosité : 1,26 %). La zone de rupture passe par une porosité située en dehors du VER.....	104
Figure 80 : coupe tomographique de l'échantillon XTE - 3 (taux de porosité : 2,8 %). La zone de rupture passe par plusieurs porosités de diamètres variables se situant au sein du VER.	105
Figure 81: coupe tomographique de l'échantillon XTE - 4 (taux de porosité : 5,56 %). La zone de rupture se situe à la frontière du VER et passe par deux porosités volumineuses.....	105
Figure 82 : courbes moyennes contrainte/déformation de P60 avec et sans adjonction de porosités.	107
Figure 83 : courbes moyennes contrainte/déformation de GRA avec et sans adjonction de porosités.	108
Figure 84 : courbes moyennes contrainte/déformation de XTE avec et sans adjonction de porosités.	108
Figure 85 : reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de P60 de chaque groupe (P60 - 2 : 0,26% et P60 - 8 : 0,96%).	111
Figure 86 : reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de GRA de chaque groupe (GRA - 1 : 0,35% et GRA - 7 : 0,56%).	112
Figure 87: reconstruction tridimensionnelle d'un échantillon de XTE de chaque groupe (XTE - 2 : 1,65% et XTE - 9 : 3,38%).	112
Figure 88 : contraintes à la rupture en flexion des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.....	113

- Figure 89 : image en MEBE du faciès de rupture de l'échantillon P60 - 2. Présence de porosités de faibles volumes sur les faces en traction et en compression. Zone d'initiation des fissures : flèche blanche ; trajet de propagation : flèches rouges..... 116
- Figure 90 : image en MEBE du faciès de rupture de l'échantillon P60 - 7. Volumineuse porosité sur la face en compression : flèche blanche ; zone d'initiation et de propagation des fissures côté traction : flèches rouges. 116
- Figure 91: image en MEBE du faciès de rupture de l'échantillon GRA - 3. Porosités de faibles volumes sur les faces en traction et en compression ; zone d'initiation et de propagation de la déformation au niveau de l'angle inférieur droit côté traction : flèches rouges 117
- Figure 92 : image en MEBE du faciès de rupture de l'échantillon GRA - 11. Présence de petites porosités au sein du matériau. Volumineuse porosité sur la face en traction : flèche blanche ; zone d'initiation et de propagation de la déformation au niveau de cette porosité : flèches rouges 117
- Figure 93 : image en MEBE du faciès de rupture de l'échantillon XTE - 2. Présence de porosités de faibles volumes les faces en traction et en compression. Zone d'initiation de la fracture non repérable sur l'image..... 118
- Figure 94 : image en MEBE du faciès de rupture de l'échantillon XTE - 8. Présence de petites porosités au sein du matériau. Volumineuse porosité sur la face en traction: flèche blanche ; zone d'initiation et de propagation des fissures au niveau de cette porosité : flèches rouges 118

Liste des tableaux

Tableau 1 : influence des charges sur les propriétés des matériaux polymérisés.	24
Tableau 2 : classification des différentes catégories de charges (d'après Leprince <i>et coll.</i> , 2010)	25
Tableau 3 : classification des résines composites (d'après Raskin <i>et coll.</i> , 2005 et Leprince <i>et coll.</i> , 2010).....	29
Tableau 4a : composition des matériaux utilisés.....	34
Tableau 4b : récapitulatif de la composition des trois matériaux.....	41
Tableau 5 : caractéristiques du Nanotom S - Phoenix X-Ray.....	37
Tableau 6 : viscosité des trois matériaux P60, GRA et XTE.....	68
Tableau 7 : masses moyennes ($\pm$ écart-type) de matériau (gramme) déterminées pour 6 seringues de chacun des matériaux P60, GRA et XTE.....	68
Tableau 8 : tableau comparatif des pourcentages de porosité et des volumes moyens des porosités retrouvés pour les 3 seringues de P60 et les 3 échantillons issus de ces mêmes seringues en fonction du logiciel d'analyse d'images utilisé (VG Studio Max/ImageJ). 69	69
Tableau 9 : tableau comparatif des pourcentages de porosité et des volumes moyens des porosités retrouvés pour les 3 seringues de GRA et les 3 échantillons issus de ces mêmes seringues en fonction du logiciel d'analyse d'images utilisé (VG Studio Max/ImageJ). 73	73
Tableau 10 : tableau comparatif des pourcentages de porosité et des volumes moyens des porosités retrouvés pour les 3 seringues de XTE et les 3 échantillons issus de ces mêmes seringues en fonction du logiciel d'analyse d'images utilisé (VG Studio Max/ImageJ). 76	76
Tableau 11 : pourcentages moyens de porosité ($\pm$ écart-type) déterminés pour les trois seringues de chacun des matériaux P60, GRA et XTE et les 3 échantillons issus de ces mêmes seringues (analyse : VG Studio Max).	79
Tableau 12 : volumes moyens des porosités ($\pm$ écart-type) déterminés pour les trois seringues de chacun des matériaux, P60, GRA et XTE, et les 3 échantillons issus de ces mêmes seringues (analyse : VG Studio Max).	80
Tableau 13 : pourcentages moyens et volumes moyens des porosité ($\pm$ écart-type) déterminés pour la seringue XTE et les différents échantillons (analyse : VG Studio Max) en fonction du diamètre interne de l'embout applicateur et comparaison du pourcentage de porosité des échantillons obtenu par densitométrie.....	82
Tableau 14 : pourcentages de porosité moyen ($\pm$ écart-type) des échantillons en fonction du matériau et du groupe.....	85
Tableau 15 : volumes moyens des porosités des échantillons ($\pm$ écart-type) en fonction du matériau et du groupe.....	86

Tableau 16 : contraintes de polymérisation moyenne ($\pm$ écart-type) pour les trois matériaux P60, GRA et XTE avec et sans adjonction de porosités à 20 secondes et à 540 secondes après le début de la photopolymérisation.	89
Tableau 17 : absorption d'eau et solubilité moyennes en $\mu\text{g}.\text{mm}^{-3}$ ($\pm$ écart-type) pour les trois matériaux, avec et sans adjonction de porosités, conservés dans l'eau bi-distillée.	94
Tableau 18 : pourcentages moyens de porosité ($\pm$ écart-type) des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.	98
Tableau 19 : valeurs moyennes de la contrainte à la rupture, de la déformation à la rupture et du module d'Young et résilance ($\pm$ écart-type), en traction, des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.	101
Tableau 20 : localisation de la zone de rupture au sein ou en dehors du VER.	105
Tableau 21 : pourcentages moyens de porosité ($\pm$ écart-type) des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.	106
Tableau 22 : valeurs moyennes ($\pm$ écart-type), en compression, de la contrainte à la rupture, de la déformation à la rupture, du module d'Young et de la résilience des différents matériaux avec et sans adjonction de porosités.	109
Tableau 23 : contraintes à la rupture en flexion des différents matériaux ($\pm$ écart-type) avec et sans adjonction de porosités.	113
Tableau 24 : valeurs de résistances à la flexion et localisation des bulles au niveau de l'interface de rupture pour chacun des échantillon avec et sans adjonction de porosités.	115

Annexes

High-resolution tomography study of the porosity of three restorative resin composites

R. Balthazard · S. Jager · A. Dahoun · D. Gerdolle ·
M. Engels-Deutsch · E. Mortier

Received: 1 April 2013 / Accepted: 4 November 2013
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

Abstract

Objectives The aim of this study was to analyze the porosity of three photopolymerizable resin composites: one high-viscous resin composite (Filtek™ P60®, 3 M™ ESPE™), one moderate-viscosity resin composite (Grandio®, VOCO™), and one low-viscous resin composite (Filtek™ Supreme XTE®, 3 M™ ESPE™).

Materials and methods A total of 36 cylindrical samples with a height of 2 mm and a diameter of 2 mm were prepared using PTFE molds. Eighteen cylinders were prepared by two incremental applications of 1 mm into the molds, then polymerized (group 1). For the other 18 samples (group 2), the first increment was polymerized before the second addition was made. The average porosity percentage and the average porosity volume were evaluated by high-resolution tomography (Nanotom M® – Phoenix X-Ray™, Wunstorf, Germany). The impact of incremental applications in terms of porosity was also evaluated.

Results Irrespective of the protocol used, the low viscous material presented an average porosity percentage and an average porosity volume significantly greater than those of the other materials. Incremental application (group 2 samples) led to an increase in the average porosity percentage and volume irrespective of the material compared to the group 1 samples.

Conclusions High-resolution tomography appeared to be a particularly suitable tool for studying the porosity of resin composites. The viscosity and the handling of these materials seemed to be influential factors on their porosity.

Clinical relevance The presence of porosities in dental resin composites remains an objective reality, especially with low-viscous resin composites. Since the intrinsic porosity of the materials can be neither controlled nor modified by the operator, rigorous and iterative clinical protocols still remain the best way to limit inclusion of porosities in the resin composites.

Keywords Resin composite · Increment · Filling technique · Porosity · High-resolution tomography

Introduction

The resin composite materials used in dentistry today are recognized for their excellent esthetic and mechanical properties. They are tending to definitively replace metal alloy-based materials, although the latter are still recommended in certain clinical situations. Resin composites are complex materials due to their chemical composition: obtaining a material with the highest possible conversion rate is an objective in itself, the aim being to optimize the mechanical qualities of the restoration, despite the fact that the corollary of this is setting contraction of the material as a result of the formation of covalent bonds between the monomers, which are shorter than the preexisting Van der Waals bonds. The goal of obtaining an adequately polymerized material within a short clinical time, with few residual monomers and demonstrating low polymerization contraction currently demands a compromise. As a result of the polymerization reaction, the monomers chains lose their capacity for mobility, giving the network a certain rigidity [1, 2]. This rigidity is one of the major parameters

R. Balthazard · S. Jager · A. Dahoun · E. Mortier
Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie,
École des Mines, Parc de Saurupt, 54000 Nancy, France

R. Balthazard · S. Jager · M. Engels-Deutsch · E. Mortier
Faculté d'Odontologie, 96, avenue de Lattre de Tassigny,
54000 Nancy, France

D. Gerdolle (✉)
Private practice, 1820 Montreux, Switzerland
e-mail: davidgerdolle@gmail.com

involved in the incomplete conversion of monomers into polymers. In addition, oxygen also plays an important role in the inhibition of polymerization by binding to free radicals. The porosity of resin composites therefore emerges as a property that it is extremely useful to study, since the presence of these oxygen bubbles within the product can have the effect of significantly reducing the mechanical properties of the material. It has been demonstrated, for example, that reducing the porosity of a resin composite from 4.1 to 0.4 %, increases its traction resistance by 11.5 % [3]. In 1980, Jorgensen [4] demonstrated that an increase in porosity of 0 to 5 % reduced the abrasion resistance by a factor of three. In addition, the presence of porosities containing oxygen has a potential impact in terms of biocompatibility [5], since the unconverted monomers in contact with these porosities may potentially be released as a result of solubilization. These porosities may also contribute to an increase in the water absorption capacity of the resin as a result of diffusion of water molecules within the morphological voids created as a result [6, 7].

In terms of esthetics, their presence leads to a restoration of unattractive appearance, with translucent zones that may subsequently become dull or even stained. Moreover, the surface state induced by porosity promotes the accumulation and retention of dental plaque [8–11].

While the incorporation of air may be a result of clinical handling of the material, porosities may equally be introduced during the manufacture and packaging of products [12]. Other parameters also have an impact on the porosity, such as the type of polymerization [11, 12], the diameter of the applicator tip, as well as the restoration fixing method [13–17] or the viscosity of the material [18–20]. The quality and durability of the restoration are therefore directly related to the degree of its porosity. Yet, few studies in this field have appeared in the literature in recent years [3, 9–13, 16–20]. In this study, the authors propose to conduct a three-dimensional (3D) high-resolution tomography quantitative analysis of three resin composites used in dentistry. The impact of incremental applications in terms of porosity inclusion into the restoration will be evaluated in parallel.

Materials and methods

The three materials studied were as follows: a low viscous resin composite, Filtek™ Supreme XTE® (3 M™ ESPE™), a moderate viscous resin composite, Grandio® (VOCO™) and a high-viscous resin composite, Filtek™ P60® (3 M™ ESPE™), referred to as XTE, GRA, and P60, respectively. The characteristics of these materials are indicated in Table 1.

Twelve cylinders with a diameter of 2 mm and a height of 2 mm were prepared for each of the three materials using PTFE molds. In the first group (group 1), six samples of each

of the materials were prepared by two incremental applications of 3 mm³ of material to fill the mold.

A polymethyl methacrylate (PMMA) plate with a thickness of 2 mm was then applied to the material in order to eliminate any excess and the oxygen-inhibited layer. The material was then photopolymerized by using an Elipar Freelight 2® lamp (3 M Espe™) through the PMMA plate for a period of 20 s, before the sample was extracted from the mold. The other cylinder base was photopolymerized in turn for 20 s.

For the second group of six samples (group 2), the preparation protocol differed from the one above in that the first incremental application of 3 mm³ was photopolymerized for 20 s immediately after it was applied. The second incremental application was then done and subsequently also photopolymerized for 20 s.

The samples were then analyzed by high-resolution tomography (Nanotom M® – Phoenix X-Ray™, Wunstorf, Germany).

The observation method is based on the X ray absorption principle, with an incident ray being attenuated to a greater or lesser degree depending on the density and thickness of the materials that it crosses according to the Beer–Lambert law. The intensity thus received on each pixel of the sensor corresponds to the initial intensity of the beam attenuated by the medium crossed.

Hence, the system will acquire a large number of radiographic projections of the sample, which rotates on itself, enabling subsequent 3D reconstruction of said sample using a reconstruction algorithm on the basis of the following five steps:

- Projection (transmitted intensity image)
- Inversion (absorbed intensity image)
- Absorbance image
- Linear profile
- Filtered retroprojection (inverse Radon transform)

Once acquisition and reconstruction are completed, the image obtained must undergo digital processing to facilitate detection and quantification of porosity.

Processing includes a low-pass filter (Gaussian filter) serving to smooth the image by eliminating high frequencies, followed by an edge contrast enhancement (edge threshold) phenomenon. Image thresholding is then required to limit the image to only one level of gray.

The images are then analyzed using Defect Detection® (Volume Graphics, Heidelberg, Germany) software to quantify the porosity.

The limit of detection for porosities for each of the samples was 10 µm³.

The results were statistically analyzed using a nonparametric Kruskal–Wallis test followed by Bonferroni-corrected Student's *t*-tests.

Table 1 Materials used

Material	Code	Manufacturer	Main components (manufacturer's data)	Viscosity	Batch #
Filtek Supreme XTE®	XTE	3 M ESPE™ (St. Paul, MI, USA)	Monomers: Bis-GMA, TEGDMA, procrylat resins Fillers (46 % vol , 65 %wt): ytterbium trifluoride (0.1 to 5.0 µm), non-aggregated non-agglomerated surface modified silica filler (20 and 75 nm), zirconia/silica cluster filler (20 nm silica and 4 to 11 nm zirconia particles)	Low viscosity	N191173
Grandio®	GRA	VOCO™ Germany	Monomers: Bis-GMA, TEGDMA Fillers (71.4 %vol, 87 %wt): inorganic nanoparticles	Moderate viscosity	0937089
Filtek P60®	P60	3 M ESPE™ (St. Paul, MI, USA)	Monomers: UDMA, TEGDMA, Bis-EMA Fillers (61 %vol, 81 %wt): ZrSiO ₄ (0.01 to 3.5 µm particles)	High viscosity	8 MB

UDMA urethane dimethacrylate, TEGDMA triethylene glycol dimethacrylate, Bis-EMA ethoxylated bisphenol A glycol dimethacrylate, Bis-GMA bisphenol A-glycidyl dimethacrylate

Results

The average porosity percentage results for the different materials are presented in Table 2.

For the groups 1 and 2 samples, XTE presented significantly higher porosity percentages than GRA, which itself presented a significantly higher porosity percentage than P60 (Table 3, Figs. 1–3).

The XTE material presented porosity percentage with the highest average volume, while GRA presented porosity percentage with the lowest average volume (Table 3).

For all materials, the application protocol influenced the results: The incremental application with separate light-curing of each of the two increments (group 2) increased slightly the porosity percentages, the results not being statistically different (Tables 2 and 3, Fig. 3a and b).

Discussion

Porosity is a parameter that must not be overlooked since it affects numerous properties of filling materials. The three materials chosen in this study are indicated for direct restorations. High or moderate viscous materials are classically indicated for large cavities, whereas low viscous resin composites are commonly recommended for small cavities (e.g., small Class I cavities or cervical cavities). Low viscous materials offer in such situations an easier clinical handling, as it flows in the cavity with no need to plug it or to sculpt it. These handlings are frequently mentioned to be a way to increase the porosity of the material [16, 18]. In our study nevertheless, the increase of the porosity was linked to the intrinsic viscosity of the material. The less viscous the material was, the greater its porosity, regardless the handling conditions. Then, for every material type, porosity will anyway be increased at the time of its clinical manipulation and this point will be discussed further on.

The chemical components of low-viscous resin composite could explain these findings. Low-viscous resin composites can be obtained by incorporating a high proportion of low molecular weight monomers without an aromatic core or available hydroxyl groups. Triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) is the most widely used monomer for this purpose, playing the role of diluent. Reducing the filler rate in volume terms also leads to a less viscous material. Hence, it could be clearly seen that, for an equivalent volume, the lower the filler content of a material, the greater its matrix volume. Yet it is in the matrix, not the dispersed phase, the porosity might occur. Hence, proportionally, a material with less filler may logically be more porous. In the case of TEGDMA, it is known that the resulting polymer network has a more heterogeneous structure than the network induced by Bis-GMA [21]. This heterogeneity tends to increase the presence of microporosities existing between clusters of polymers. These two factors are doubtless partially responsible for the significantly greater porosity for XTE.

The filler content alone could not explain the differences in the results, since, conversely, GRA, which has higher filler content in volume terms than P60, presented a significantly higher porosity level. The nature of the component monomers and their different proportions making P60 the most viscous material, as well as the 3D configuration of the resulting polymer network, doubtless also had an influence on the results.

Table 2 Average porosity percentage (standard deviation) of the various materials

Material	Group 1 (%)	Group 2 (%)
XTE	3.07 (0.20) ^a	3.62 (0.18) ^a
GRA	0.50 (0.14) ^b	0.72 (0.17) ^b
P60	0.05 (0.03) ^c	0.09 (0.03) ^c

In each column, results with the same superscript letters are not statistically different

Table 3 Average porosity volume in cubic millimeter (standard deviation) of the various materials

Material	Group 1	Group 2
XTE	$4.97 \cdot 10^{-5}$ (0.002) ^a	$5.48 \cdot 10^{-5}$ (0.001) ^a
GRA	$1.33 \cdot 10^{-5}$ (0.001) ^b	$2.44 \cdot 10^{-5}$ (0.003) ^b
P60	$2.77 \cdot 10^{-5}$ (0.003) ^c	$4.30 \cdot 10^{-5}$ (0.002) ^c

In each column, results with the same superscript letters are not statistically different

On the other hand and as previously mentioned, one of the main factors involved in the incorporation of porosities in these materials is probably handling of the products [16, 18].

The incremental application of P60 and GRA in the mold was performed using a spatula. This method may have limited

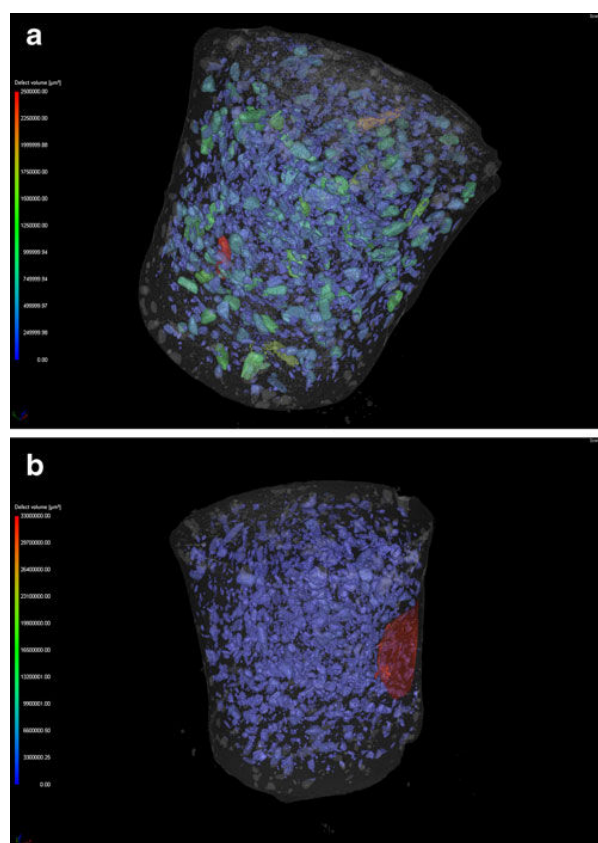


Fig. 1 **a** XTE, low-viscous resin composite (group 1). The two incremental applications of XTE were performed using a needle-type application. The two increments were polymerized at the same time in the mold. In group 1, XTE presented the significantly highest porosity percentage. **b** XTE, low-viscous resin composite (group 2). For group 2 samples, the first increment was polymerized before the second addition was made. XTE presented the significantly highest porosity percentage. Comparing XTE samples from group 1 to XTE samples from group 2, the group 2 presented slightly higher porosity percentage, but not statistically different. Otherwise, it was not possible to distinguish any interface zone between the two incremental applications of material

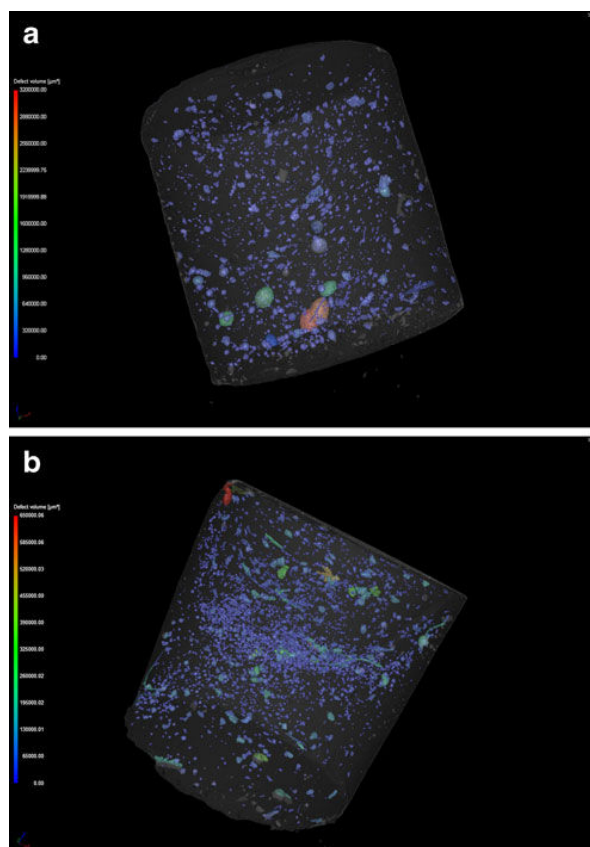


Fig. 2 **a** GRA, moderate-viscous resin composite (group 1). The two incremental applications of GRA were performed using a spatula and were polymerized at the same time in the mold. GRA presented significantly higher porosity percentages than P60 (Fig. 3a). **b** GRA, moderate-viscous resin composite (group 2). The two incremental applications of GRA were performed using a spatula and were polymerized successively in the mold. This group of samples demonstrated a higher porosity percentage, located in the median zone of the samples, probably due to the encapsulation of porosities during handling

the accidental incorporation of porosities during handling of the product [16, 19]. Conversely, XTE, which is a low-viscous resin composite, was applied using a needle-type applicator tip with a diameter of 1 mm, known to be a potential source of air incorporation into the material on product ejection [19, 20]. This was because the air present in the applicator tip that has not yet been used may be partly encapsulated inside the resin, which itself progressed in the tip as the syringe piston advances. This being the case, these voids that have been encapsulated as they passed through the narrow metal part of the applicator tip could have been, firstly, divided into lower volume porosities, or even dissolved in the case of the smallest ones, within the monomers [12, 14]. However, the possibility of several neighboring porosities joining together as they passed through the needle exit to form a more voluminous one must also be considered. This demonstrated the influence of the applicator tip, in terms of both porosity percentage and

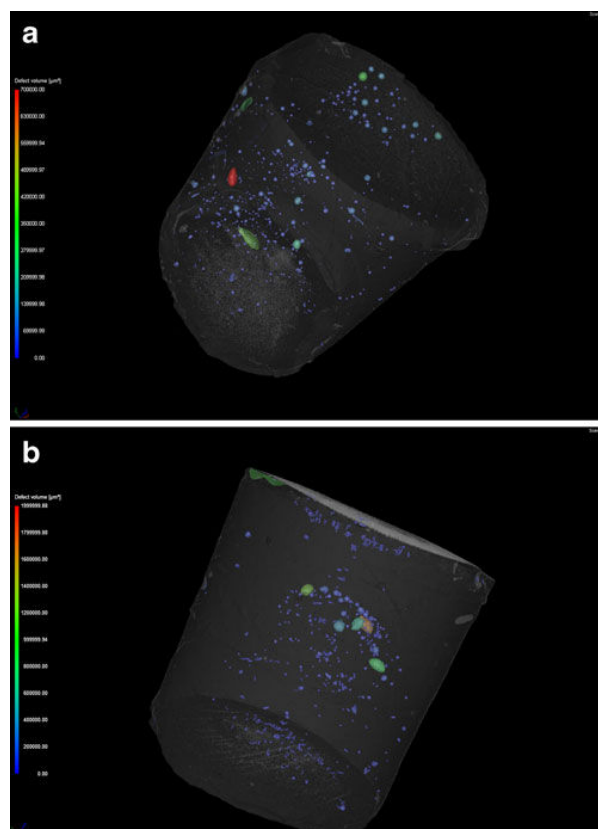


Fig. 3 **a** P60, high-viscous resin composite (group 1). The two incremental applications of P60 were performed using a spatula and were polymerized at the same time in the mold. These samples demonstrated the lowest porosity percentage. **b** P60, high-viscous resin composite (group 2). The two incremental applications of P60 were performed using a spatula and were polymerized successively in the mold. When compared to group 1, group 2 samples demonstrated a higher porosity percentage, located in the median zone of the samples, probably due to the encapsulation of porosities during handling

the dimensions of the different porosities. In this respect, studying the porosity of the material within the syringe itself prior to any extrusion may prove to be extremely useful.

The more viscous materials—P60 and GRA—were condensed in the mold: it is clear that exerting pressure on a polymer material in plastic state could have significantly reduced the quantity of porosity bubbles it contained [22]. Due to its fluid nature, XTE cannot have benefited from air bubble elimination by condensation [12, 22]. Furthermore, the fluid nature of the material may have tended to encapsulate the air present in the cavity of the mold rather than repelling it and eliminating it under the effect of the pressure exerted, as it has been undoubtedly the case for P60 and GRA. The high viscous nature of P60—and hence the possibility of operators condensing the material through greater pressure—probably enabled some of the air incorporated to have been eliminated, in contrast with GRA, which is less viscous. Moreover,

the latter presented a lower average porosity volume than P60. It is difficult to explain this type of result here: the nature and proportions of the monomers, the nature and type of fillers, along with the rheological properties, are all interdependent factors that, by interacting with one another, may therefore have had an impact.

In our results, the influence of the preparation protocol can be noted: the group 2 samples—i.e., those prepared using the incremental photopolymerization protocol—presented a higher average porosity percentage than the group 1 samples. At the same time, an increase in average porosity volume was also observed. This may suggest that the air incorporated between the first photopolymerized increment and the second increment was an explanation for this result. Each increment undoubtedly represented a new source of air incorporation that was difficult to eliminate, adding to the various reasons outlined above.

Visual observation of the various group 2 samples clearly demonstrated joining together of the porosities in the junction zone between the two increment applications for P60 and for GRA. However, this distinction was not perceptible for the XTE material due to high porosity content, uniformly distributed throughout the whole sample. The non-polymerization of the first addition probably led to better cohesion between the two increment applications, explaining the absence of any significant joining together of porosities at the interface.

While incremental application appeared to be detrimental in terms of porosity, it is, however, important to specify that it is nonetheless a way of limiting setting contraction stresses. This is because directed incremental applications enable a cavity to be filled while at the same time limiting the expression of setting stresses by reducing the ratio of bonded surfaces to free surfaces (cavity configuration factor). In addition, incremental application finds nevertheless another clinical justification by reducing the material thickness to be cured, which leads to improve the conversion rate.

However, the values obtained in our study may be debated in terms of the protocol. Looking for strictly reproducible samples, the use of a PMMA plate held firmly in position using clamps and designed to eliminate excesses and remove the oxygen-inhibited layer has probably tended to reduce the average porosity percentage [22]. It is clear that this approach deviated from the clinical conditions for application of a filling material in a dental cavity.

Conclusion

The presence of porosities in dental resin composites—inevitable and dependent on numerous parameters—remains an objective reality. Our study demonstrated first that the lower the viscosity of the material, the higher the intrinsic porosity rate. Second, the application protocol was found to increase

the global porosity rate. This point is a major concern for clinicians since it is the only one upon which they can have a positive or a negative influence.

Complementary to a rigorous clinical handling, high-resolution tomography appears to be a particularly suitable in vitro tool for studying the porosity of resin composites for dental use.

Conflict of interest The authors have no financial affiliation or involvement with any commercial association with direct financial interest in the materials discussed in the manuscript. Any other conflict of interest is disclosed.

References

1. Stansbury JW (2000) Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent* 12(6):300–308
2. Watts DC (2005) Reaction kinetics and mechanics in photopolymerised networks. *Dent Mater* 21(1):27–35
3. De Gee AJ (1979) Some aspects of vacuum mixing of composite resins and its effect on porosity. *Quintessence Int Dent Dig* 10(7):69–74
4. Jorgensen KD (1980) Restorative resins: abrasion vs. mechanical properties. *Scand J Dent Res* 88(6):557–568
5. Murray PE, Garcia Godoy C, Garcia Godoy F (2007) How is the biocompatibility of dental biomaterials evaluated? *Med Oral Pathol Oral Chir Buccal* 12(3):E258–E266
6. Oysaed H, Ruyter IE (1987) Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth. *J Dent Res* 65(11):1315–1318
7. Bellenger V, Verdu J, Morel E (1989) Structure-properties relationship for densely cross-linked epoxy-amine systems based on epoxide or amine mixtures. *J Mater Sci* 24:63–68
8. Eliasson ST, Romano AD, Geistfeld RE, Hill GL (1976) Surface problems with composite resin restorations. *Northwest Dent* 55(2):70–74
9. Fishel HF, Cruickshanks-Boyd DW, Davies EH (1982) Setting characteristics and porosity of a composite resin. *Quintessence Int Dent Dig* 13(12):1345–1351
10. Fortunate J, Santos F, Leinfelder KF (1983) Microporosity in composite resin. *J Dent Res* 62:671, Abstr No. 191
11. Skjörland KK, Hensten-Pettersen A, Orstavik D, Söderholm KJ (1982) Tooth colored dental restorative materials: Porosities and surface topography in relation to bacterial adhesion. *Acta Odontol Scand* 40(2):113–120
12. Fano V, Ortalli I, Pozela K (1995) Porosity in composite resins. *Biomaterials* 16(17):1291–1295
13. Gjerdet NR, Hegdahl T (1978) Porosity of resin filling materials. *Acta Odontol Scand* 36(5):303–307
14. Asmussen E (1977) Penetration of restorative resins into acid etched enamel. II. Dissolution of entrapped air in restorative resin monomers. *Acta Odontol Scand* 35(4):183–191
15. Asmussen E (1981) *Plastfyldningsmaterialer*. Odontologisk Boghandel Forlag, Copenhagen, pp 134–137
16. Fischel HF, Tay WM (1977) Effect of manipulative techniques on porosity in composite resin restorations. *J Dent Res* 56:A151, Abstr. No. 432
17. Gotfredsen P, Hörsted P, Kragstrup J (1983) Porosity of restorative resins. *Scand J Dent Res* 91(4):312–315
18. Van Dijken JW, Ruyter IE, Holland RI (1986) Porosity in posterior composite resins. *Scand J Dent Res* 94(5):471–478
19. Jørgensen KD, Hisamitsu H (1983) Porosity in microfill restorative composites cured by visible light. *Scand J Dent Res* 91(5):396–405
20. Ogden AR (1985) Porosity in composite resins—an Achilles' heel? *J Dent* 13(4):331–340
21. Rey L, Duchet J, Galy J, Sautereau H, Vouagner D, Carrion L (2002) Structural heterogeneities and mechanical properties of vinyl/dimethacrylate networks synthesized by thermal free radical polymerization. *Polymer* 43:4375–4384
22. Boskocevic D, Duray SJ, Suh BI (1991) Pressure effects on porosity of dental composites during curing. Bisco, Inc, Schaumburg, IL, USA

Soumission pour publication dans la revue *Dental Materials*

Title

Tomographic study of porosity and videometric analysis of its influence on the tensile behavior of different resin composites

Authors

Rémy BALTHAZARD^{a,c}, Stéphanie JAGER^{b,c}, Olivier FERRY^c, Abdesselam DAHOUN^c, Eric MORTIER^{a,c}

^aDépartement d'Odontologie Conservatrice, Faculté d'Odontologie, 96 avenue de Lattre de Tassigny, 54000 Nancy, France.

^bDépartement d'Odontologie Pédiatrique, Faculté d'Odontologie, 96 avenue de Lattre de Tassigny, 54000 Nancy, France.

^cInstitut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, Parc de Saurupt, CS 50840, 54011 Nancy Cedex, France.

r.balthazard@gmail.com

stephaniejager999@gmail.com

olivier.ferry@univ-lorraine.fr

abdesselam.dahoun@univ-lorraine.fr

Corresponding author

Eric MORTIER, DDS, PhD, Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, Parc de Saurupt, CS 50840, 54011 Nancy Cedex, France.

eric.mortier@gmx.fr Tel: 0033 662 471 701 – Fax: 0033 383 205 743

Abstract

Objectives: To assess the influence of porosity on the tensile strength and strain of one high-viscous resin (Filtek P60, 3M ESPE), one moderate-viscosity resin (Grandio, VOCO) and one low-viscous resin (Filtek Supreme XTE, 3M ESPE).

Methods: A total of 18 samples (35x12x1 mm with a central defect measuring 5x3 mm) were prepared using PTFE molds. 3 samples per material were prepared by incremental applications of material, then photopolymerized (group 1). For the other 9 samples (group 2) additional porosities were added artificially before photopolymerization. The porosity was evaluated by high-resolution tomography. Then the tensile breaking strength and strain resistance was assessed using a tensile testing machine and videometric analysis software. A further tomographic acquisition revealed the rupture zone.

Results: The artificial porosities in the samples in group 2 led to a significant reduction in tensile fracture resistance. The group 2 samples all presented a fracture line going through one or more porosities. The porosities significantly influenced the tensile strength by reducing the stress at break values.

Significance: The introduction of porosities into a resin composite significantly reduces its tensile strength: an operating method minimizing the accidental inclusion of porosities as much as possible is therefore essential for the durability of restorations.

Keywords

Resin composite. Porosity. High-resolution tomography. Tensile strength. Strain.

Highlights

- We used an original videometric method for reliable assessment of tensile strength
- 3D-tomography is an effective tool for assessing the porosity of materials
- Porosities inside resin composites has a significant influence on tensile strength

1. Introduction

Dental resin composites are constantly evolving in order to better meet the increasingly high-tech clinical requirements of practitioners and patients. New resin-based materials, in which the main modifications relate to the mineral phase, are very regularly made available to practitioners [1-3].

Despite constant improvements in terms of both bio-functionality and biocompatibility, obtaining the ideal dental restorative material is still a challenge today, however.

Polymerization shrinkage, linked to the conversion of resin monomers into polymers and the relatively low tensile breaking strength of these materials are the two factors that most frequently compromise the durability of restorations in the shorter or longer term [4-6].

The tensile, compressive or flexural breaking strength are all properties that characterize resin composites and to a large extent determine their clinical indications.

Study of the breaking strength of dental resin composites is particularly useful in terms of assessing the clinical suitability of a material: fissures or fractures in the posterior sector of the restoration are one of the main cases of clinical failure following secondary decay [5, 7-10].

Various studies have demonstrated a strong correlation between clinical performance and the fracture resistance of the material [11].

Since the mechanical properties are mainly linked to the mineral phase of the materials, the type, size, percentage and distribution of fillers therefore appear to be highly influential parameters [12-14].

Increasing the filler content, in addition to reducing setting shrinkage due to a relatively lower matrix volume, also plays a role in optimizing the fracture resistance of materials [15-18].

The use of nanoparticles is an avenue currently being explored with the aim of reinforcing the mechanical properties of resin composites [19].

The nature of the resin monomers and the quality of the bonds between the fillers and the matrix also appear to be factors involved in the fracture resistance of restorations [20, 21].

A parameter less often described but nonetheless essential since it can influence the decrease in the mechanical properties of restoration materials is the presence of porosities within the said materials [5, 22-27]. Two explanations are put forward to justify the presence of these porosities: either they are introduced during the manufacturing and packaging process, or they develop during clinical handling [27, 28].

Porosities go on to behave as stress concentration zones capable of triggering the creation of a hole inside the material itself [25]. Oxygen present in the porosities will also be a factor reducing the degree of conversion of monomer units into polymer chains, consequently affecting the mechanical qualities of the restoration [29].

Following a quantitative three-dimensional tomographic analysis of the porosity found in three resin composites with different viscosities, the aim of our study is to use an original videometric-controlled mechanical testing method to assess tensile breaking strength and strain resistance of the said resins before and after the artificial addition of porosities. The

artificial inclusion of porosities aims at miming the accidental air inclusion during the clinical manipulation. A tomographic analysis of the samples after traction makes it possible to accurately see the rupture zone and demonstrate the role of porosities in the initiation of the fracture.

2. Materials and methods

The three materials studied are a high-viscous resin, Filtek P60 (3M ESPE, St Paul, MN, USA), a moderate-viscosity resin, Grandio (VOCO, Cuxhaven, Germany) and a low-viscous resin, Filtek Supreme XTE (3M ESPE, St Paul, MN, USA) respectively abbreviated as P60, GRA and XTE. The characteristics of these materials are indicated in Table 1.

2.1. Preparation of samples

The samples prepared have a specific geometry with a central geometric defect enabling location and quantification of the strain [30]. This central geometric element is called the representative volume element (RVE).

The samples were prepared using polytetrafluoroethylene (PTFE) molds (Loraplast, Essey-les-Nancy, France) in order to obtain pieces that are 35 mm long, 1 mm thick and 5 mm wide in the deformation zone. The RVE is 3 mm long and 0.5 mm deep in its central part (Fig. 1).

Six samples of each material were prepared. The samples were separated into two groups (group 1 and group 2) on the basis of the preparation protocol.

For the P60 and GRA samples in group 1, the mold was slightly over-filled. The materials were packed using non-metal instruments (Optrasculpt Vivadent, Lichtenstein, Germany). For XTE, the material was placed into the mold by ejection using the applicator nozzle supplied by the manufacturer.

A 1-mm thick polymethyl methacrylate (PMMA) plate was positioned on the mold in contact with the material and the assembly was held between two clamps to eliminate excess material. Three 20-second photopolymerization series were performed: the first at the center of the sample then the other two at each end, using an LED curing unit with a power of 1000 mW.cm⁻² (Elipar Freelight 2, 3M ESPE, St Paul, MN, USA). The glass and PMMA plate were then removed and polymerization for 160 seconds at 8 different points was performed. The material sample was then removed from the mold, and the surface not exposed to the light radiation was photopolymerized using the same protocol. Each sample was therefore photopolymerized for 380 seconds.

For group 2, the three samples of each material were prepared using the same molds and an identical protocol, including injection of air using a 2-ml syringe fitted with a needle with a diameter of 0.3 mm at 11 different points before the material was covered by the glass and PMMA plates (Fig. 2). Photopolymerization of the group 2 samples was performed in exactly the same way as for the group 1 samples.

After polymerization, each sample was gently polished by hand using abrasive paper with a particle size of 15 µm (P1200 ISO 6344) to eliminate any excess and obtain a surface state free of any irregularities that could potentially represent zones of mechanical weakness. The samples were then stored in a tight box at 100% humidity pending tomographic acquisition.

2.2. Tomographic analysis

Tomographic analysis of the samples was conducted using a high-resolution tomograph (Nanotom M - Phoenix X-Ray, Wunstorf, Germany), the operating principle of which is

based on the Beer-Lambert law stipulating that a ray's intensity is attenuated to a greater or lesser extent depending on the density and thickness of the materials that it passes through. The samples were placed between the X-ray source and a 2300x2300 pixel 50 μm CCD sensor (Charge Coupled Device - Hamamatsu, Hamamatsu City, Japan). The intensity received on each pixel of the sensor corresponds to the initial intensity of the beam attenuated by the medium crossed. The overall absorbance is the weighted mean of the absorbance of the different sample's areas crossed.

By rotating of the sample through 360°, radiographic projections were obtained with different incidences. This acquisition stage was then followed by reconstruction of the image. To this end, reconstruction software (Datos - Phoenix X-Ray, Wunstorf, Germany) combines the different two-dimensional projections to reconstitute a three-dimensional image of the samples, via a reconstruction algorithm that calculates the real intensity of each voxel of the sample in order to determine the three-dimensional distribution of the intensity. The different media can be separated thanks to the difference in their densities. Hence, the porosity percentage present in the samples can be assessed by computer using a specific software (Defect Detection, Volume Graphics, Heidelberg, Germany): digital processing of the reconstruction obtained is required using a low-pass filter (Gaussian filter), then an edge contrast enhancement (edge threshold), followed by image thresholding to limit the image to only one level of grey. The limit of detection for porosities for each of the samples was 10 μm^3 .

The average porosity percentage results were then statistically analyzed using the Kruskal-Wallis test followed by Bonferroni adjusted two-way multiple comparison tests.

2.3. Mechanical tests

The study of the behavior of the samples subjected to tensile stress was performed using a videometrically-controlled mechanical testing method (VideoTraction, Institut Jean Lamour, Nancy, France) [31,32].

Video analysis of sample strain was conducted by monitoring the displacement of the barycenters of 7 dots of black ink, noted a, b, c, d, e, f, g printed on the sample at RVE's level. Video monitoring was carried out using VideoTraction software (Institut Jean Lamour, Nancy, France) [31,32]. The 7 dots were applied under a stereo microscope according to a well-defined arrangement (Fig. 3).

The mechanical tests were performed at $23 \pm 1^\circ\text{C}$ on an MTS 810 hydraulic universal tensile machine (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN, USA). The sample was held at each end by two self-tightening clamps (Fig. 4). The strain rate was constant (10^{-5} s^{-1}). A CCD video camera with a resolution of 800 x 600 pixels monitored displacement of the dots in real time. The camera signal was processed at a rate of 50 images per second by a computer fitted with an image acquisition card (Genesis, Matrox, Canada) and an analog-digital conversion card (NI Corporation, Austin, TX, USA). Data processing was carried out using VideoTraction software.

During a tensile test, VideoTraction software analyzed and recorded the axial force at defined intervals, along with the different positions of the barycenters of the 7 dots. The variations in the distances between each spot were thus analyzed according to two directions, 1 and 3 (Fig. 3), making it possible to determine the behavior of the material.

The axial (ϵ_{33}) and transverse (ϵ_{11}) strains were obtained by derivation of the displacement

vectors of each of the 7 dots.

If we assume transverse isotropism according to axes 1 and 2 [30] (Fig. 3), the volumetric strain of the RVE during the test can be determined as the sum of the different strains according to the main 3 axes.

We can thus write $\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ where ε_{11} and ε_{22} correspond to the transverse strains according to the axis of dots f, c, g and ε_{33} corresponds to the axial strain according to the axis of dots a, b, c, d, e.

Likewise, assuming the same hypothesis, the axial stress (Cauchy stress) was obtained taking into account the reduction of the RVE section according to the axis of dots f, c, g (axis 1) using the following equation: $\sigma_{33} = F/S_0 \exp(-2\varepsilon_{11})$ where F is the tensile force in N and S_0 is the initial section of the sample at the level of the defect in mm².

The values for stress and strain at break were then statistically analyzed using the Kruskal-Wallis test followed by Bonferroni adjusted two-way multiple comparison tests.

After rupture, the different parts of the fractured samples held in the tensile machine clamps were joined back together using adhesive tape. The samples were recovered for further tomographic acquisition to show the fracture line propagation zone.

3. Results

The average porosity percentage results for the different samples in groups 1 and 2 are presented in Table 2.

For the group 1 samples, XTE presented a significantly higher porosity proportion (2.69%) than GRA (0.11%), which itself presented a significantly higher porosity percentage than P60 (0.02%). For the group 2 samples, XTE presented a significantly higher porosity proportion (5.65%) than P60 (2.04%), which itself presented a significantly higher porosity percentage than GRA (1.10%)

For each of the materials, the group 2 samples presented porosity percentages that were significantly higher than those in group 1.

The stress-strain curves for each of the materials are presented in Fig. 5-7 (each data point is an average of three measurements).

P60 presented a better mechanical behavior for the group 1 than for the group 2. For example, for a strain value of 0.008, P60 with artificial incorporation of porosities presented a stress value of 51MPa whereas P60 without artificial incorporation of porosities presented a stress value of 69 MPa (Fig. 5). For a strain value of 0.004, GRA with artificial incorporation of porosities presented a stress value of 48 MPa whereas GRA without artificial incorporation of porosities presented a stress value of 58 MPa (Fig. 6). Unlike other materials, for the groups 1 and 2, XTE presented similar mechanical behavior up to a strain value of 0.007 (Fig. 7). Above this value, XTE without artificial incorporation of porosities presented higher stress values than XTE with artificial incorporation of porosities.

The values for stress and strain at break are presented in Table 3.

For the group 1 samples, P60 presented significantly higher stress at break values than GRA and XTE, which presented values that do not differ significantly from one another. For the group 2 samples, P60 et XTE presented similar values, significantly higher than GRA.

All the group 1 samples presented stress at break values that were significantly higher than those for the group 2 samples.

For strain at break values, for the group 1 and 2 samples, XTE presents values significantly higher than those with P60, with P60 presenting values significantly higher than those with GRA.

For each of the materials, the strain at break values was not significantly different for groups 1 and 2.

For all the group 1 samples, the rupture zone was within the RVE (Fig. 8a, 9a, 10a). For the group 2 samples, for 2 out of 3 GRA and XTE samples, the rupture zone is located outside the RVE.

For all the group 2 samples and irrespective of the material, the rupture zone systematically went through one or more porosities (Fig. 8b, 9b, 10b).

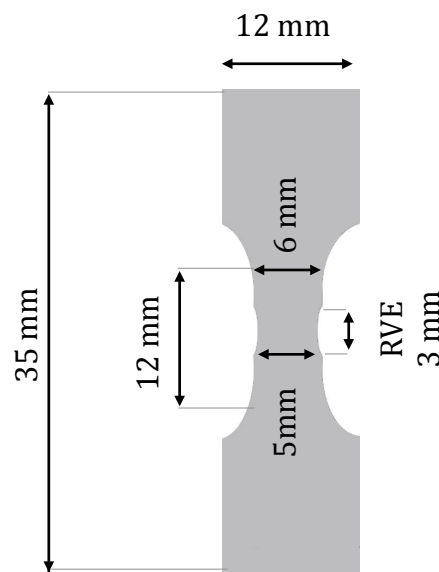


Fig. 1– Diagram of a VideoTraction sample.

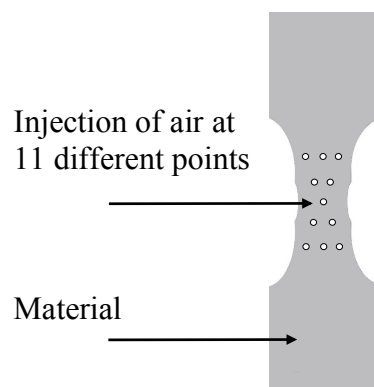


Fig. 2 – Diagram of the 11 air injection points for group B samples.

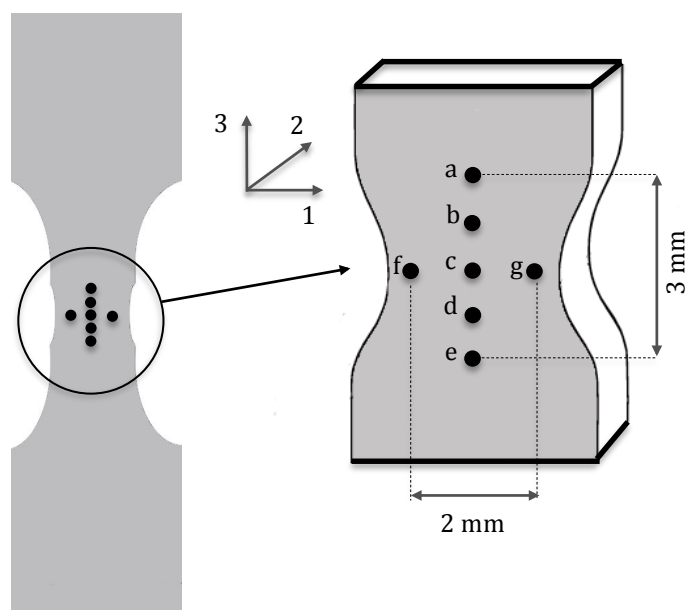


Fig. 3 – Position of the 7 dots within the RVE calculation zone.

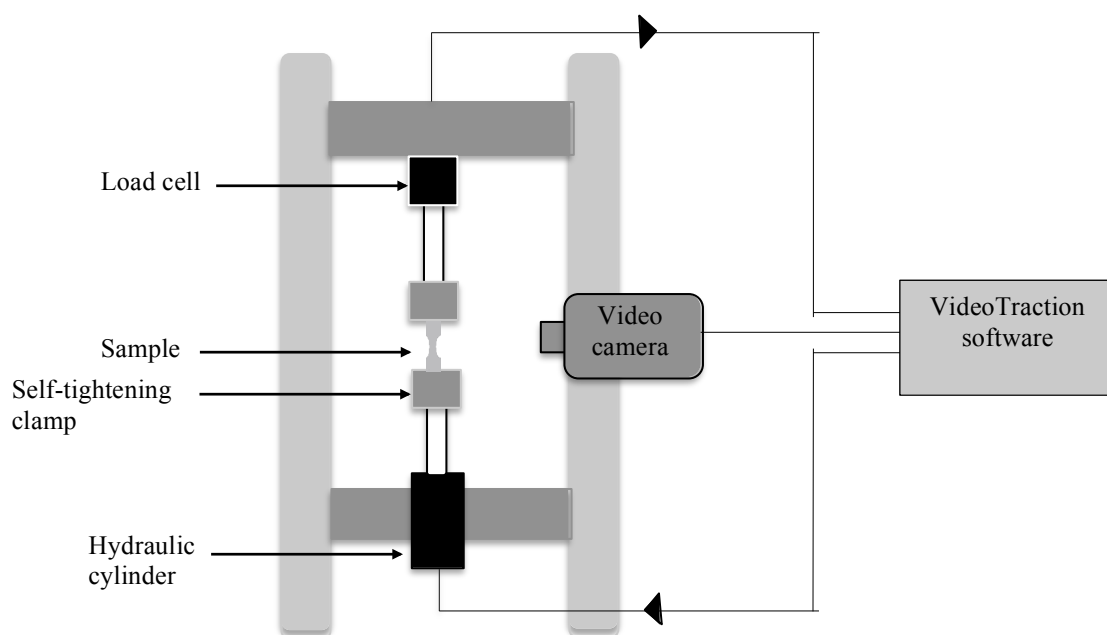


Fig. 4 – VideoTraction experimental system.

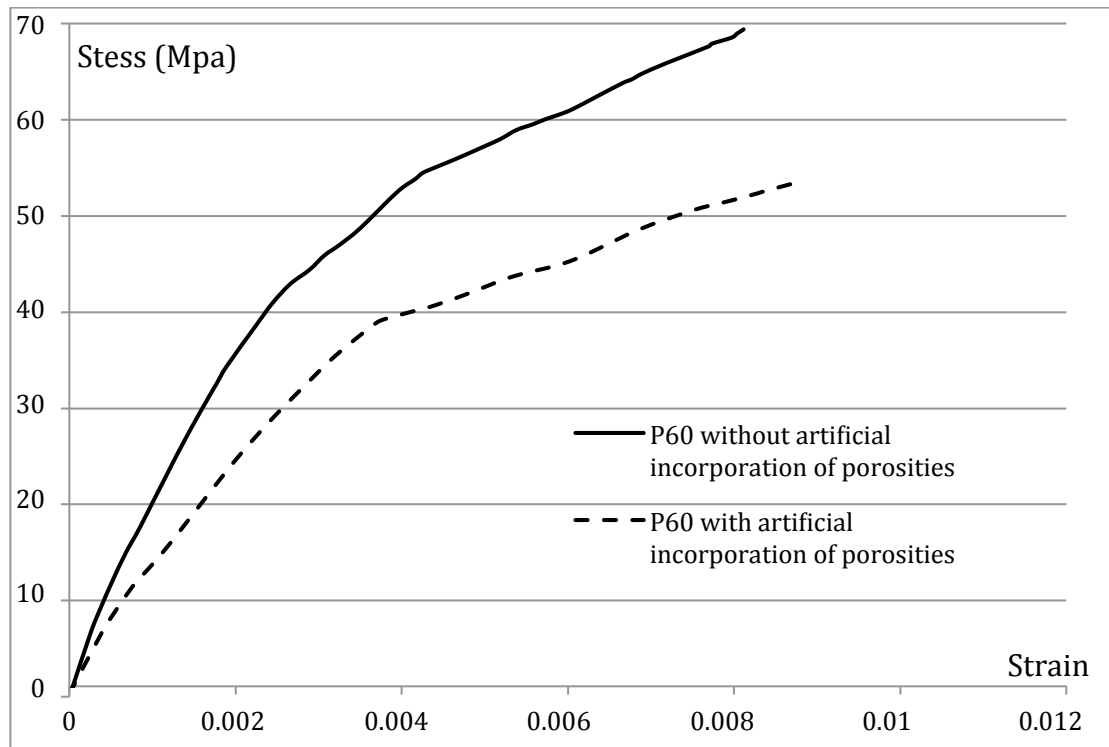


Fig. 5 – Stress-strain curves for the material P60, without (group 1) and with (group 2) artificial incorporation of porosities. Each data point is an average of three measurements. The significant influence of the artificial incorporation porosities, which reduces the stress at break value, can be seen.

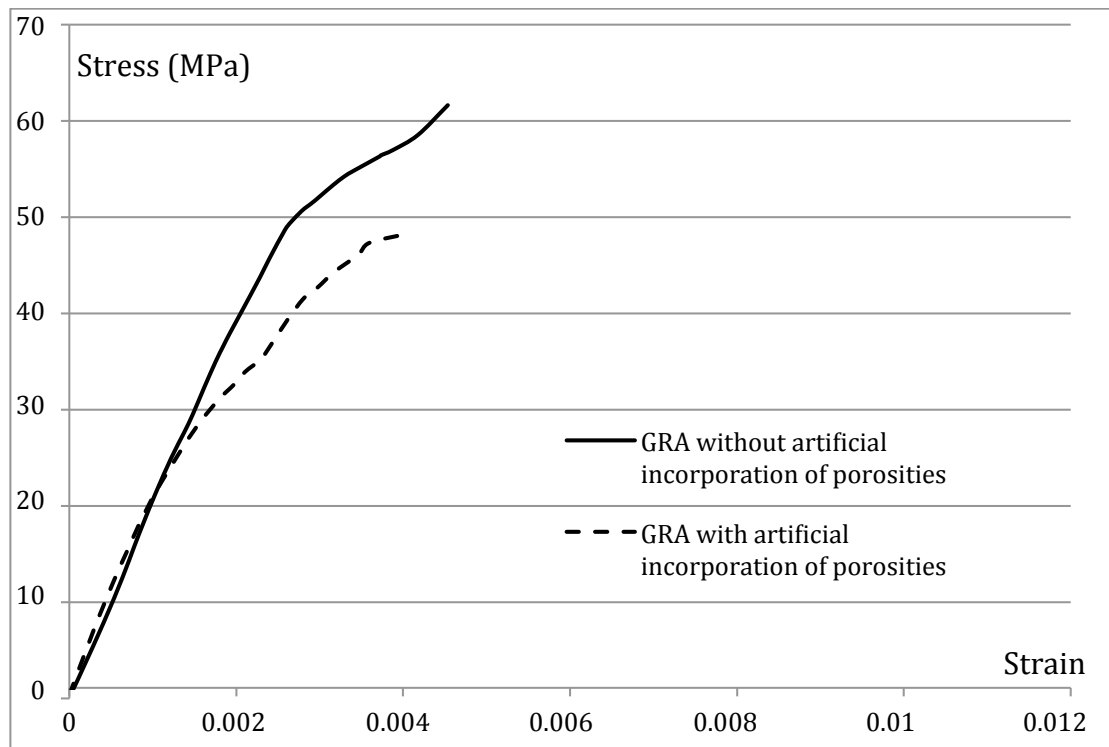


Fig. 6 – Stress-strain curves for the material GRA, without (group 1) and with (group 2) artificial incorporation of porosities. Each data point is an average of three measurements. It can be noted here that the artificial incorporation of porosities has an influence by reducing the stress at break and strain at break values.

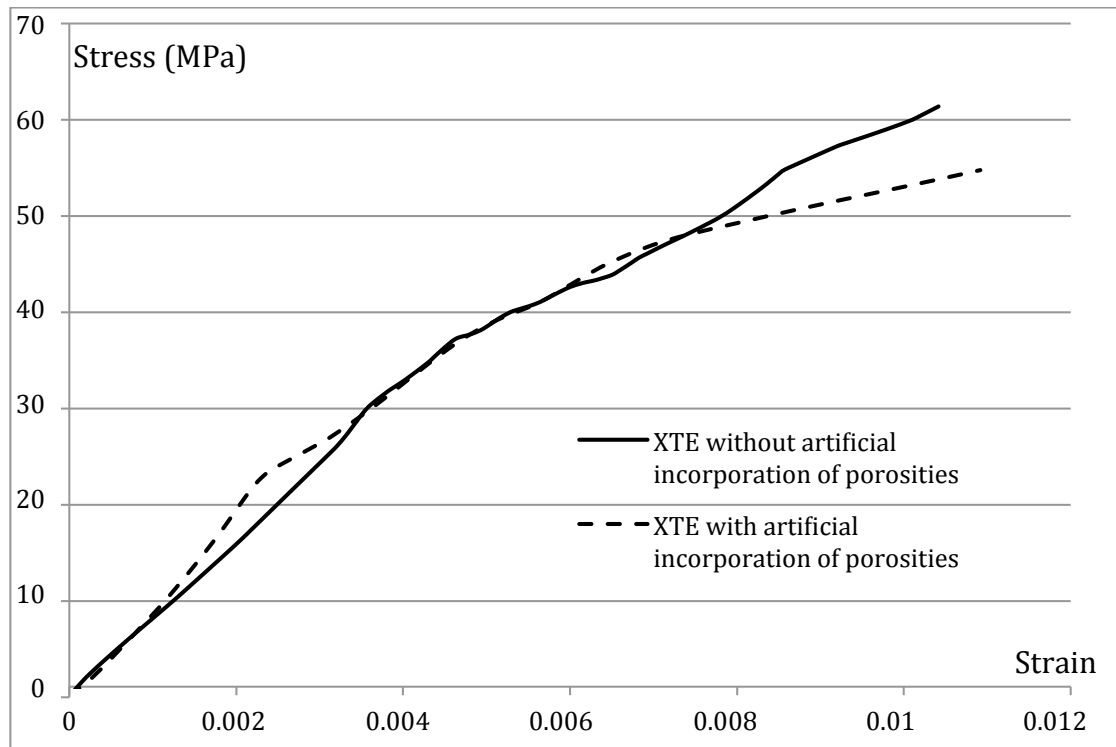


Fig. 7 – Stress-strain curves for the material XTE, without (group 1) and with (group 2) artificial incorporation of porosities. Each data point is an average of three measurements. Two curves with similar profiles are observed, superimposable for numerous points: here the artificial addition of porosities has only a small impact on XTE, already highly porous initially.

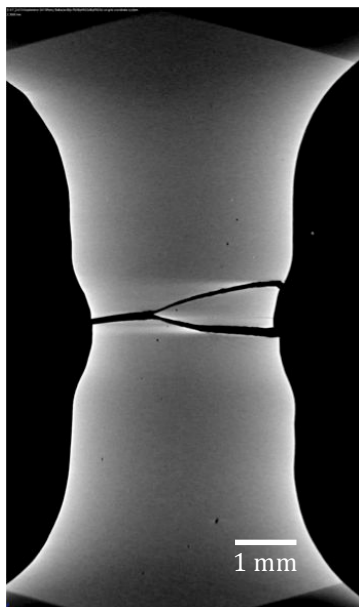


Fig. 8a: Fig. 8a – Tomographic slice of a P60 sample (group 1). The slice demonstrates the presence of a low porosity rate representative of the P60 samples in group 1. The tensile rupture zone is located within the RVE.

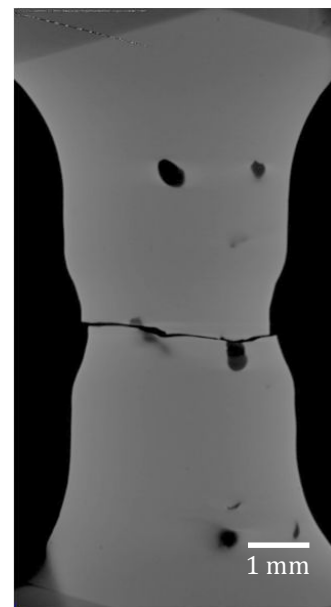


Fig. 8b – Tomographic slice of a P60 sample (group 2). The slice demonstrates the presence of bulky porosities corresponding to the air injection points. The tensile rupture zone passes through two porosities located within the RVE.

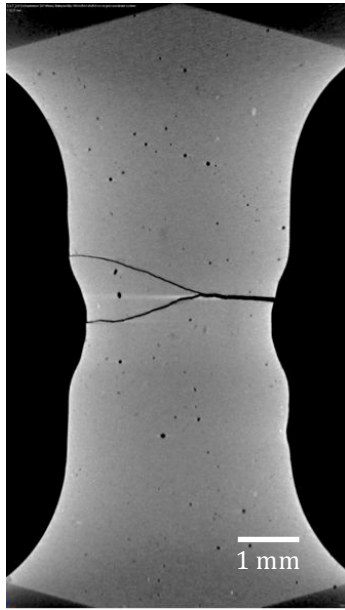


Fig. 9a – Tomographic slice of a GRA sample (group 1). The slice demonstrates the presence of small, low-volume porosities distributed in a diffuse manner throughout the sample. The tensile rupture zone is located within the RVE.

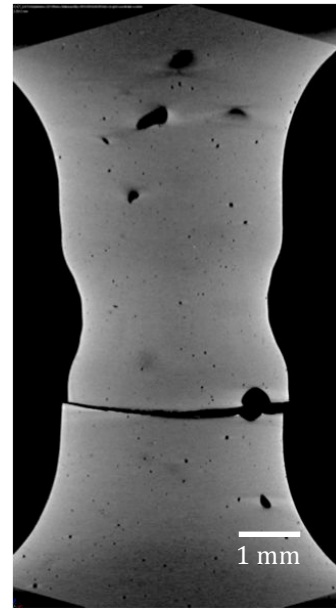


Fig. 9b – Tomographic slice of a GRA sample (group 2). The slice demonstrates the presence of bulky porosities corresponding to the air injection points. The tensile rupture zone passes through a porosity located outside the RVE.

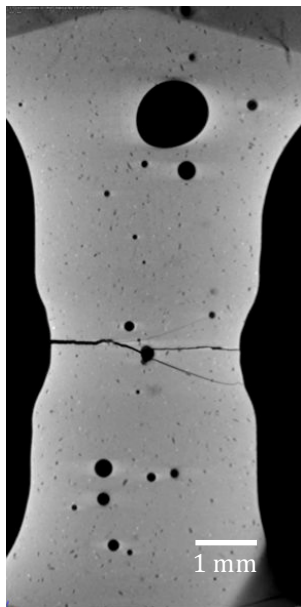


Fig. 10a – Tomographic slice of an XTE sample (group 1). The slice demonstrates the presence of a high porosity rate representative of the XTE samples in group 1. The porosities appear to be distributed throughout the sample in a diffuse manner and with a very heterogeneous volume. The tensile rupture zone passes through several porosities of variable diameters located within the RVE.

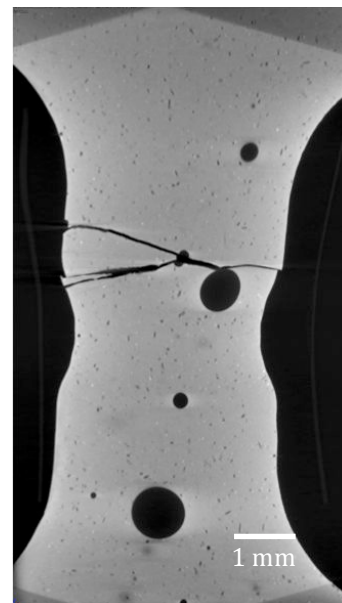


Fig. 10b – Tomographic slice of an XTE sample (group 2). The slice demonstrates the presence of a high porosity rate representative of the XTE samples in group 2. Once again, as in fig. 10a, the porosities appear to be distributed throughout the sample in a diffuse manner and with a very heterogeneous volume. The tensile rupture zone is located at the edge of the RVE and passes through two bulky porosities.

Table 1 – Materials used.

Material	Code	Manufacturer	Main components (manufacturer's data)	Batch #
Filtek Supreme XTE®	XTE	3M ESPE™ (St.Paul.MN. USA)	Monomers: Bis-GMA, TEGDMA, Procrilat resins Fillers: (46 %vol. , 65 %wt.) ytterbium trifluoride (0.1 to 5.0 µm), non-aggregated non-agglomerated surface modified silica filler (20 and 75 nm), zirconia/silica cluster filler (20nm silica and 4 to 11 nm zirconia particles)	N465453
Grandio®	GRA	VOCO™ Germany	Monomers: Bis-GMA, TEGDMA Fillers: (71.4%vol., 87%wt.): inorganic nanoparticles (0.02 to 0.05µm SiO ₂ particles)	1311520
Filtek P60®	P60	3M ESPE™ (St.Paul.MN. USA)	Monomers: UDMA, TEGDMA, Bis-EMA Fillers: (61%vol., 81%wt.): ZrSiO ₄ (0.01 to 3.5 µm particles)	N462352
UDMA= urethane dimethacrylate ; TEGDMA= triethylene glycol dimethacrylate Bis-EMA= ethoxylated bisphenol A glycol dimethacrylate ; Bis-GMA= bisphenol A-glycidyl dimethacrylate				

Table 2 – Mean porosity rate percentage (standard deviation) of the different materials depending on the manufacturing protocol.

Material	Group 1	Group 2
P60	0.02% (0,01) ^{a,A}	2.04% (0,7) ^{a,B}
GRA	0.11% (0,03) ^{a,A}	1.14% (0,14) ^{b,B}
XTE	2.69% (0,1) ^{b,A}	5.65% (0,09) ^{c,B}
in each column results with the same superscript lower case letter are not statistically different in each row results with the same superscript upper case letter are not statistically different		

Table 3 – Mean values (standard deviation) for the stress and strain at break of the different materials depending on the manufacturing protocol.

Material	Stress at break (MPa)		Strain at break	
	group 1	group 2	group 1	group 2
P60	69.38 ^{a,A} (2.3)	53.07 ^{a,B} (1.59)	8.12E-03 ^{a,A} (0.0009)	8.70E-03 ^{a,A} (0.001)
GRA	61.5 ^{b,A} (3.3)	48.05 ^{b,B} (2.8)	4.54E-03 ^{b,A} (0.0005)	4.12E-03 ^{b,A} (0.0008)
XTE	61.25 ^{b,A} (2.9)	54.53 ^{a,B} (2.3)	1.04E-02 ^{c,A} (0.002)	1.09E-02 ^{c,A} (0.002)
in each column results with the same superscript lower case letter are not statistically different in each row results with the same superscript upper case letter are not statistically different				

4. Discussion

The durability of dental restorations made of resin composites appears to be strongly correlated with the mechanical properties of the materials. *In vitro* assessment of the tensile breaking strength of materials helps partially elucidate their mechanical behavior.

The mechanical properties depend primarily on a variety of intrinsic factors linked to the chemical complexity of the resin composites: fillers, monomers, coupling agents, in particular [33,34].

However, other extrinsic factors, which can be controlled by the practitioner, can also play a role, such as photopolymerization method, the use of an incremental addition method, the quality of finishing and polishing or the presence of porosities inside the restoration [5, 25, 26, 35-37].

In our study, we chose three resin composites with different viscosities sharing different clinical indications in order to assess, firstly, the impact of the chemical composition of the resin composites and, secondly, the influence of porosity on the tensile behavior of these different materials.

Resin composites with different viscosities can be obtained by incorporating monomers with variable molecular weights in the matrix phase, with or without an aromatic core or hydroxyl groups, for example. Varying the volumetric fraction and size of the fillers is another way of regulating this viscosity: the two options may be employed jointly to different degrees in order to obtain the desired viscosity.

The results obtained during our mechanical tests (Table 3, Fig. 5-7) demonstrate a greater tensile strength for P60. However, this does not present the highest filler content, with 61% in volume, since it is GRA, with 71.4% in volume, that is the material with the highest filler content.

In addition, XTE and GRA present results that are not significantly different from one another, whereas the filler content in volume terms is significantly lower for XTE, with 46% in volume. Other factors must therefore be considered in order to explain this absence of correlation between the filler content and the tensile mechanical properties of the materials.

The nature, size and distribution of the fillers used in the composition of the materials therefore appear to be factors that might influence the results [10, 26].

P60 contains microparticles from 0.01 to 3.5 μm that may theoretically promote homogeneous distribution of fillers within the polymer network due to optimal filling of the spaces available between the bulkiest fillers by the smaller ones. Conversely, GRA is composed of nanoparticles that may potentially - in the absence of treatment during the industrial process - clump together to form unwanted microparticles and therefore cause more heterogeneous distribution of fillers within the polymer network, promoting the propagation of fractures. This phenomenon may partially explain the values found for GRA (Table 3, Fig. 6) [5, 38].

In addition to the mineral fraction, the nature of the different matrix components and, in particular, their relative proportions also appear to be important factors.

XTE and GRA present results that are not significantly different in terms of tensile strength (Table 3, Fig. 6-7). They are both formed of Bis-GMA, a molecule with high molecular weight aromatic cycles ($\text{MW} = 512 \text{ g.mol}^{-1}$), and TEGDMA, a small linear molecule ($\text{MW} = 286 \text{ g.mol}^{-1}$) used to reduce viscosity.

Although the flexibility of the TEGDMA molecule does not in itself give it good mechanical properties, its mobility linked to its low molecular weight within the forming polymer network authorizes a high degree of conversion. This increased degree of conversion therefore potentially reinforces the final mechanical properties of the polymerized material, thereby contributing to the absence of any significant difference between GRA and XTE [5, 29, 36, 39-43].

That said, some studies have demonstrated that the Bis-GMA/TEGDMA ratio has only a minor impact on the tensile strength of materials [34, 44].

For its part, P60 includes Bis-EMA, a monomer derived from Bis-GMA with a molecular weight of 452 g.mol^{-1} and in which the hydroxyl groups have been substituted. In addition to enhancing the properties in terms of absorption and solubility [45, 46], Bis-EMA also promotes a better degree of conversion [43], once again potentially reinforcing the mechanical properties of the polymerized material. However, in his study, Stansbury [47] did not demonstrate any significant difference concerning the tensile strength of a resin composite containing TEGDMA when Bis-GMA was replaced by Bis-EMA.

The presence of UDMA ($\text{MW} = 470 \text{ g.mol}^{-1}$) in P60 may also have an effect on its mechanical properties. In fact, replacing Bis-GMA with the aliphatic monomers of UDMA increases the tensile strength of the material. In addition, due to its flexibility and its spatial configuration, UDMA may potentially induce a large number of hydrogen bonds within the polymer, consequently reinforcing the degree of conversion and hence the final mechanical properties of the polymer [40, 41].

The strain at break values obtained for XTE (0,01) appear to be significantly higher than those obtained for P60 (0,008) and GRA (0,005) (Table 3, Fig. 5-7). This result is very probably related to a low elasticity modulus for XTE, authorizing significantly more plastic deformation before rupture (Fig. 7).

As for P60, it presents significantly higher strain values than GRA (Table 3, Fig. 5-6). The nature and volumetric proportion of the mineral phase - but, above all, the nature of the monomers used - probably induce a lower rigidity of the polymer network for P60, partially explaining these results.

The mechanical characteristics of the materials are therefore primarily influenced by their compositions. However, a factor that cannot be overlooked, although one that is rarely mentioned, is the presence of porosities inside materials.

According to the results of the tomographic analysis (Table 2), the presence of porosities is seen in different proportions within the three materials studied. A correlation between the viscosity - and hence the chemical nature of the materials - and the porosity rate is also observed [27]. The most fluid material - here XTE - is the material presenting the significantly greatest proportion of porosities, whereas P60 - the most viscous material - presents the significantly lowest proportion (Table 2). Furthermore, since porosities are located within the organic phase, it is easy to see why a material with a lower filler content and hence a higher monomer content may be more porous as a result. In our study, it is indeed the most fluid material with the lowest filler content that presents the most porosity. However, P60, which has lower filler content than GRA, presents a lower porosity. Once again, the nature of the component monomers and their different proportions making GRA the less

viscous material of the two, as well as the three-dimensional configuration of the resulting polymer network, doubtless also have an influence on the results.

The use of a diluent, such as TEGDMA, in various proportions will lead to a polymer network of varying degrees of heterogeneity. This heterogeneity will thus tend to further increase the presence of porosities, particularly those between clusters of polymers [48].

Thus, if we consider that the viscosity of the different materials is closely linked to the proportion of TEGDMA used, it can be easily seen why a low-viscosity material such as XTE may contain more porosities than a high-viscosity material like GRA or P60.

In addition, handling of the different materials during manufacture of the samples may also have affected the porosity rate [27, 49, 50]. Indeed, P60 and GRA are placed in the mold using a dental spatula then pressed, whereas XTE is simply applied using an applicator nozzle, which could potentially introduce air into the material during ejection [23].

It could be assumed that the pressure exerted on P60 and GRA when placing them in the mold may tend to eliminate any air bubbles that might be present in the material [51].

The clinical manipulability of a material also influences the porosity rate: the greater the tendency of a material to stick to the spatula, the greater the potential of introducing porosities by stretching the said material [27]. During preparation of the samples, we noticed that GRA was more prone to sticking to the Optrasculpt spatula.

The differences thus found in terms of stress at break for P60 and GRA (Table 3, Fig. 5-6) may be explained by porosity rates that are also different (Table 2). With a mean porosity rate of 0.11% for GRA compared to 0.02% for P60, it can be understood why, despite its high filler content, GRA presents stress at break values significantly lower than with P60. This is because the presence of porosities will lead to a discontinuous polymer network that does not enable distribution of stresses throughout the material as a whole. Conversely, the forces transmitted will thus tend to be concentrated within these areas of lower resistance, thereby facilitating rupture of the material [52].

In addition, the oxygen contained inside these porosities is a powerful inhibitor of polymerization, therefore leading to a decrease in the final degree of conversion of the polymerized material and hence, potentially, a significant weakening of its mechanical properties.

With respect to XTE, this presents a mean porosity rate that is significantly higher than for GRA (Table 2). However, the stress at break values is similar (Table 3).

It is probably the high proportion of TEGDMA contained in XTE and the relative flexibility of the polymer network produced as a result that enables limitation of the concentration of stresses at the porosities via more global dissipation of forces within the network.

Table 3 demonstrates the importance of porosity on the tensile strength of materials. It can be seen that all the group 2 samples present stress at break values that are significantly lower than those for the group 1 samples. Between these two groups, the only variable is the artificial addition of porosities.

XTE appears to be the material the least sensitive to this increase, probably due to a porosity rate that was already very high initially.

Due to the porosity, the tensile forces required for each of the materials to reach their respective fracture thresholds are significantly reduced for group 2. However, the variation in

porosity does not affect the strain value before failure, this value being an intrinsic factor related to the nature of the molecular chains.

The quality of the bonds between the fillers and the matrix also probably plays a significant role in establishing this rupture threshold. Numerous authors agree with respect to the importance of the filler/matrix interface in terms of resistance to fracture propagation within the material [53-55]. The absence of data relative to silanization of the fillers supplied by manufacturers means that we cannot assess the influence of this parameter here.

In our study, the location of the rupture zone initiated following traction appears to be closely related to the presence of porosities. For all the group 2 samples, the fracture lines pass through one or more porosities and, unlike the samples in group 1, these fracture lines do not systematically pass through the RVE (Fig. 8a-10b). For samples in group 1, it is the RVE that represents the zone of least resistance (Fig. 8a, 9a, 10a). For the XTE samples in group 1, the fracture lines also systematically pass through one or more porosities (Fig. 10a). Conversely, for the samples in group 2, although the fracture lines are not all located inside the RVE, they all pass through one or more porosities (Fig. 8b, 9b, 10b). The zone of lower resistance initiated at the porosities therefore appears to be more marked than that initiated in the RVE. This observation doubtless partially explains the significantly inferior results obtained in terms of breaking strength of the samples in group 2. These porosity zones allow the fracture line to develop more easily within the matrix phase [56].

5. Conclusion

Determination of tensile strength contributes to assessment of the clinical suitability of resin composites to partially meet the requirements of the specifications for which they were designed. Here we used an original videometric method for reliable and reproducible assessment of this tensile strength. It emerges that the organic component plays a very predominant role in this mechanical property. It also emerges that the presence of porosities inside resin composites has a significant influence on tensile strength by reducing stress at break values. To this end, three-dimensional tomography is a particularly effective tool for assessing the said porosity of materials. The artificial introduction of porosities combined with the use of three-dimensional tomography clearly demonstrates the relationship between the porosity rate and tensile breaking strength of materials.

Incorporation of the porosity factor by manufacturers, firstly - but also, and above all by practitioners in their operating techniques - in order to minimize this factor is undoubtedly an important avenue in terms of achieving a clinical improvement of restorations.

6. Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Competence Centre X-Gamma (Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Nancy, France) for its technical support of this study. The authors also thank Olivier Godard for the insightful advice and technical support he has so unfailingly provided.

7. References

- [1] Miltra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc* 2003;134:1382-90.
- [2] Lu H, Lee YK, Oguri M, Powers JM. Properties of a dental resin composite with a spherical inorganic filler. *Oper Dent* 2006;31:734-40.
- [3] Wan Q, Sheffield J, McCool J, Baran G. Light curable dental composites designed with colloidal crystal reinforcement. *Dent Mater* 2008;24:1694-701.
- [4] Van Dijken JWV. Direct resin composite inlays/onlays: An 11 year follow-up. *J Dent* 2000;28:299-306.
- [5] Drummond JL. Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials. *J Dent Res* 2008;87:710-9.
- [6] Shah MB, Ferracane JL, Kruzic JJ. R-curve behavior and micromechanisms of fracture in resin based dental restorative composites. *J Mech Behav Biomed Mater* 2009;2:502-11.
- [7] Brunthaler A, König F, Lucas T, Sperr W, Schedle A. Longevity of direct resin composite restorations in posterior teeth. *Clin Oral Investig* 2003;7:63-70.
- [8] Burke FJ, Wilson NH, Cheung SW, Mjör IA. Influence of patient factors on age of restorations at failure and reason for their placement and replacement. *J Dent* 2001;29:317-24.
- [9] Opdam NJ, Bronkhorst EM, Roeters JM, Loomans BA. A retrospective clinical study on longevity of posterior composite and amalgam restorations. *Dent Mater* 2007;23:2-8.
- [10] Manhart J, Chen H, Hamm G, Hickel R. Buonocore Memorial Lecture. Review of the clinical survival of direct and indirect restorations in posterior teeth of the permanent dentition. *Oper Dent* 2004;29:481-508.
- [11] Ferracane JL. Resin-based composite performance: are there some things we can't predict? *Dent Mater* 2013;29:51-8.
- [12] Chung KH, Greener EH. Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. *J Oral Rehabil* 1990;7:487-94.
- [13] Willems G, Lambrechts P, Braem M, Celis JP, Vanherle G. A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dent Mater* 1992;8:310-9.
- [14] Sabbagh J, Ryelandt L, Bachérius L, Biebuyck JJ, Vreven J, Lambrechts P, Leloup G. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. *J Oral Rehabil* 2004;31:1090-101.
- [15] Li Y, Swartz ML, Phillips RW, Moore BK, Roberts TA. Effect of filler content and size on properties of composites. *J Dent Res* 1985;64:1396-401.
- [16] Zhao D, Botsis J, Drummond JL. Fracture studies of selected dental restorative composites. *Dent Mater* 1997;13:198-207.
- [17] Masouras K, Silikas N, Watts DC. Correlation of filler content and elastic properties of resin-composites. *Dent Mater* 2008;24:932-9.
- [18] Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig* 2009;13:427-38.
- [19] Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater* 2007;23:51-9.

- [20] Papadogiannis Y, Lakes RS, Palaghias G, Helvatjoglu-Antoniades M, Papadogiannis D. Fatigue of packable dental composites. *Dent Mater* 2007;23: 235-42.
- [21] Braem M, Finger W, Van Doren VE, Lambrechts P, Vanherle G. Mechanical properties and filler fraction of dental composites. *Dent Mater* 1989;5:346-8.
- [22] De Gee AJ. Some aspects of vacuum mixing of composite resins and its effect on porosity. *Quintessence Int Dent Dig* 1979;10:69-74.
- [23] Jörgensen KD, Hisamitsu H. Porosity in microfill restorative composites cured by visible light. *Scand J Dent Res* 1983;91:396-405.
- [24] Van Dijken JW, Ruyter IE, Holland RI. Porosity in posterior composite resins. *Scand J Dent Res* 1986;94:471-8.
- [25] Ferracane JL, Condon JR, Mitchem JC. Evaluation of subsurface defects created during the finishing of composites. *J Dent Res* 1992;71:1628-32.
- [26] Rodrigues SA Jr, Ferracane JL, Della Bona A. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. *Dent Mater* 2007;24:426-31.
- [27] Balthazard R, Jager S, Dahoun A, Gerdolle D, Engels-Deutsch M, Mortier E. High-resolution tomography study of the porosity of three restorative resin composites *Clin Oral Investig* 2014;18:1613-8.
- [28] Fano V, Ortalli I, Pozela K. Porosity in composite resins. *Biomaterials* 1995;16:1291-5.
- [29] Asmussen E. Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. *Scand J Dent Res* 1982;90:484-9.
- [30] Addiego F, Dahoun A, G'Sell C, Hiver JM. Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene. *Polymer* 2006;47:4387-99.
- [31] G'sell C, Hiver JM. Dispositif de caractérisation optique du comportement mécanique local d'une structure pouvant présenter des déformations finies non homogènes. French Patent 010542100, April 23, 2001.
- [32] G'sell C, Hiver JM, Dahoun A. Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. *Int J Solids Struct* 2002;39:3857-72.
- [33] Cook WD, Moopnar M. Influence of chemical structure on the fracture behaviour of dimethacrylate composite resins. *Biomaterials* 1990;11:272-6.
- [34] Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 1998;14:51-6.
- [35] Aguiar FH, Braceiro AT, Ambrosano GM, Lovadino JR. Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media. *Dent Mater* 2005;21:1098-103.
- [36] Zandinejad AA, Atai M, Pahlevan A. The effect of ceramic and porous fillers on the mechanical properties of experimental dental composites. *Dent Mater* 2006;22:382-7.
- [37] Mortier E, Simon Y, Dahoun A, Gerdolle D. Influence of curing mode with a LED unit on polymerization contraction kinetics and degree of conversion of dental resin-based materials. *J Dent Child* 2009;76:149-55.
- [38] Domingo C, Arcís RW, López-Macipe A, Osorio R, Rodríguez-Clemente R, Murtra J, Fanovich MA, Toledano M. Dental composites reinforced with hydroxyapatite:

- mechanical behavior and absorption/elution characteristics. *J Biomed Mater Res* 2001;56:297-305.
- [39] Ruyter IE, Svendsen SA. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol Scand* 1978;36:75-82.
- [40] Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2002;23:1819-29.
- [41] Floyd CJ, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater* 2006;22:1143-9.
- [42] Amirouche-Korichi A, Mouzail M, Watts DC. Effects of monomer ratios and highly radiopaque fillers on degree of conversion and shrinkage-strain of dental resin composites. *Dent Mater* 2009;25:1411-8.
- [43] Gonçalves F, Kawano Y, Pfeifer C, Stansbury JW, Braga RR. Influence of BisGMA, TEGDMA, and BisEMA contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites. *Eur J Oral Sci* 2009;117:442-6.
- [44] Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN. Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. *Macromol* 1999;32:3913-21.
- [45] Mortier E, Gerdolle DA, Dahoun A, Panighi MM. Influence of initial water content on the subsequent water sorption and solubility behavior in restorative polymers. *Am J Dent* 2005;18:177-81.
- [46] Cornelio RB, Wikant A, Mjøsund H, Kopperud HM, Haasum J, Gedde UW, Ortengren UT. The influence of bis-EMA vs bis GMA on the degree of conversion and water susceptibility of experimental composite materials. *Acta Odontol Scand* 2014;72:440-7.
- [47] Stansbury JW. Synthesis and evaluation of novel multifunctional oligomers for dentistry. *J Dent Res* 1992;71:434-7.
- [48] 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 polymerization. *Polymer* 2002;43:4375-84.
- [49] Fischel HF, Tay WM. Effect of manipulative techniques on porosity in composite resin restorations. *J Dent Res* 1977;56:A151, Abstr. No. 432.
- [50] Van Dijken JW, Ruyter IE, Holland RI. Porosity in posterior composite resins. *Scand J Dent Res* 1986;94:471-8.
- [51] Boskocevic D, Duray SJ, Suh BI. Pressure effects on porosity of dental composites during curing. Bisco, Inc, Schaumburg, IL, USA 1991.
- [52] Evans SL. Effects of porosity on the fatigue performance of polymethyl methacrylate bone cement: an analytical investigation. *P I Mech Eng H* 2006;220:1-10.
- [53] Lin CT, Lee SY, Keh ES, Dong DR, Huang HM, Shih YH. Influence of silanization and filler fraction on aged dental composites. *J Oral Rehabil* 2000;27:919-26.
- [54] Liu Q, Ding J, Chambers DE, Debnath S, Wunder SL, Baran GR. Filler-coupling agent-matrix interactions in silica/polymethylmethacrylate composites. *J Biomed Mater Res* 2001;57:384-93.
- [55] Debnath S, Ranade R, Wunder SL, McCool J, Boberick K, Baran G. Interface effects on mechanical properties of particle-reinforced composites. *Dent Mater* 2004;20:677-86.

- [56] Lloyd CH. The fracture toughness of dental composites. III. The effect of environment upon the stress intensification factor (KIC) after extended storage. J Oral Rehabil 1984;11:393-8.

Soumission pour publication dans la revue *Dental Materials Journal*

ORIGINAL PAPERS

TITLE

Does the diameter of the applicator tip affect the porosity of a flowable resin composite?

AUTHORS

Rémy BALTHAZARD^{1,3}, Stéphanie JAGER^{2,3}, Olivier FERRY³, Abdesselam DAHOUN³, Eric MORTIER^{1,3}

¹Département d'Odontologie Conservatrice, Faculté d'Odontologie, 96 avenue de Lattre de Tassigny, 54000 Nancy, France.

²Département d'Odontologie Pédiatrique, Faculté d'Odontologie, 96 avenue de Lattre de Tassigny, 54000 Nancy, France.

³Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, Parc de Saurupt, CS 50840, 54011 Nancy Cedex, France.

r.balthazard@gmail.com

stephaniejager999@gmail.com

olivier.ferry@univ-lorraine.fr

abdesselam.dahoun@univ-lorraine.fr

eric.mortier@gmx.fr

Corresponding author

Rémy BALTHAZARD, DDS, Faculté d'Odontologie, 96 avenue de Lattre de Tassigny, 54000 Nancy, France.

r.balthazard@gmail.com

Tel: 0033 621 093 852

ABSTRACT

The objective of this study was to assess the influence of applicator tip diameter on the inclusion of porosities in a flowable composite resin. The initial porosity of a syringe of Filtek Supreme XTE flowable restorative (3M ESPE, St Paul, MN, USA) was determined by 3D tomography. A total of 25 samples were prepared using the syringe analyzed and 5 applicator tips with different diameters. 5 samples (n=5) per applicator tip were prepared as a single increment, using a cylindrical PTFE mold (2x2 mm). The porosity of the 25 samples was determined by 3D tomography. All the applicator tips generated a significant increase in the average porosity percentage, associated with a significant reduction in the average porosity volume in comparison with the initial syringe. However, the diameter of the applicator tips had no significant influence on the porosity percentage and volume.

Keywords : Flowable resin composite, Porosity, Tomography, Applicator tip

INTRODUCTION

Constant progress has been made in the field of dentistry over the past 60 years and more, with an evolution towards increasingly tissue-sparing concepts. The modern dentistry resulting from these changes is today based on preventive, adhesive, ultraconservative and esthetic dentistry. In this respect, the fluid-viscosity resin composites that emerged in the 1990s fit squarely with current treatment concepts^{1,2)}. Initially intended for restorations at cervical sites³⁾, the scope of application of flowable resin composites has been extended. Their low viscosity combined with a low elasticity modulus and a good spreadability and penetration capacity mean that these materials are also indicated to preventively seal pits and fissures and fill small occlusal cavities⁴⁻⁷⁾. Their use as a cavity base is also recommended by certain authors in order to promote a better fit of material to the cavity walls, better absorbance of stresses and a reduced risk of interface infiltration^{3,8-12)}.

The low viscosity characterizing these resin composites is obtained either by using a high proportion of low molecular weight monomers without an aromatic cycle, such as triethylene-glycol-dimethacrylate (TEGDMA) for example, or by reducing the volumetric percentage or the size of the fillers, or by modifying the morphology and the surface treatment of said fillers. Simultaneous variation of all these parameters is traditionally used for these purposes¹³⁾.

However, although these modifications are useful in terms of rheological properties, the resulting impact on mechanical properties limits their use to small restorations located outside occlusal contact zones³⁾. Since mechanical properties are largely correlated with the mineral phase of materials, it is clear that the relative reduction in filler content required to obtain a low viscosity will lead to a parallel reduction in the mechanical properties of the restoration. In addition, for an equivalent volume, the lower the filler content of a material, the greater its matrix volume. This higher matrix proportion potential may, among other things, lead to significantly greater setting shrinkage²⁻³⁾.

Other parameters are also liable to influence the mechanical properties of flowable resin composites, such as the use of an incremental addition method or the light exposure method used¹⁴⁾.

Defects such as voids and bubbles formed as a result of the inclusion of air in materials are another important element, less frequently described in the recent literature, with a negative impact on mechanical properties. Since these defects are located within the matrix phase, it is clear that the porosity content of flowable materials - that generally have a proportionally higher resin phase content than materials with moderate or high viscosity - can potentially be high¹⁵⁾.

Two hypotheses can be put forward to explain the source of these porosities. The first hypothesis is the introduction of air during industrial manufacture and packaging of the resin composites¹⁶⁻¹⁷⁾. The second is the incorporation of air into the material during clinical handling by the practitioner^{15,18-19)}.

The oxygen contained in these porosities will inhibit polymerization of the material and alter its mechanical properties by reducing the conversion rate. In addition, these void areas create areas of concentrated stresses, promoting the formation and spread of fissures or fractures inside the material itself²⁰⁾. They will therefore significantly reduce the resistance to compression, flexion, traction and wear of resin composites²¹⁻²⁶⁾.

Furthermore, the presence of these porosities at the dental tissue/restoration interface can lead

to pain on chewing, along with a loss of impermeability²⁴⁾.

On X-ray, the radiolucent areas caused by these porosities could be wrongly interpreted as secondary decay, leading to removal of the restoration²⁷⁾.

These porosities may also help to increase the resin's water absorption capacity due to the diffusion of water molecules inside them²⁸⁻²⁹⁾. In terms of biocompatibility, unconverted monomers as a result of the presence of oxygen may be more easily released as a result of solubilization²⁸⁾.

Finally, these porosities also play a role in the esthetic result of the restoration: in addition to making the restoration visually unsightly, the discovery of these porosities during the finishing and polishing steps will lead to a rough surface promoting the accumulation and retention of dental plaque³⁰⁻³²⁾.

It thus appears that porosity is a factor that cannot be overlooked since it has an impact on the clinical performance of the material.

Our study proposes to determine the influence of applicator tip diameter on the porosity rate of a flowable resin composite after extrusion of the material. To this end, the initial porosity rate of a syringe of unused flowable resin composite is determined by high-resolution 3D tomography. Samples are then taken from this syringe, using different applicator tips, and their porosity rates are determined in order to assess the influence of the "tip diameter" factor on the porosity.

MATERIALS AND METHODS

The flowable resin composite used - Filtek Supreme XTE (3M ESPE, St Paul, MN, USA) - is presented in table 1. It is packaged in the form of 2-gram syringes.

Before any handling operations, the initial porosity percentage and porosity volume of the syringe were determined by tomography.

Preparation of samples

5 applicator tips of different sizes were used to prepare the samples: Nano Tip, BlueMicro Tip, BlackMicro Tip (Ultradent, South Jordan, UT, USA), Filtek Tip (3M ESPE, St Paul, MN, USA), and Natural Elegance Flowable Tip (Henry Schein, Melville, NY, USA), respectively abbreviated as NT, BT, BMT, FIL, NEF. The internal diameter of each of the applicator tips was determined by electron scanning microscopy (Quanta FEG 650; FEI, Hillsboro, OR, USA).

5 samples per tip type - i.e. a total of 25 samples - were prepared using cylindrical polytetrafluoroethylene (PTFE) molds (Loraplast, Essey-les-Nancy, France) with a diameter of 2 mm and a height of 2 mm. The applicator tip was changed for each sample.

For each sample, the mold was filled in a single increment, making sure that the applicator tip remained in contact with the vertical wall of the mold, from the base until removal of said tip. A polymethyl methacrylate (PMMA) plate with a thickness of 2 mm was then applied to the material in order to eliminate any excess and the oxygen-inhibited layer. The material was then photopolymerized using an LED lamp with a power of 1000 mW.cm⁻² (Elipar Freelight 2, 3M ESPE, St Paul, MN, USA) through the PMMA plate for a period of 20 seconds. The sample was then extracted from the mold and the other base of the cylinder not yet directly exposed was photopolymerized in turn for 20 seconds.

The samples were then stuck to a cylindrical PMMA axle with a diameter of 4 mm using photopolymerizable adhesive (Adper Scotchbond 1XT; 3M ESPE, St Paul, MN, USA) and placed in the tomograph for analysis.

X-ray micro-computed tomography (μ CT) analysis

The system used is a high-resolution tomograph (Nanotom M - Phoenix X-Ray, Wunstorf, Germany) fitted with a 360° rotary sample holder (minimum rotation amplitude of 0.1°) with a variable voltage and intensity depending on the element to be analyzed (up to 180 kV and 100 μ A, respectively).

The operating principle of μ CT is based on the Beer-Lambert law stipulating that each image of the sample obtained on the high-resolution (2300x2300 pixels, 50 μ m/pixel) CCD sensor (Charge Coupled Device-Hamamatsu, Hamamatsu City, Japan) corresponds to a projection of the X ray intensity that is attenuated to varying degrees depending on the density, atomic composition and thickness of the material crossed. The overall absorbance is the weighted mean of the absorbance of the different media crossed.

In our study, 1,440 radiographs of the sample were performed with a rotation amplitude of 0.25°, a voltage of 90 kV and an intensity of 90 μ A. At each angular position (0.25°), 6 normal projections and 2 dark projections (sensor off, to prevent remanence of the flatfield detector) were performed over a period of 750 ms. The result of each acquired image is the weighted mean of these 6 corrected projections for a given angular position.

This acquisition step was then followed by a reconstruction step using Datos software (Phoenix X-Ray, Wunstorf, Germany), which combines the different two-dimensional projections to reconstitute a three-dimensional image of the samples, via a mathematical reconstruction algorithm that calculates the real intensity of each voxel of the sample in order to determine the three-dimensional distribution of the intensity. This algorithm thus makes it possible to reconstruct the distribution of the absorption coefficients in the sample volume and separate the different media thanks to their density differences.

The final three-dimensional image thus obtained has a resolution consisting of voxels with a side of 5 μ m.

Digital study of the samples was performed using VG Studio MAX 2.0 software (Volume Graphics GmbH, Heidelberg, Germany) and required upstream image processing using a low-pass filter (Gaussian filter), then an edge contrast enhancement (edge threshold).

The use of an add-on Defect Detection module (Volume Graphics GmbH, Heidelberg, Germany), along with image thresholding to limit the image to only one level of gray, enabled determination of the percentage, volume and distribution of porosities within the sample volume analyzed.

The limit of detection for porosities for each of the samples was 10 μ m³.

The porosity percentage and average porosity volume of the syringe before handling and of all the samples were determined then statistically analyzed using the Kruskal-Wallis test followed by two-way multiple comparison tests (Bonferroni adjustment) ($p < 0.05$).

RESULTS

The results for analysis of porosity inside the XTE syringe are presented in table 2. The XTE syringe presents an initial porosity percentage of 1.28% with an average porosity volume of $1.89 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$.

The results of scanning electron microscope measurement of the internal diameters of the different applicator tips are presented in table 3.

In decreasing order of diameter, we have the NEF tip (1 mm), the FIL tip (0.60 mm), the BMT tip (0.40 mm), the BT tip (0.25 mm) and the NT tip (0.20 mm).

The results for average porosity percentage and average porosity volume found within the different samples are presented in table 3. In decreasing order of porosity percentage, we have the samples prepared using the BT tip (2.70%), followed by those prepared using the NT (2.36%) and BMT (2.35%) tips, then the NEF tip (2.31%) and, finally, those prepared with the FIL tip (2.19%). However, it should be noted that the values found do not appear to be statistically different.

The average porosity volumes of the samples do not appear to be significantly different either. In decreasing order of porosity volume, we have the samples prepared using the BT tip ($6.85 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$), followed by those prepared using the NT ($6.60 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$), BMT ($6.53 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$) and NEF ($6.32 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$) tips and, finally, those prepared using the FIL tip ($6.23 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$).

It can also be seen that the porosity percentage of the XTE syringe is significantly lower than the average porosity percentages of the samples and that the average porosity volume found in the XTE syringe is significantly higher than the average porosity volumes of the samples.

Figure 1 shows a tomographic slice of the syringe of material used. The presence of diffuse porosities throughout the material is observed.

Figure 2 shows five tomographic slices from five samples prepared with the different applicator tips. All the samples also demonstrate the presence of diffuse porosities inside the material.

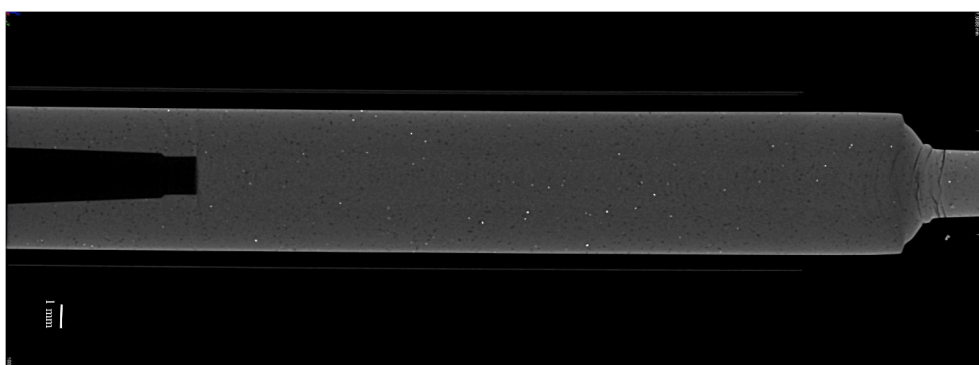


Fig. 1: tomographic slice of the material syringe demonstrating the presence of diffuse porosities throughout the material.

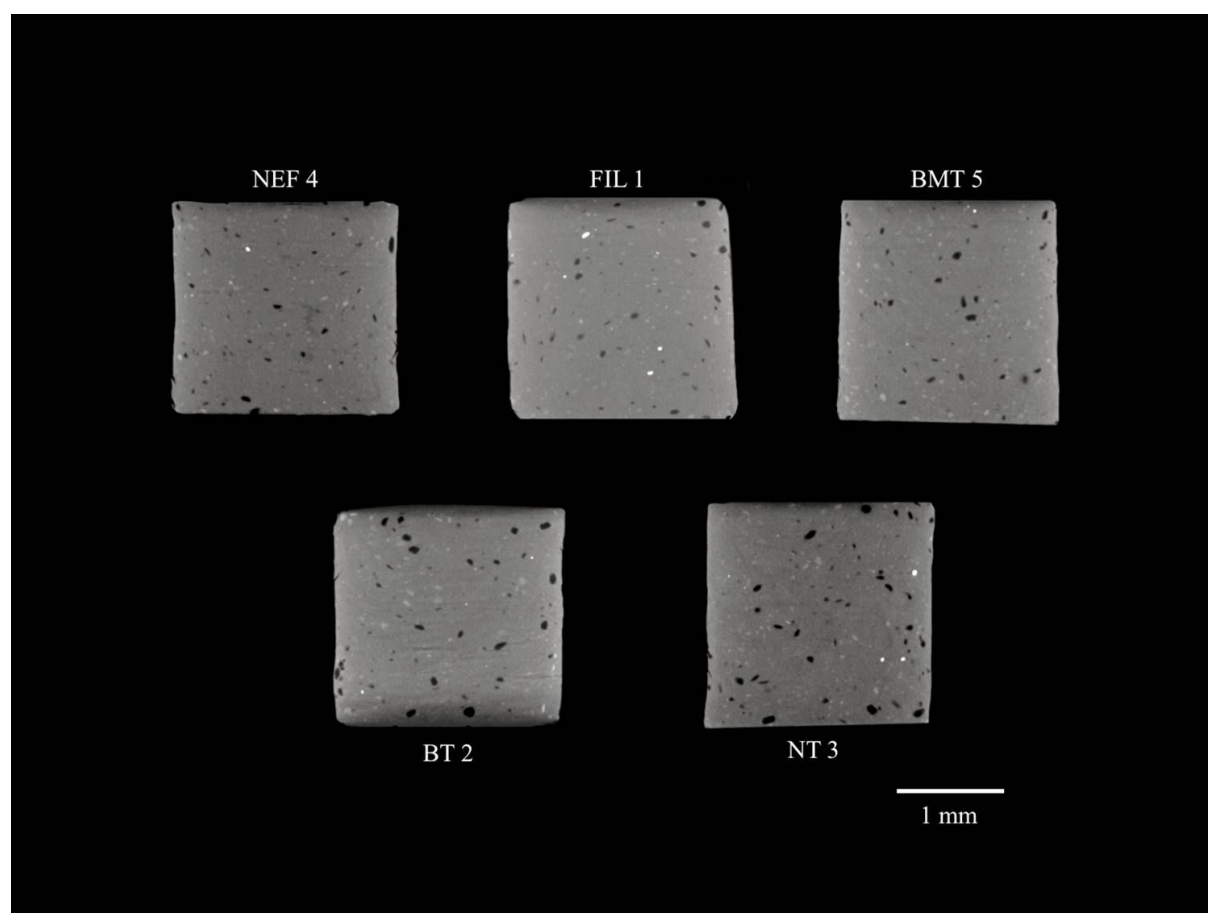


Fig. 2: tomographic slices from five samples prepared with the five different applicator tips. For all the samples, the presence of diffuse porosities throughout the material is observed.

Table 1: material used.

Material	Code	Manufacturer	Main components (manufacturer's data)	Batch #
Filtek Supreme XTE®	XTE	3M ESPE™ (St.Paul.MN. USA)	Monomers: Bis-GMA, TEGDMA, Procrilat resins Fillers: (46 %vol. , 65 %wt.) ytterbium trifluoride (0.1 to 5.0 µm), non-aggregated non-agglomerated surface modified silica filler (20 and 75 nm), zirconia/silica cluster filler (20 nm silica and 4 to 11 nm zirconia particles)	N465453
TEGDMA= triethylene glycol dimethacrylate; Bis-GMA= bisphenol A-glycidyl dimetacrylate				

Table 2: porosity percentage and average porosity volume in the unused XTE syringe.

Material	Porosity percentage (%)	Average porosity volume (mm ³)
Full syringe of XTE (before any handling)	1.28	$1.89 \cdot 10^{-04}$

Table 3: porosity percentage and average porosity volume in the samples (n=5) as a function of the applicator tip used.

Tip	Measured internal diameter (mm)	Average porosity percentage (standard deviation) (%)	Average porosity volume (standard deviation) (mm ³)
NEF Tip	1.00	2.31^a (0.44)	$6.32 \cdot 10^{-05}^a$ ($0.32 \cdot 10^{-05}$)
FIL Tip	0.60	2.19^a (0.21)	$6.23 \cdot 10^{-05}^a$ ($0.66 \cdot 10^{-05}$)
BMT Tip	0.40	2.35^a (0.24)	$6.53 \cdot 10^{-05}^a$ ($0.64 \cdot 10^{-05}$)
BT Tip	0.25	2.70^a (0.45)	$6.85 \cdot 10^{-05}^a$ ($0.52 \cdot 10^{-05}$)
NT Tip	0.20	2.36^a (0.53)	$6.60 \cdot 10^{-05}^a$ ($0.72 \cdot 10^{-05}$)

A common superscript letter in a given column section indicates no significant difference.
The porosity percentage of the unused XTE syringe (Table 2) is significantly lower than the average porosity percentages of the samples.
The average porosity volume found in the unused XTE syringe (Table 2) is significantly higher than the average porosity volumes of the samples.

DISCUSSION

The presence of porosities formed by the inclusion of air inside resin composites is an important factor that detrimentally affects the biofunctionality and biocompatibility of restorations²⁰⁻²⁶⁾.

Consequently, the question of the influence of material handling and, in particular, the diameter of the applicator tip since these are flowable resin composites, may potentially be of not insignificant clinical relevance.

For both the initial XTE syringe and the samples, diffuse porosities are found throughout the material (Figures 1 and 2).

Tomographic analysis of the XTE syringe demonstrates a porosity percentage of 1.28%. This rate may be partially explained by the composition of the material. Since the incorporation of air is detrimental to the resin matrix, the low filler content of XTE (46% in volume) implying a relatively high matrix proportion, may partially explain a relatively high initial porosity percentage from the time of packaging by the manufacturer (Table 2, Figure 1).

Beyond the "composition" parameter, the methods used by the manufacturer for packaging may also influence the inclusion of porosities. However, since these techniques are covered by manufacturer confidentiality, we cannot discuss the influence of this parameter in more depth¹⁶⁻¹⁷⁾.

Tomographic analysis of the samples demonstrates average porosity percentage and average porosity volume values that do not differ significantly, regardless of the applicator tip used. It therefore appears that, for the material tested and in our study conditions, no correlation can be established between the diameter of the applicator tip and the porosity percentage and volume.

However some authors^{19,33-34)} have demonstrated that the use of an applicator tip is liable to influence the formation of porosities, which is consistent with our results. Indeed, in our study, the average porosity percentages of the samples are significantly higher than the porosity percentage found in the initial syringe.

It is also interesting to note that the average porosity volume in the XTE syringe is significantly higher than the average porosity volumes in the samples, irrespective of which applicator tip is used. However, the compression exerted on the material as the syringe piston advances may have generated a joining-together of several microporosities, which may have fused as the resin passed through the applicator tip, thus leading to porosities of a greater volume. Conversely, it appears that these encapsulated porosities are undoubtedly divided into porosities of smaller volume as the resin passes through the narrow metal part of the applicator tip, partially explaining our results^{17,35)}.

Although the porosities appear to be of lower volume in the samples than in the initial syringe, they appear to be more numerous, in contrast. This observation can be explained in different ways. First of all, the air present in the applicator tip that has not yet been used may be partly trapped inside the resin during extrusion. Secondly, the low viscosity of XTE and the inability of this type of material to be condensed limit the possibility of eliminating encapsulated porosities, both inside the material and between the material and the cavity walls^{12,15)}. In addition, the presence of TEGDMA for the purposes of diluting high molecular weight monomers probably has an influence on the increase in porosity rate. This is because

TEGDMA, by generating a relatively heterogeneous polymer network, tends to increase the presence of microporosities between the polymer clusters³⁶).

Moreover, the displacement of the metal part of the tip within the material after its application may also contribute to further inclusion of porosities³⁷).

Lastly, final removal of the applicator tip may also lead to raising of the material, due to its flowable nature, tending to promote the incorporation of air.

Conversely, it should be noted that the porosities between the resin that is in the process of being extruded and the metal walls of the terminal part of the tip will be able to be released at the exit of said tip: this factor tends to limit the inclusion of porosities. Furthermore, this phenomenon is audible to the operator and can be heard as the porosity bursting as it exits the tip. However, for the porosity to actually be eliminated, the tip needs to be placed against a vertical cavity wall and not positioned in the middle of the material being extruded to ensure that this porosity is not incorporated into the restoration.

The inclusion of porosities does not therefore appear to depend on the type of applicator tip but on the way the material itself is handled.

CONCLUSION

The quest to find a clinically durable filling that preserves the good health of the tooth structure remains a major objective that is still difficult to achieve today. The presence of bubbles inside dental resin composites is an objective reality that is detrimental to their biofunctionality and their biocompatibility. Low-viscosity resin composites, requiring the use of an applicator tip for syringe forms, are now an integral part of the treatment arsenal available to practitioners. In our study, tips appear to influence the porosity of samples by reducing the volume of the porosities themselves, but also by increasing their number compared to the material initially contained in the syringe. The diameter of the applicator tip itself, however, does not appear to significantly influence the number and volume of porosities.

The supply by manufacturers of materials with as few initial porosities as possible and careful handling by the operator in order to minimize the accidental incorporation of porosities, appear to be crucial factors in the clinical success of a dental resin composite restoration.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge Competence Centre X-Gamma (Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Nancy, France) for its technical support of this study.

REFERENCES

- 1) Prager MC. Using flowable composites in direct Posterior restorations. *Dent Today* 1997; 16: 62-69.
- 2) Labella R, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Vanherle G. Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dent Mater* 1999; 15: 128-137.
- 3) Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ, Stamatides P, Wilkerson M. A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc* 1997; 129: 567-577.
- 4) Papacchini F, Goracci C, Sadek FT, Monticelli F, Garcia-Godoy F, Ferrari M. Microtensile bond strength to ground enamel by glass-ionomers, resin-modified glass ionomers, and resin composite sites used as pit and fissure sealants. *J Dent* 2005; 33: 459-467.
- 5) Corona SA, Borsatto MC, Garcia L, Ramos RP, Palma-Dibb RG. Randomized, controlled trial comparing the retention of a flowable restorative system with a conventional resin sealant: one-year follow up. *Int J Paediatr Dent* 2005; 15: 44-50.
- 6) Pardi V, Sinhoreti MA, Pereira AC, Ambrosano GM, Meneghim Mde C. In vitro evaluation of microleakage of different materials used as pit-and-fissure sealants. *Braz Dent J* 2006; 17: 49-52.
- 7) Attar N, Tam LE, McComb D. Flow, strength, stiffness and radiopacity of flowable resin composites. *J Can Dent Assoc* 2003; 69: 516-521.
- 8) Behle C. Flowable composites: properties and applications. *Pract Periodontics Aesthet Dent* 1998; 10: 350-351.
- 9) Estafan D, Schulman A, Calamia J. Clinical effectiveness of a Class V flowable composite resin system. *Compend Contin Educ Dent* 1999; 20: 11-15.
- 10) Unterbrink GL, Liebenberg WH. Flowable resin composite as “filled adhesives”: literature review and clinical recommendations. *Quintessence Int* 1999; 30: 249-257.
- 11) Kemp-Scholte CM, Davidson CL. Marginal sealing of curing contraction gaps in Class V composite resin restorations. *J Dent Res* 1988; 67: 841-845.
- 12) Kemp-Scholte CM, Davidson CL. Complete marginal seal of Class V resin composite restorations effected by increased flexibility. *J Dent Res* 1990; 69: 1240-1243.
- 13) Lim BS, Ferracane JL, Condon JR, Adey JD. Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites. *Dent Mater* 2002; 18: 1-11.
- 14) Mortier E, Simon Y, Dahoun A, Gerdolle D. Influence of curing mode with a LED unit on polymerization contraction kinetics and degree of conversion of dental resin-based materials. *J Dent Child* 2009; 76: 149-155.
- 15) Balthazard R, Jager S, Dahoun A, Gerdolle D, Engels-Deutsch M, Mortier E. High-resolution tomography study of the porosity of three restorative resin composites. *Clin Oral Investig* 2014; 18: 1613-1618.
- 16) Gotfredsen P, Hörsted P, Kragstrup J. Porosity of restorative resins. *Scand J Dent Res* 1983; 91: 312-315.
- 17) Fano V, Ortalli I, Pozela K. Porosity in composite resins. *Biomatériaux* 1995; 16: 1291-1295.
- 18) Jörgensen KD, Hisamitsu H. Porosity in microfill restorative composites cured by visible light. *Scand J Dent Res* 1983; 91: 396-405.
- 19) Ogden AR. Porosity in composite resins -- an Achilles' heel? *J Dent* 1985; 13: 331-340.

- 20) Evans SL. Effects of porosity on the fatigue performance of polymethyl methacrylate bone cement: an analytical investigation Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Proc Inst Mech Engh H 2006; 220: 1-10.
- 21) Jorgensen KD. Restorative resins: abrasion vs. mechanical properties. Scand J Dent Res 1980; 88: 557-568.
- 22) van Dijken JW, Ruyter IE, Holland AI. Porosity in posterior resin composites. Scand J Dent Res 1986; 94: 471-478.
- 23) McCabe JF, Ogden AR. The relationship between porosity compressive fatigue limit and wear in the resin composite restorative materials. Dent Mat 1987; 3: 9-12.
- 24) Opdam NJ, Roeters JJ, Joosten M, Veeke O. Porosities and voids in class I restorations placed by six operators using a packable or syringable composite. Dent Mat 2002; 18: 58-63.
- 25) Tantbirojn D, Versluis A, Cheng YS, Douglas WH. Fracture toughness and microhardness of a composite: do they correlate? J Dent 2003; 31: 89-95.
- 26) Drummond JL. Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials. J Dent Res 2008; 87: 710-719.
- 27) Watts DC, Wilson NH, Omer OE. Radiographic inhomogeneity of posterior composites. J Oral Rehabil 1990; 17: 151-155.
- 28) Oysaed H, Ruyter IE. Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth. J Dent Res 1987; 65: 1315-1318.
- 29) Prati C, Mongiorgi R, Bertocchi G, Baldisserotto G. Dental composite resin porosity and effect on water absorption. Boll Soc Ital Biol Sper 1991; 67: 409-414.
- 30) van Dijken JW, Hörstedt P, Meurman JH. SEM study of surface characteristics and marginal adaptation of anterior resin restorations after 3-4 years. Scand J Dent Res 1985; 93: 453-462.
- 31) Weitman RT, Eames WB. Plaque accumulation on composite surfaces after various finishing procedures. J Am Dent Assoc 1975; 91: 101-106.
- 32) Eliasson ST, Romano AD, Geistfeld RE, Hill GL. Surface problems with composite resin restoration. Northwest Dent 1976; 55: 70-74.
- 33) Jørgensen KD, Hisamitsu H. Porosity in microfill restorative composites cured by visible light. Scand J Dent Res 1983; 91: 396-405
- 34) Ironside JG, Makinson OF. Resin restorations: causes of porosities. Quintessence Int 1993; 24: 867-873.
- 35) Asmussen E. Penetration of restorative resins into acid etched enamel. II. Dissolution of entrapped air in restorative resin monomers. Acta Odontol Scand 1977; 35: 183-191.
- 36) 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: 4375-4384.
- 37) Chuang SF, Liu JK, Chao CC, Liao FP, Chen YH. Effects of flowable composite lining and operator experience on microleakage and internal voids in Class II composite restorations. J Prosthet Dent 2001; 85: 177-183.

Abstract CNEOC Strasbourg, 2012 :

Study of the porosity of three restorative composite resins used in dentistry in high-resolution tomography

R.Balthazard, E.Mortier, A. Dahoun

Institut Jean Lamour - UMR CNRS 7198 - UL - Parc de Saurupt - CS 50840 - 54011 Nancy Cedex

INTRODUCTION: The porosity of composite resins is an important parameter however abandoned for several years in the literature. Porosity can have a downward influence on the mechanical, physico-chemical and aesthetic properties of those materials. Bubbles can be of different origins, may they be industrial, manufactural, or clinical, when handled by practitioners. Our study consists of a high-resolution tomography quantitative analysis of three composite resins of different viscosities : Filtek™ P60 (3M™ ESPE™), Grandio (VOCO™) and Filtek™ Supreme XTE (3M™ ESPE™), respectively abbreviated P60, GRA and XTE.

METHOD: six samples of composite resin measuring 2mm of diameter on 2mm of height are made according to two different insolation protocols for each material used. A first batch of six samples is made by performing two successive increments of approximately 3mm³ of light-cured resin in a single time for 20 seconds. For the six samples of the second batch, the increments of approximately 3mm³ are successively photopolymerised for 20 seconds after their implementation. The non-photopolymerised sides of all samples are photopolymerised for 20 seconds after removal.

Afterwards, the samples are analysed using a nanotomograph (Nanotom ® - Phoenix X-ray Disc™) for the acquisition of a large number of radiographic projections thus allowing 3D reconstruction of the sample. The so obtained images are processed numerically in order to facilitate the detection and quantification of defects through the software defect detection®. Only porosity volumes greater than or equal to 10µm³ are taken into account.

RESULTS: In our study, the more fluid the material is, the more porosity it has inside. XTE contains a significantly more important proportion of voids than GRA, the latter having a percentage of bubbles significantly higher than P60 and that, whichever insolation protocol used. XTE also shows the most voluminous porosities. 100 % of the samples of P60 made according to the protocol using two successive insulations present a grouping of the voids at the interface between the

increments, against 50 % for GRA and 0 % for XTE.

Table 1: average of the porosities (± standard deviation) of different materials according to the insolation protocol

material	P60	GRA	XTE
one insolation protocol	0,05%±0,03%	0,5%±0,14%	3,07%±0,20%
two insulations protocol	0,09%±0,03%	0,72%±0,17%	3,62%±0,18%

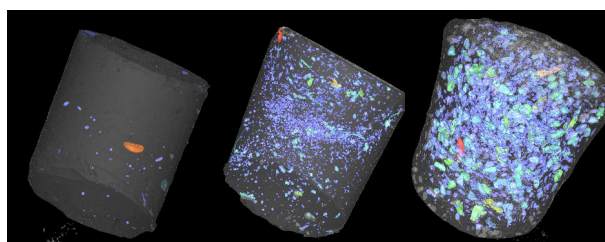


Figure 1: 3D reconstruction of three samples; from left to right P60, GRA and XTE.

DISCUSSION AND CONCLUSION: the volume, the disposition and the percentage of voids within the material seem to be related to the viscosity and the method of implementation of the product used. The less a material is charged, the more it shows porosities inside. The use of an applicator tip for XTE can also partially explain the higher percentage of porosity for the latter. The pressure of compression put on P60 and GRA materials during the realisation of the samples has without doubt partially led to the elimination of air bubbles. The higher viscosity of P60 and GRA products is probably responsible of an air trapping at the interface because opposed to an intimate contact between the first polymerised increment and the second.

REFERENCES: P. Gotfredsen, P. Hörsted, J. Kragstrup. Porosity of restorative resins. Scand J Dent Res. 1983 Aug; 91(4): 312-5.
V. Fano, I. Ortalli, K. Pozela. Porosity in composite resins. Biomaterials. 1995 Nov; 16(17): 1291-5.
AR. Ogden. Porosity in composite resins - an Achilles' heel ? J Dent. 1985 Dec; 13(4): 331- 4.

ÉVALUATION DE LA POROSITÉ DE RÉSINES COMPOSITES DE DIFFÉRENTES VISCOSITÉS

Balthazard R.^{1,2}, Jager S.^{1,2}, Ferry O.^{2,3}, Dahoun A.², Mortier E.^{1,2}

¹ Faculté d'Odontologie de Nancy-96, avenue du Maréchal de Lattre de Tassigny-54000 Nancy

² Institut Jean Lamour-UMR CNRS 7198-UL-Parc de Saurupt-54011 Nancy Cedex

³ Institut Jean Lamour-Centre de Compétence X-Gamma-UMR CNRS 7198-UL-Parc de Saurupt-54011 Nancy Cedex

INTRODUCTION : La porosité des résines composites apparaît comme un paramètre important pouvant influencer à la baisse leurs propriétés mécaniques, physico-chimiques et esthétiques. La présence de ces porosités peut avoir diverses origines : industrielle, lors de leur fabrication, ou clinique, lors de leur manipulation par les praticiens. Notre étude consiste en une analyse quantitative en tomographie 3D à haute résolution (μ CT) de trois matériaux : une résine composite compactable, le Filtek™ P60, une résine composite de viscosité moyenne, le Grandio™ et une résine fluide, le Filtek™ Supreme XTE respectivement abrégés P60, GRA et XTE.

MÉTHODE : Six échantillons cylindriques ($\phi = 2$ mm ; $h = 2$ mm) de chacun des matériaux sont réalisés selon deux protocoles d'insolation différents, soit un total de 36 échantillons. Dans le premier groupe d'échantillons, les 2 apports successifs de 3 mm³ de résine composite sont photopolymérisés en un seul temps durant 20 s. Dans le second groupe, chaque apport est photopolymérisé durant 20 s après sa mise en place. Les faces non photopolymérisées de l'ensemble des échantillons le sont à leur tour pendant 20 s après désinsertion.

Après réalisation, les échantillons sont analysés à l'aide d'un tomographe à haute résolution (Nanotom® - Phoenix X-Ray™) et le taux de porosité est déterminé à l'aide logiciel VG Studio Max 2.0®.

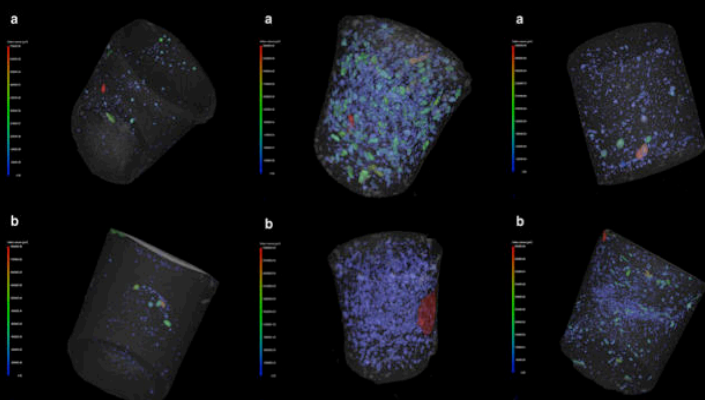


Figure 1 : reconstruction 3D de six échantillons ; de gauche à droite 2 échantillons de P60, de XTE et de GRA

RÉSULTATS : Dans notre étude, plus le matériau est fluide, plus il présente de porosités en son sein. Ainsi XTE comporte une proportion de vide significativement plus importante que GRA, lui même présentant un pourcentage de porosités significativement plus important que P60 et ce, quelque soit le protocole d'insolation utilisé. XTE présente également les porosités les plus volumineuses. 100 % des échantillons de P60 réalisés selon le protocole deux insolutions successives, présentent un regroupement des porosités à l'interface entre les apports contre 50 % pour GRA et 0% pour XTE

Tableau 1 : moyenne des porosités ($\pm$ écart-type) des différents matériaux en fonction du protocole d'insolation

Matériau	P60	GRA	XTE
Polymérisation en 1 insolation	0,05% (0,03%)	0,50% (0,14%)	3,07% (0,20%)
Polymérisation en 2 insolutions	0,09% (0,03%)	0,72% (0,17%)	3,62% (0,18%)

DISCUSSION : Le volume, la disposition et le pourcentage de porosités au sein du matériau semblent être corrélés à la viscosité et à la méthode de mise en place du produit utilisé. Moins un matériau est chargé, plus il présente de porosités en son sein. L'utilisation d'un embout applicateur pour XTE peut expliquer également pour une part le pourcentage de porosités plus élevé pour ce dernier. La pression de compactage exercée sur les matériaux P60 et GRA lors de la réalisation des échantillons a sans doute permis, en partie, l'élimination de porosités. La viscosité plus élevée des produits P60 et GRA est probablement responsable d'un emprisonnement d'air à l'interface puisque s'opposant à un contact intime entre le premier apport polymérisé et le second.

RÉFÉRENCES :

Balthazard R., Jager S., Dahoun A., Gerdolle D., Engels-Deutsch M., Mortier E. *High-resolution tomography study of the porosity of three restorative resin composites* Clin Oral Investig, 2014 ; 18:1613-1618
 Gotfredsen P., Hörsted J. Kragstrup. *Porosity of restorative resins*. Scand J Dent Res. 1983; 91(4): 312-5
 Fano V., I. Ortalli, K. Pozela. *Porosity in composite resins*. Biomaterials. 1995; 16(17): 1291-5
 Ogden AR., *Porosity in composite resins – an Achilles' heel ?* J Dent. 1985; 13(4): 331-4

Influence de la porosité sur le comportement en traction de différentes résines composites utilisées en odontologie

R. Balthazard^{1,3}, S. Jager^{1,3}, O. Ferry^{1,2}, A. Dahoun¹, E. Mortier^{1,3}

¹Institut Jean Lamour - UMR CNRS 7198 - UL - Parc de Saurupt - CS 50840 - 54011 Nancy Cedex. ²Institut Jean Lamour - Centre de Compétence X-Gamma. ³Faculté d'Odontologie de Nancy.

Introduction : La porosité des résines composites est un paramètre important pouvant influencer à la baisse les propriétés mécaniques finales de la restauration.¹ L'étude de l'impact de ces porosités sur le comportement mécanique en traction des matériaux peut s'avérer tout à fait intéressante dans la compréhension des mécanismes de vieillissement de ces derniers. L'objectif de ce travail est, après détermination de la porosité à l'aide de la tomographie à haute résolution, d'étudier le comportement en traction de trois résines composites de viscosités différentes avec et sans ajout de porosités.

Matériels et techniques expérimentales :

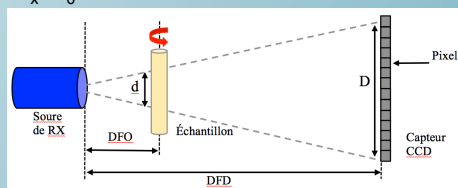
Matériaux

3 résines composites commerciales
1 résine compactable, le Filtek P60 (P60) ;
1 résine de viscosité moyenne, le Grandio (GRA) ;
1 résine fluide, le Filtek Supreme XTE (XTE).

Tomographie 3D à rayon X

(Nanotom®-Phoenix X-Ray)

Utilise la loi de Beer-Lambert, qui calcule l'intensité transmise par une épaisseur x de matière selon la formule suivante :
 $I_x = I_0 e^{-\mu x}$



Préparation des échantillons

6 échantillons de géométrie spécifique par matériau sont réalisés : 3 sans ajout de porosités (groupe 1) et 3 avec ajout de porosités (groupe 2).

VideoTraction²

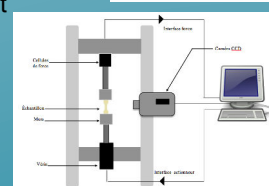
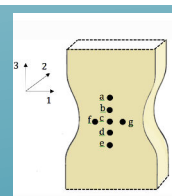
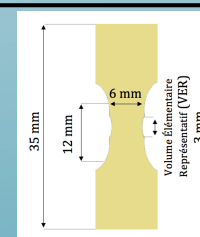
7 points déposés sur les échantillons sont suivis en temps réel par une caméra vidéo interfacée à un ordinateur et repérés par leurs barycentres. Leurs déplacements permettent de mesurer des déformations longitudinales partielles $\epsilon_L = \ln(L/L_0)$ et des déformations transverses :

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = [\ln(FC/F_0C_0) + \ln(CG/C_0G_0)]/2.$$

La déformation longitudinale au niveau de FCG est obtenue par interpolation polynomiale :

$$\epsilon_{33} = [\text{interpolation de } \epsilon_{33}^{AB}, \epsilon_{33}^{BC}, \epsilon_{33}^{CD}, \epsilon_{33}^{DE}]_{(FCG)}$$

La contrainte dans la zone FCG est obtenue par :
 $\sigma = F/(S_0 \times e^{\epsilon_{11}} \times e^{\epsilon_{22}})$



Résultats :

Analyse tomographique de la porosité

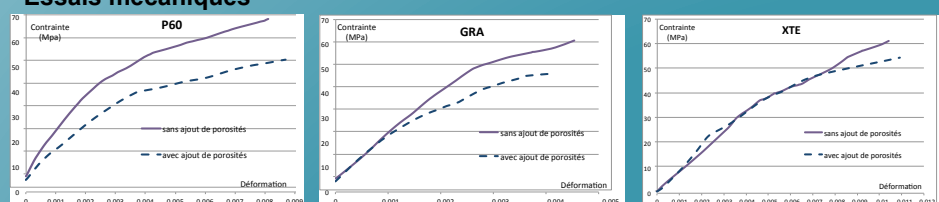
matériau	groupe 1	groupe 2
P60	0,02%(0,01) ^{a Δ}	2,04%(0,7) ^{a Δ}
GRA	0,11%(0,03) ^{a Δ}	1,1%(0,1) ^{b Δ}
XTE	2,69%(0,1) ^{b Δ}	5,65%(0,09) ^{c Δ}

dans chaque colonne les résultats avec le même exposant ne sont pas statistiquement différents
dans chaque ligne les résultats avec le même symbole ne sont pas statistiquement différents

Pour le groupe 1, XTE contient significativement plus de porosité que GRA lui-même en contenant 10 fois plus que P60.

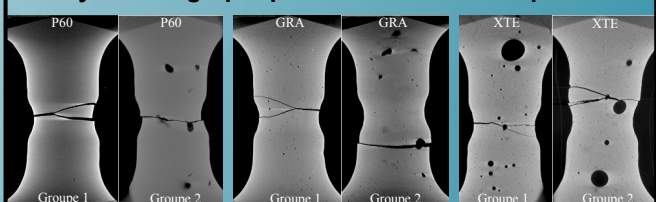
Le groupe 2 montre bien une introduction significative de porosités.

Essais mécaniques



Les courbes contrainte/déformation, pour les échantillons du groupe 1, montrent que P60 présente une contrainte à la rupture supérieure de 10 MPa par rapport à celle de GRA et XTE. L'ajout de porosités affaiblit les matériaux P60 et GRA en diminuant leurs comportements mécaniques. En revanche aucune influence sur le comportement mécanique de XTE n'est notable.

Analyse tomographique de l'interface de rupture



Pour tous les échantillons du groupe 1, la zone de rupture se situe au sein du volume élémentaire représentatif (VER). Pour les échantillons du groupe 2, le chemin de rupture passe systématiquement par une ou plusieurs porosités au sein ou en dehors du VER.

Remerciements : Olivier Godard

Références : ¹Drummond JL (2008) Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials *Journal of Dental Research* 87:710-719
²Addiego F, Dahoun A, G'Sell C, Hiver JM (2006) Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene. *Polymer* 47:4387-4399

Discussion et conclusion : Les résultats ainsi obtenus s'expliquent d'une part, par la nature et la proportion matricielle des différentes résines composites et d'autre part, par le taux, le type et la répartition des charges au sein des matériaux. La présence de microparticules au sein de P60 explique sans doute sa résistance élevée à la traction. La présence de TEGDMA dans XTE explique vraisemblablement les valeurs de déformation plus élevées. La contrainte à la rupture plus faible pour le groupe 2 s'explique par la présence de porosités introduites. Ainsi le chirurgien dentiste doit être conscient de l'impact de la porosité sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des matériaux et limiter son introduction lors de la manipulation clinique des résines composites.

Influence of the applicator tip diameter on the porosity of a flowable composite resinR. Balthazard^{1,3}, S. Jager^{1,3}, M. Vincent³, O. Ferry^{1,2}, A. Dahoun¹, E. Mortier^{1,3}¹ Institut Jean Lamour - UMR CNRS 7198 - UL - Parc de Saurupt - CS 50840 - 54011 Nancy Cedex. ² Institut Jean Lamour - Centre de Compétence X-Gamma. ³ Faculté d'Odontologie de Nancy

INTRODUCTION: The porosity of flowable composite resins is an important parameter that can have a downward influence on the final properties of the restoration.¹ Porosities can be of two origins, may they be industrial, or clinical, when handled with an applicator tip.³ Our study proposes to determine the influence of applicator tip diameter on the porosity rate and the average porosity volume by high-resolution 3D tomography.

METHOD: The initial porosity rate and average porosity volume of a syringe of flowable resin composite Filtek Supreme XTE (3M ESPE) are determined by high-resolution 3D tomography (Nanotom® - Phoenix X-RayTM). Samples are then taken from this syringe. 5 applicator tips of different internal diameters (0.20 mm; 0.25 mm; 0.40 mm; 0.60 mm and 1.00 mm) were used to prepare the samples. 5 samples per tip type - i.e. a total of 25 samples - were prepared using cylindrical molds with a diameter of 2 mm and a height of 2 mm. The molds were filled in a single increment, and a PMMA plate was then applied to the material. The material was then photopolymerized for a period of 20 seconds. After extraction from the mold, the other base of the cylinder not yet directly exposed was photopolymerized in turn for 20 seconds. The samples were then placed in the tomograph for analysis. The results were statistically analyzed using the Kruskal-Wallis test followed by two-way multiple comparison tests (Bonferroni adjustment).

RESULTS: The porosity percentage of the XTE syringe is significantly lower than the average porosity percentages of the samples. The average porosity volume found in the XTE syringe is significantly higher than the average porosity volumes of the samples. Neither the average percentages of porosity, nor the average volumes of porosities appear as significantly different, regardless of the applicator tip used.

Table 1 : Porosity percentage and average porosity volume in the unused XTE syringe.

Material	Porosity percentage (%)	Average porosity volume (mm ³)
Syringe of XTE	1.28	1.89.10 ⁻⁰⁴

Table 2 : Porosity percentage and average porosity volume in the samples as a function of the applicator tip used.

Internal diameter of the tips (mm)	Average porosity percentage (%) (± SD)	Average porosity volume (mm ³) (± SD)
1.00	2.31 ^a (0.44)	6.32.10 ^{-05 a} (0.32.10 ⁻⁰⁵)
0.60	2.19 ^a (0.21)	6.23.10 ^{-05 a} (0.66.10 ⁻⁰⁵)
0.40	2.35 ^a (0.24)	6.53.10 ^{-05 a} (0.64.10 ⁻⁰⁵)
0.25	2.70 ^a (0.45)	6.85.10 ^{-05 a} (0.52.10 ⁻⁰⁵)
0.20	2.36 ^a (0.53)	6.60.10 ^{-05 a} (0.72.10 ⁻⁰⁵)

A common superscript letter in a given column section indicates no significant difference.

DISCUSSION & CONCLUSIONS: Tomographic analysis of the XTE syringe demonstrates a porosity percentage of 1.28%. This rate may be partially explained by the composition of the material. A relatively high matrix proportion and the presence of TEGDMA probably have an influence on the increase in porosity rate content of XTE. Beyond the "composition" parameter, the methods used by the manufacturer for packaging may also influence the inclusion of porosities.

The average porosity volume in the XTE syringe is significantly higher than in the samples. The encapsulated porosities are undoubtedly divided into porosities of smaller volume as the resin passes through the applicator tip, partially explaining our results.^{2,3} The higher porosity percentage in the samples can be explained in different ways. First of all, the air present in the applicator tip that has not yet been used may be partly trapped inside the resin during extrusion. Secondly, the low viscosity of XTE and the inability of this type of material to be condensed limit the possibility of eliminating encapsulated porosities. Moreover, the displacement of the metal part of the tip within the material and his final removal tend to promote the incorporation of air.³

The average porosity percentage and average porosity volume values that do not differ significantly in the samples: the inclusion of porosities does not appear to depend on the diameter of applicator tip but on the way the material itself is handled.

CONSERVATIVE DENTISTRY RELEVANCE:

The clinician may select a tip with the most suitable diameter for the size and form of the cavity without any effect on the porosity.

REFERENCES: ¹Drummond JL (2008) Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials *Journal of Dental Research* **87**:710-719. ²Fano V, Ortalli I & Pozela K (1995) Porosity in composite resins *Biomatériaux* **16**:1291-1295. ³Chuang SF, Liu JK, Chao CC, Liao FP & Chen YH (2001) Effects of flowable composite lining and operator experience on microleakage and internal voids in Class II composite restorations *Journal of prosthetic dentistry* **85**:177-183.

Influence du diamètre de l'embout applicateur sur la porosité d'une résine composite fluide

R. Balthazard^{1,3}, S. Jager^{1,3}, M. Vincent³, O. Ferry^{1,2}, A. Dahoun¹, E. Mortier^{1,3}

¹ Institut Jean Lamour - UMR CNRS 7198 - UL - Parc de Saurupt - CS 50840 - 54011 Nancy Cedex. ² Institut Jean Lamour - Centre de Compétence X-Gamma. ³ Faculté d'Odontologie de Nancy

INTRODUCTION : La manipulation clinique des résines composites fluides associée à l'usage d'un embout applicateur semble être à l'origine de porosités au sein de la restauration finale.^{1,2} Notre étude se propose, à l'aide de la tomographie 3D à haute résolution, de déterminer l'influence du diamètre de l'embout applicateur sur le pourcentage moyen et le volume moyen des porosités d'une résine composite fluide.

MÉTHODE :

Une résine fluide, le Filtek™ Supreme XTE® (3M™ ESPE™), (XTE) 5 embouts applicateurs de diamètres différents (NEF, FIL, BMT, BT, NT)

Tomographie 3D à rayon X (Nanotom®-Phoenix X-Ray) : Utilise la loi de Beer-Lambert, qui calcule l'intensité transmise par une épaisseur x de matière selon la formule suivante : $I_x = I_0 e^{-\mu x}$

Préparation des échantillons :

5 échantillons de matériau par embout, soit un total de 25 échantillons cylindriques de 2 mm de diamètre et 2 mm de hauteur

Analyses statistiques : Test de Kruskal-Wallis suivi de tests de comparaison multiple (ajustage de Bonferroni)

RÉSULTATS :



Figure 1 : Coupe tomographique de la seringue de XTE

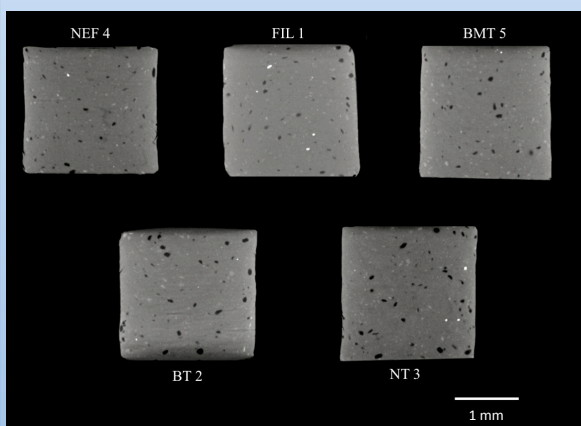


Figure 2 : Coupes tomographiques de cinq échantillons réalisés avec les cinq embouts applicateurs différents

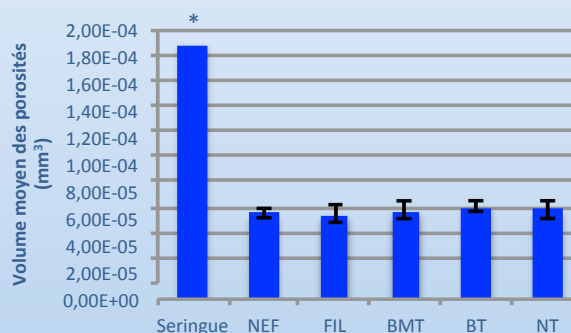


Figure 3 : Volume moyen (mm³) des porosités

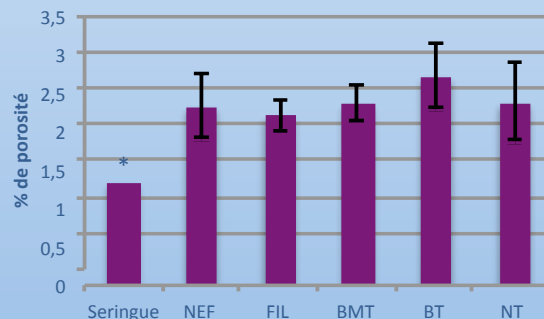


Figure 4 : Pourcentage moyen de porosité

Le pourcentage de porosité de la seringue de XTE (1,28%) est significativement inférieur aux pourcentages moyens de porosité des échantillons (2,38%) ($p < 0.05$). Le volume moyen des porosités de la seringue de XTE ($1,89.10^{-4} \text{ mm}^3$) est significativement supérieur au volume moyen des porosités des échantillons ($6,50.10^{-5} \text{ mm}^3$) ($p < 0.05$). Le diamètre de l'embout n'a pas d'influence sur le taux et le volume moyen des porosités des différents échantillons.

DISCUSSION ET CONCLUSION : Le volume moyen des porosités des échantillons peut s'expliquer par un fractionnement des porosités contenues dans la seringue en porosités de plus faibles volumes lors de l'extrusion du matériau.^{3,4} Le taux de porosité des échantillons peut s'expliquer par un emprisonnement de l'air présent dans l'embout au moment du passage de la résine. De plus, l'absence de condensation du matériau et le déplacement de l'embout puis son retrait peuvent également influencer le taux de porosités.⁴ Selon notre protocole expérimental et pour le matériau utilisé, l'inclusion de porosités ne semble donc pas dépendre du diamètre de l'embout applicateur mais de la manipulation clinique du matériau.

Références : ¹Drummond JL (2008) Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials *J Dent Res* 87:710-719. ²Balthazard R, Jager S, Dahoun A, Gerdolle D, Engels-Deutsch M, Mortier E (2014) High-resolution tomography study of the porosity of three restorative resin composites *Clin Oral Invest* 18:1613-1618. ³Fano V, Ortalli I & Pozela K (1995) Porosity in composite resins *Biomaterials* 16:1291-1295. ⁴Chuang SF, Liu JK, Chao CC, Liao FP & Chen YH (2001) Effects of flowable composite lining and operator experience on microleakage and internal voids in Class II composite restorations *J Prosthet Dent* 85:177-183.

**La porosité des résines composites utilisées en odontologie :
étude de son origine et évaluation de son influence sur différentes propriétés**

RÉSUMÉ :

Depuis plus de 60 ans, les résines composites à usage dentaire n'ont cessé d'évoluer vers des matériaux toujours plus fonctionnels et esthétiques. Toutefois, l'obtention du matériau de restauration idéal présentant des propriétés mécaniques et physico-chimiques optimales reste encore aujourd'hui un défi de taille. La nature et la proportion des monomères, le type, la taille et le taux de charges, la qualité des liens entre charges et matrice et la présence de porosités au sein des matériaux apparaissent comme des éléments pouvant influencer ces propriétés.

Afin d'avancer dans la compréhension de l'impact de ces différents facteurs, plusieurs études ont été entreprises à l'aide de trois résines composites commerciales de viscosités différentes : une résine de viscosité élevée (Filtek P60 – 3M ESPE), une résine de viscosité moyenne (Grandio – Voco) et une résine de viscosité faible (Filtek Supreme XTE – 3M ESPE).

L'influence de la manipulation clinique des matériaux sur le taux et le volume des porosités a été évaluée à l'aide de la tomographie 3D à rayons X. La manipulation augmente le pourcentage et diminue le volume moyen des porosités. En outre, plus le matériau est fluide et plus il présente de porosités en son sein.

Deux groupes d'échantillons ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de la porosité sur le comportement mécanique et physico-chimique des matériaux : l'un à partir des matériaux simplement extrudés des seringues et l'autre au sein duquel nous avons réalisé une adjonction artificielle de porosités. La contrainte de polymérisation a été déterminée à l'aide d'une machine de traction, l'absorption/solubilité a été mesurée en respectant le cadre ISO 4049, le comportement mécanique vrai a été évalué en traction à l'aide du système VidéoTractionTM, les comportements apparents en compression et flexion ont été étudiés respectivement à l'aide d'une machine de compression et d'une machine de flexion 3 points. Les différents constituants organiques et minéraux apparaissent comme des éléments déterminants dans le comportement physico-chimique et mécanique des matériaux. La porosité initiale est également un facteur prépondérant dans l'explication dudit comportement. Son influence n'est cependant pas proportionnelle à son taux puisque l'ajout de porosités artificielles n'influence pas significativement les résultats.

MOTS-CLEFS :

Résine composite dentaire, tomographie 3D, porosités, manipulation clinique, comportement mécanique, comportement physico-chimique.

**The porosity of resin composites used in dentistry:
study of its origin and evaluation of its influence on various properties**

ABSTRACT:

For the past 60 years, dental resin composites have been constantly evolving, becoming increasingly functional and aesthetic materials. However, obtaining the ideal dental restorative material, with optimum mechanical and physicochemical properties, is still a significant challenge today. The nature and proportion of the monomers, the type, size and content of fillers, the quality of the bonds between the fillers and the matrix and the presence of porosities inside materials all emerge as aspects that can influence these properties.

To improve our understanding of the impact of these various factors, a number of studies have been undertaken using three commercially-available resin composites with different viscosities: one high-viscosity resin (Filtek P60 – 3M ESPE), one moderate-viscosity resin (Grandio – Voco) and one low-viscosity resin (Filtek Supreme XTE – 3M ESPE).

The influence of clinical handling of materials on the rate and volume of porosities has been evaluated by 3D X-ray computed tomography. Handling increases the porosity percentage and reduces the average porosity volume. Furthermore, the more flowable the material is, the more porosities it has within it.

Two groups of samples were prepared in order to evaluate the influence of porosity on the mechanical and physicochemical behavior of materials: one group of samples consisted of materials simply extruded from syringes, while additional porosities were added artificially in the other samples. The polymerization stress was determined using a tensile testing machine, the absorption/solubility was measured in accordance with ISO 4049, the true tensile mechanical behavior was assessed using the VidéoTractionTM system, and the apparent compressive and flexural behaviors were studied using a compression test machine and a 3-point flexural test machine, respectively. The various organic and mineral components appear to be key elements in the physicochemical and mechanical behavior of materials. The initial porosity is also a predominant factor in terms of explaining this behavior. However, its influence is not proportional to its rate, since the addition of artificial porosities does not significantly affect the results.

KEY WORDS:

Dental resin composite, 3D tomography, porosities, clinical handling, mechanical behavior, physicochemical behavior.