

ETUDE THEORIQUE DU PHENOMENE DE  
PRISE CHEZ LES EUGENATES MODIFIES.

F. DURET, JP DUPREZ, Ph BONIN.

Nous proposons plusieurs hypothèses expliquant comment il est possible de modifier simplement mais profondément les caractéristiques d'un ciment à l'eugénol et oxyde de zinc. Pour cela, nous montrons chimiquement le rôle de l'acétate de zinc, de l'acide éthoxy-benzoïque et de l'oxyde d' Alumine dans le phénomène de prise du ciment. Des photos au microscope électronique à balayage semblent confirmer ces travaux et les qualités que nous espérons trouver au travers de ces adjonctions.

MOTS-CLES : Théories de prise - Eugénate - Acétate de zinc -  
Acide Ethoxy-Benzoïque - Oxyde d' Alumine -

F. DURET - Assistant en Biologie et Matières Fondamentales.

JP. DUPREZ - Assistant en Dentisterie Opératrice.

Ph. BONIN - Professeur en Dentisterie Opératrice.

~~JL. COUDERT - Assistant en Chirurgie et Thérapeutique.~~

UER Sciences Odontologique de Lyon, 6-8 Place Desperet 69007 LYON.

## I - INTRODUCTION.

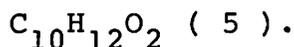
Il y a fort longtemps que l'eugénate est utilisé en dentisterie, sous forme de sel de zinc, puisqu'en 1875 D.D. SMITH l'employait comme obturation. Dès 1894, on trouve, dans la littérature, les premières études scientifiques sur ce ciment et en particulier aux U.S.A. sous le nom de " PULPOL " ( 1 ) ( 10 ). A partir du vingtième siècle, une multitude d'articles scientifiques décrivent son action thérapeutique sur les tissus dentaires. On se rappelle en particulier ceux de FOSTER E. ( 2 ) en 1929, de GROSSMANN ( 3 ) en 1939 puis de MOLMER et SKINNER ( 4 ) en 1942. Il faut attendre les travaux de BRAUER et CAPILAND en 1955, et surtout les remarquables déductions de VIEILLEFOSSE en 1958 puis 1968 (5-6) pour connaître le mécanisme précis de prise moléculaire du sel de zinc.

Si ce ciment a traversé un siècle de thérapeutique moderne sans avoir été détrôné, il le doit à ses nombreuses qualités intrinsèques mais aussi aux modifications qui lui furent apportées par des auteurs comme WARREN et PETCH en 1946 ( 7-8 ), BRAUER en 1968 ( 9 ). Devant le nombre de transformations que nous pouvons apporter à un eugénate, il nous a paru intéressant de faire une étude de leurs interventions dans le mécanisme de prise en utilisant puis en modifiant les travaux de VIEILLEFOSSE ( 5 ) il y a près de vingt ans.

## II - MATERIEL ET METHODE

L'eugénol utilisé est un eugénol employé couramment en art dentaire et répondant aux critères de l'ordonnance du 23 Septembre 1967 ( USP XVIII ème édition p 260. ) :

- Il est miscible à l'alcool, au chloroforme et à l'éther.
- Un volume se dissout dans 2 volumes d'alcool à 70°.
- Sa densité est comprise entre 1,064 et 1,070.
- 95 % se distille entre 250° et 255° C.
- A 20° son indice de réfraction est de 1,54.
- Il s'agit d'un 4 Allyl 2 méthoxyphénol de formule globale:



L'oxyde de zinc utilisé est un produit MERCK de pH 81,37 répondant aux critères USP XIX, Bp 1973 et Ph Franç IX, sa formule globale est  $ZnO$ . D'après VIEILLEFOSSE ( 6 ), il renferme 99,7% de zinc, sa solubilité à l'eau est de 0,02 , les particules sont sphéroïdes ( diamètres de 0,27  $\mu$  ), sa densité apparente serait de 0,259. L' EBA ou acide 0.Ethoxy-Benzoïque nous est fourni par les laboratoires SPAD et répond aux normes USP ( 9 ). Il s'agit d'un produit de base chimiquement pur.

L'oxyde d'Aluminium ou  $Al_2O_3$  nous est fourni par les laboratoires MERCK (  $Al_2O_3$  ). Son PM est de 101,96.

Il renferme :  
- 0,05 % de sulfate  
- 0,03 % de fer  
- 0,015 % de chlorure.

La spatulation est faite manuellement ou mécaniquement. Elle a lieu à 20°. La plaque de verre ou la cupule de trituration est pesée avant et après malaxage.

Microscopie à balayage.

L'expérimentation est faite in-vivo chez le rat blanc. On effectue en M1 une cavité triturante. Un eugénate protégé en surface par un amalgame d'Argent y est inséré. L'animal est sacrifié trois semaines après par décapitation. L'Hémi maxillaire intéressant est prélevé et fixé dans du Glutaroldehyde, liquide Topa Calcodylate. La dent traitée est ensuite séparée et incluse dans une résine d'inclusion type Epon.

Des coupes semi fines sont réalisées avec un ultra microtome Reicher. L'échantillon est doré puis examiné au microscope à balayage électronique au Centre de Microscopie Electronique appliqué à la Biologie ( UER Claude Bernard à Lyon. )

### III - ELEMENTS EN PRESENCE ET LEURS ROLES.

#### 3-1 - Eugénol.

L' eugénol, chimiquement possède quatre grandes propriétés.

1) Il s'agit d'un hydrocarbure aromatique donc un corps de grande stabilité moléculaire. La présence de 6 électrons II permet un effet de résonnance et une fonction électrophyle relative.

2) Il s'agit d'un phénol donc d'un corps aux propriétés acides pouvant donner des phénolates avec une liaison éther

O-R portant deux doublets électroniques libres lui donnant alors un caractère nucléophile.

3) La position en ortho sur le noyau aromatique du groupe méthoxy O-CH<sub>3</sub> donne à ce corps les propriétés des liaisons éther, c'est à dire une caractère nucléophile dû à la grande liberté des doublets libres électroniques sur l'oxygène.

4) Enfin la présence en para sur le noyau aromatique d'un radical insaturé en C<sub>3</sub> donne à ce corps les propriétés des alcènes, c'est à dire une grande facilité aux polymérisations avec d'autres corps.

L'eugénol apparaît donc comme un corps acide électrophyle mais portant aussi un caractère nucléophile en ortho par le groupement méthoxy et alcénique par son radical C<sub>3</sub> insaturé.

La grande réactivité, sous forme de chélation vient: d'une part, de la liberté du H<sup>+</sup> obtenu par résonnance et rendant le proton stable. Un eugénol, ancien, voit son pH augmenté sans que pour cela ses caractéristiques chimiques soient altérées. ( C'est de R-O<sup>-</sup> qui est chélaté ). D'autre part, du groupement méthoxy portant sur son oxygène des électrons libres ayant une grande affinité pour les chélations. En effet, le groupement CH<sub>3</sub> ( méthyl ) est à effet inducteur I<sub>+</sub> comme d'ailleurs le noyau benzénique. L'oxygène, nettement inductif I<sup>-</sup>, par cette double conjugaison, réagit facilement. Ces observations structurales permettent de comprendre pourquoi de nombreux composés phénoliques sont incapables de faire prise avec l'oxyde de zinc. Pour que la chélation ait lieu, il faut que l'effet inductif soit réel, en un point précis de la structure moléculaire. ( VIEILLEFOSSE 5-6 ) ( Fig. 1 ).

#### 3-2 EBA ou acide Ethoxy Benzoïque.

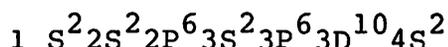
Il s'agit également d'un hydrocarbure aromatique, plus en résonnance encore que l'eugénol.

1) Sa fonction acide est portée en  $C_1$  et elle est particulièrement active rendant possible une polymérisation cationique en milieu acide.

2) Son groupement  $C_2H_4OH$  en ortho ne semble pas réactionnel dans les milieux envisagés. ( Fig. 4 ).

### 3-3 Oxyde de zinc. (Le zinc ).

Il s'agit d'un métal bivalent, de nombre atomique 30 possédant 2 électrons en  $4s^2$ , c'est à dire, 2 nombres spine en 4 e période II B.



Ces deux électrons expliquent, à la fois, la disponibilité électronique réactionnelle du corps chimique et son besoin de stabiliser sa sous couche périphérique. (Fig.2 ).

Toute substitution du zinc est possible, à condition que le métal réponde aux mêmes critères. Comme le montre le tableau de classification périodique des éléments, le Be Mg Zn et Sr sont très proches de cette hypothèse de travail. Aussi comme VIEILLEFOSSE, nous pensons que l'absence de réactivité du Be vient du diamètre général de la molécule.

### 3-4 Oxyde d'Aluminium.

L'oxyde d'Alumine, comme les silico-alumines sont de puissants catalyseurs, en particulier dans le cracking catalytique dans l'industrie du pétrole.

L'Alumine étant un puissant réducteur des oxydes métalliques et oxydant du carbone, la présence de ses 3 électrons périphériques ( couche III B ) donnent à la molécule  $Al_2O_3$  une fonction I+ puissante et un grand rôle d'attracteur d'électrons dans notre milieu. Certes, la polymérisation ammoniacale proposée n'est qu'une hypothèse de travail, et la force des organo-alcalin n'est pas réellement à comparer. Il n'en reste pas moins vrai que l'on peut supposer dans l'absolu la formation d'un carbanion sous l'instance de l'oxyde d'Alumine. ( Fig. 5 ).

### 3-5 Acétate de zinc ( $Zn ( CH_3COO )_2$ )

L'acétate de zinc, sel d'acide acétique, se comporte en solution comme tout sel; il se compose d'un atome de zinc et d'une fonction acétique qui se libère en milieu aqueux pour donner du zinc et de l'acide acétique.

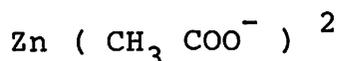
Plus le groupement porté par le zinc est important et plus la libération est rapide. Le zinc dans ce cas est très vite disponible. ( Fig.2 ).

#### IV. THEORIE DES PRISES

##### 4-1 Théorie de prise des ciments oxyde de zinc-eugénol.

Il s'agit d'une réaction de chélation classique. Un ion métallique, donc un substituant, crée une polarisation de type  $I^+$  réagissant avec tout donneur d'électrons. Les électrons de la liaison Zn sur la fonction acide ont un effet d'attraction pour l'oxygène que cherchera à saturer sa couche spire 2 P4 pour passer en P6. Cet effet est augmenté par l'effet inductif  $I^+$  de notre métal. ( Fig 3 ). Ce déséquilibre pousse les électrons libres  $S^2$  à se rapprocher du zinc d'où l'effet de " pince de crabe " ou de chélation. L'agent chélatant, ici l'eugénol, donne un chélate ou eugénate. Une sorte de cycle se forme. Ce cycle a déjà été décrit par VIEILLEFOSSE sous le nom de structure B ( 5 ), la structure de type A donnant des composés plus mous du fait de l'absence de réticulation. ( Fig.3 ).

##### 4-2 Prise de l'eugénate aux adjonctions d'Acétate de zinc:



Le facteur limitant la vitesse de réaction est la transformation du  $ZnO$  en  $Zn(OH)_2$ . L'adjonction d'acétate de zinc a quatre effets permettant de réduire cette inertie réactionnelle.

a ) Le  $Zn ( CH_3COO^- )^2$  libère le Zn très rapidement car ce corps a un effet  $I^-$  beaucoup plus fort que l'oxyde de zinc. En présence d'eau, il y a libération spontanée de zinc et production d'acide acétique  $CH_3COOH$ .

b ) Cet acide acétique à pH 5,5 prend immédiatement le  $H^+$  de l'eau, libérant le  $OH^-$  qui s'attaque au  $H^+$  d'un acide plus faible, celui de l'eugénol, ici.

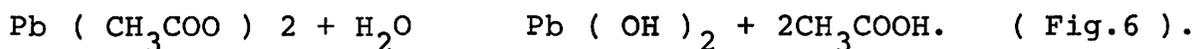
c ) L'eau formée hydroxyle l'oxyde de zinc pour donner du  $Zn(OH)_2$  très labile et facilement oxydable en  $Zn^{2+} ( OH^- )$ .

.../...

d ) L'acide acétique ainsi libre sous forme  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  reforme de l'acétate de zinc. Il s'agit donc d'une réaction en cascade. Les limites chimiques de ce mélange sont connues.

Par cette explication, elles sont plausibles:

- l'acide reste
- sa présence limite l'expansion secondaire de l'eugénate, donc son pourcentage doit être judicieusement choisi. Le choix de l'acide doit être rigoureux comme l'a fait remarquer VIEILLEFOSSE ( 6 ). Les acides forts agissent plus que les acides faibles, mais ceux-ci forment non pas des chélates mais des sels. Ceci est dû à ce qu'ils n'ont pas de structure électronique périphérique se prêtant à la chélation. Le seul intérêt de l'adjonction du plomb, par exemple, est qu'il forme de l'acide acétique.



#### 4-3 Prise de l'eugénate avec adjonction d'acide éthoxy-benzoïque. ( EBA )

Le rôle de l'EBA serait double :

- d'une part, comme un acide classique, c'est à dire comme l'acide acétique, il attaquera l'eau pour former  $( \text{H}^+ + \text{OH}^- )$  qui se combinera avec l'oxyde de zinc plus réactif et restituera l' EBA intégralement.
- d'autre part, en se combinant avec l'oxyde de zinc, il pourra former du benzoate de zinc plus réactif que l'oxyde de zinc.

L' EBA aura pour nous un autre rôle extrêmement important : son adjonction en plus de diminuer le temps de prise de l'eugénate, augmente considérablement la dureté de celui-ci. Si l'on se réfère à l'interprétation de VIEILLEFOSSE ( 5 ), on se rend compte que la structure B peut être, soit linéaire, soit croisée. Dans le premier cas, deux phénols rentrent dans le phénomène de chélation, alors que dans le second cas, le plus plausible, quatre eugénols sont pris en structure macromoléculaire. Il est évident que même dans ce cas, le radical insaturé, en position para du noyau benzénique n'est pas utilisé pour former une macromolécule très étendue.

L'adjonction d' EBA permet en milieu acide une polymérisation cationique des deux alcènes placés en para chez l'eugénol. C'est le  $\text{H}^+$  libre de l' EBA qui est attiré par l'effet  $\text{I}^-$  de l'alcène au niveau du carbone insaturé, en position terminale. La condensation alcénique est alors possible.

D'une structure linéaire croisée nous pourrions obtenir une immense structure plane. La rigidité de l'ensemble serait acquise. ( Fig.7 ).

.../...

#### 4-4 - Adjonction d'oxyde d'Aluminium : $AL_2O_3$ .

Depuis les travaux de BRAUER et Mac LANGHLI, nous connaissons l'importance de l'oxyde d'Aluminium dans la dureté de l'eugénate. C'est un rôle passif que nous pouvons attribuer à ce corps sans la présence de l'EBA.

En présence d' EBA, le problème est très différent. L'oxyde d'Aluminium se comporte comme un puissant attracteur d'électrons. Cet état permet une polymérisation amionique entre la fonction acide, libre de son  $H^+$  ( utilisé par l'oxyde de zinc ) et le groupement alcénique situé en para dans l'eugénol.

Cette réaction permet :

- a ) aux plans déjà formés entre eux, grâce à l'EBA, de se réunir, construisant une véritable structure tridimensionnelle.
- b ) d'utiliser l'acide éthoxy benzoïque qui, n'étant plus libre éviterait tout reste d'acidité dans ces ciments. ( Fig.8 ).

#### V - LES OBSERVATIONS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

A un grossissement initial de 5000 fois, nous avons pu observer le comportement de notre matériaux d'obturation au niveau de la dent et de l'amalgame.

Les observations au microscope électronique à balayage confirment l'hypothèse que l'adjonction d' EBA et d'  $AL_2O_3$  permettent d'obtenir un eugénate dense et de structure macromoléculaire tridimensionnelle, les fonctions de l'EBA se situant au niveau des lacunes. (Inférieurs à 0,05 u ). La cohésion avec la dent est presque parfaite puisqu'avec un grossissement de 20 000 fois l'interface observé est inférieur à 1,5 u. ( Photos 1 et 2 ).

La jonction Eugénate-Amalgame d'Argent nous montre une absence totale d'interface ouvert. ( Photo 3 ).

Ce matériaux apparaît comme une puissante barrière antibactérienne dans sa trame même et dans ses bords avec la dent et l'amalgame d' Argent.

.../...

## VI - CONCLUSION.

Fig.9.

Les observations théoriques nous permettent aujourd'hui de mieux comprendre le rôle de chaque élément rentrant dans la constitution des eugénates modifiés.

- a ) Les acétates de zinc diminuent le temps de prise car ils sont plus labiles que les oxydes de zinc. Ils ont l'inconvénient de garder en leur sein une molécule d'acide acétique libre.
- b ) L'acide éthoxy benzoïque joue le même rôle que les acétates mais permet en plus l'obtention de macromolécules planes.
- c ) L'adjonction d'oxyde d'Alumine à l'ensemble permet d'obtenir par polymérisation ammoniacale des macromolécules tridimensionnelles n'ayant plus aucun acide libre en structure.
- d ) Le comportement de ce matériaux semble être remarquable dans la dent et au contact d'amalgame d'Argent.

- ( 1 ) WESSLER .I. Pulpol, un nouveau ciment actif.  
Deutsche Monat .F. Zahnheilk. 1894,12, 478-84
- ( 2 ) FORSTER E. ciment provisoire.L'oxyde de zinc et caractère physico-chimique de la prise.  
Stomatologie 1929,27, 217-221
- ( 3 ) GROSSMANN L.I. Etudes des obturations provisoires comme agents de scellement hermétique.  
J.Dent.Res 1939, 18-67
- ( 4 ) MOLINAR E.J and SKINNER E.W.  
J.Am. Dent.Assoc 1942,744-51
- ( 5 ) VIEILLEFOSSE R.- VAYSON - DE PRADENNE - ZUMBRUNN J.P  
Etude des combinaisons du type oxydes de zinc-eugénol, ciments, et phénates plastiques.  
Revue Française d' Odonto Stomatologie 1958,4
- ( 6 ) VIEILLEFOSSE R. - HANEGRAAFF Ch - CHASTAGNER N.  
Contribution à l'étude du mécanisme de la prise des ciments dentaires Eugénol-Oxyde de zinc.  
Revue Française d'Odonto Stomatologie 1968,4
- ( 7 ) WARREN H. and PETCH.  
Accélération of the setting of zinc oxide cements.  
Brit.Dent. 1946,2, vol 80 35-42
- ( 8 ) WARREN H. and PETCH  
Accélération of the setting of zinc oxide cements.  
Brit.Dent. 1946,1, vol 80 1-8
- ( 9 ) BRAUER GM. - LAUGHLIN R. and HUGET E.F.  
Aluminium oxide as a reinforcing agent for zinc oxide-eugénol O éthoxybenzic acid cements.  
J.Dent.Res 1968, 47, 4, 622-628.
- ( 10 ) MARMASSE A. Dentisterie Opératrice  
O.B Baillièrè et Fils Editeurs 1969 II.

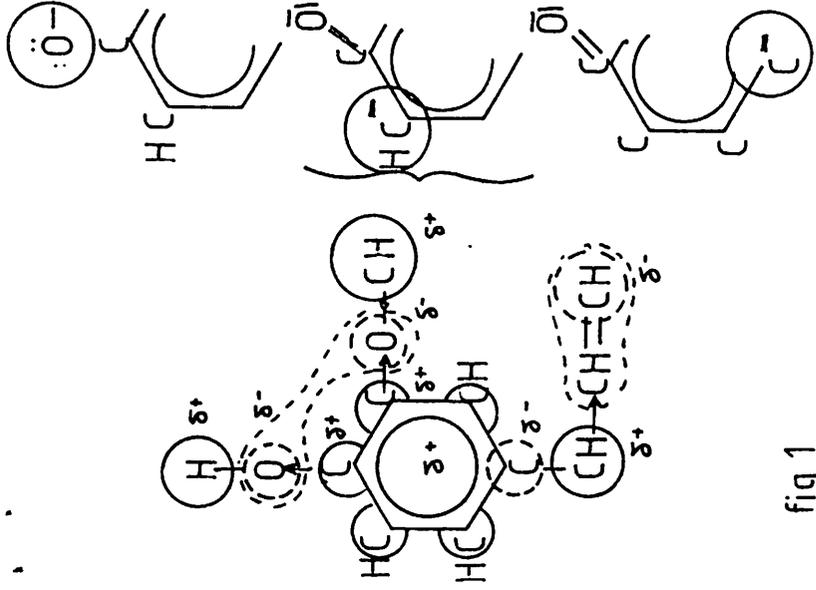


fig 1

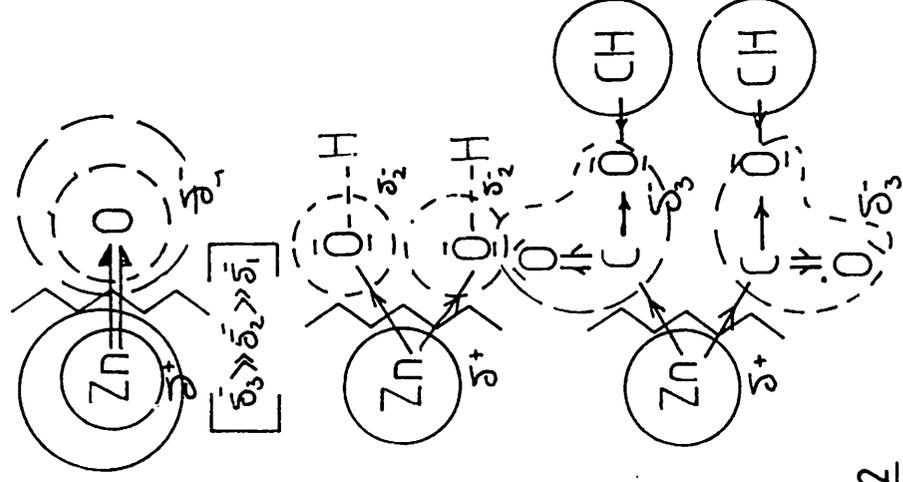


fig 2

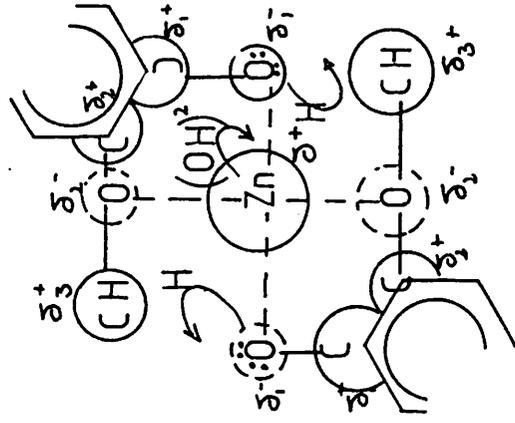
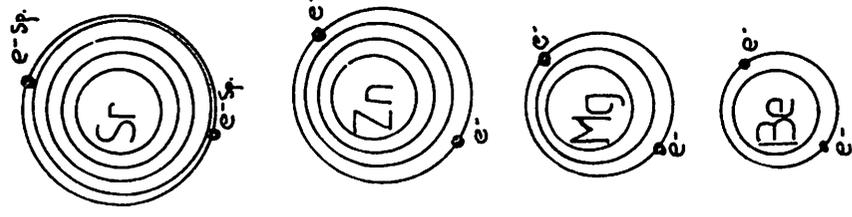


fig 3

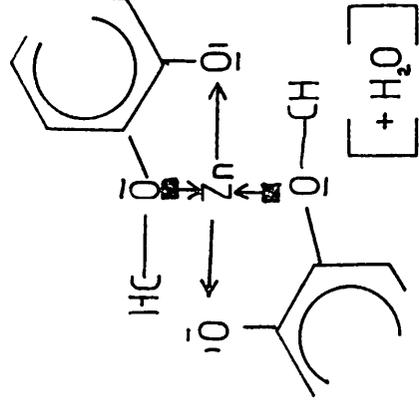


fig 4

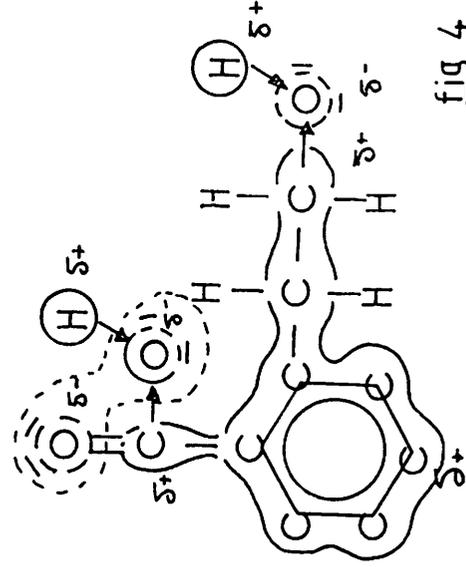


fig 5

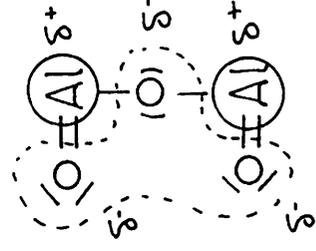


fig 6

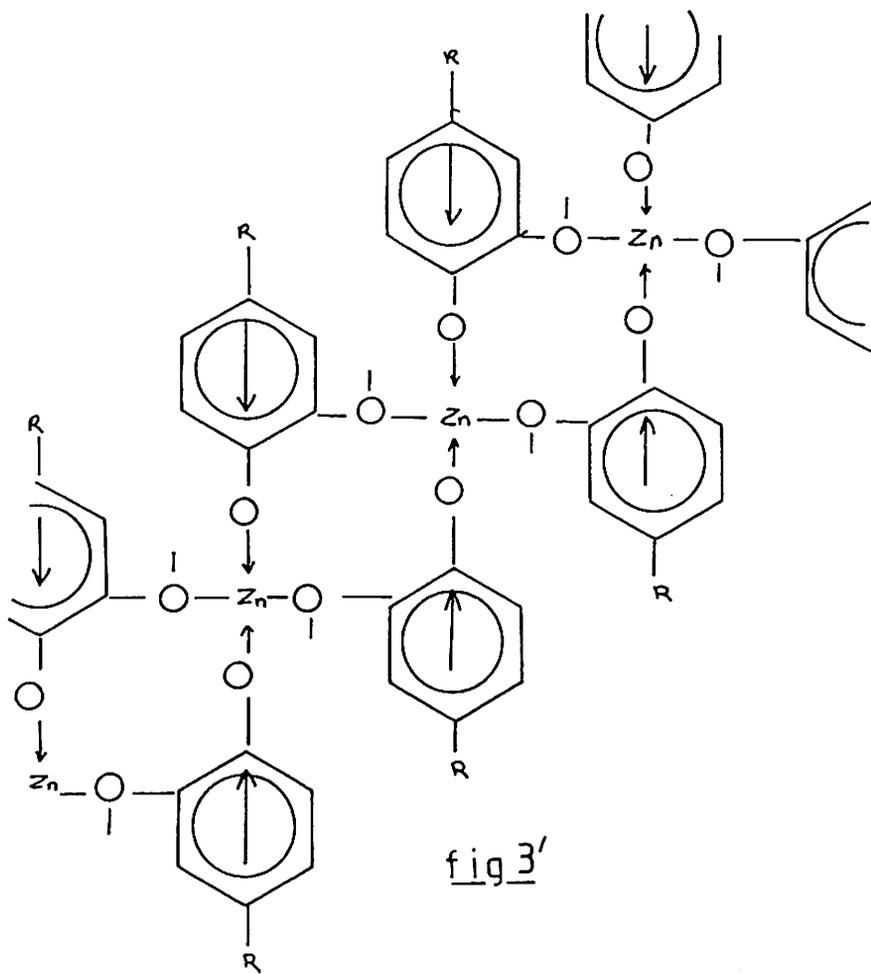


fig 3'

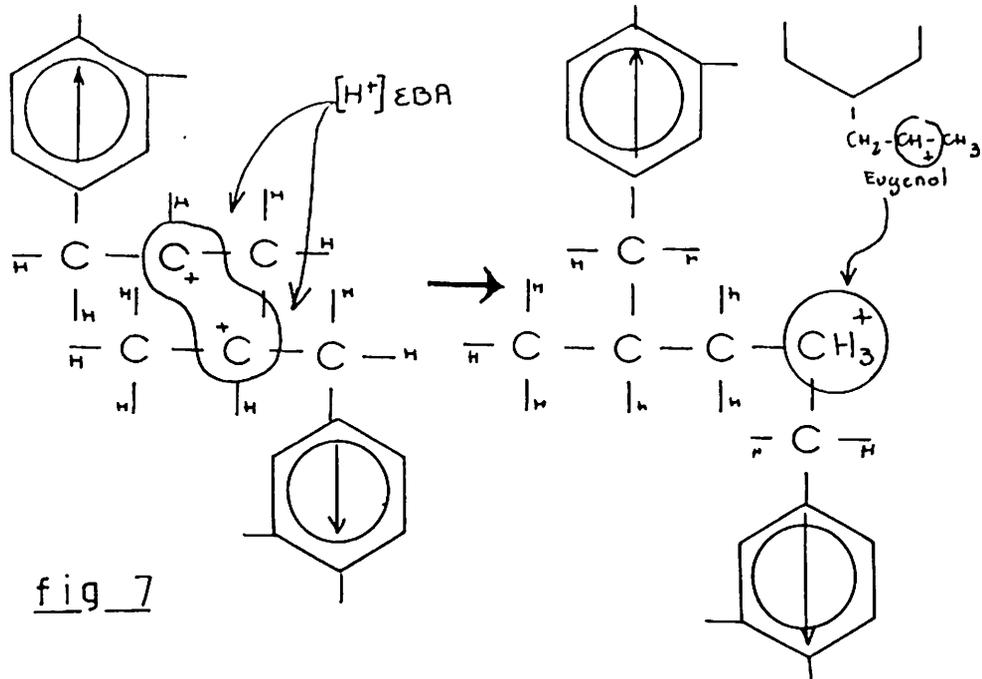


fig 7

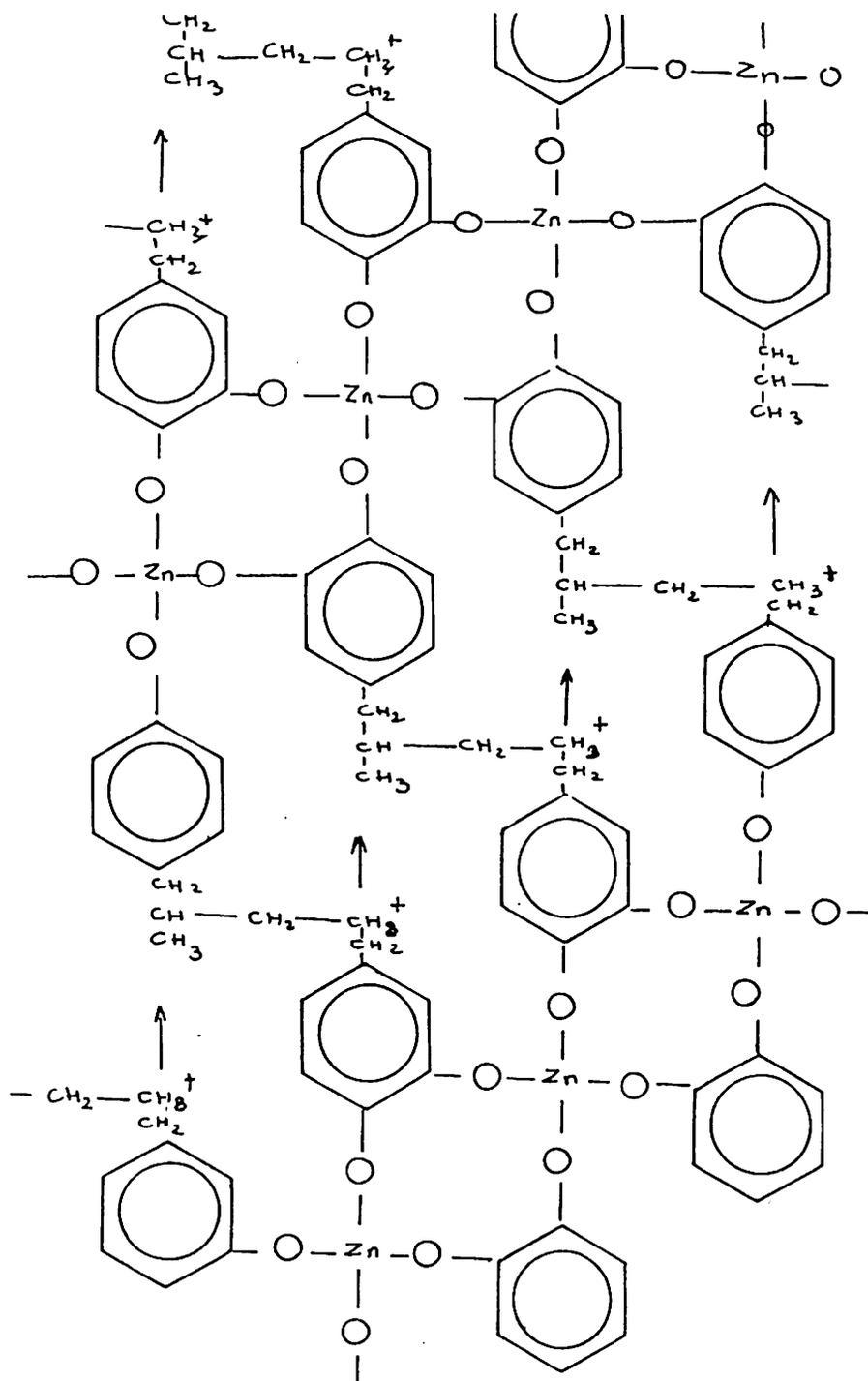


fig 7'

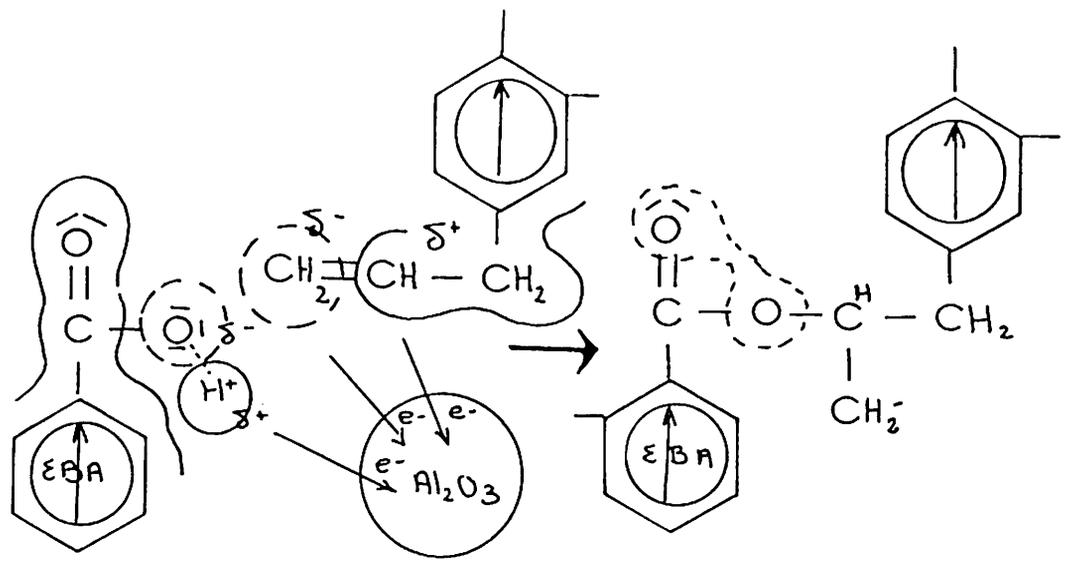


fig 8

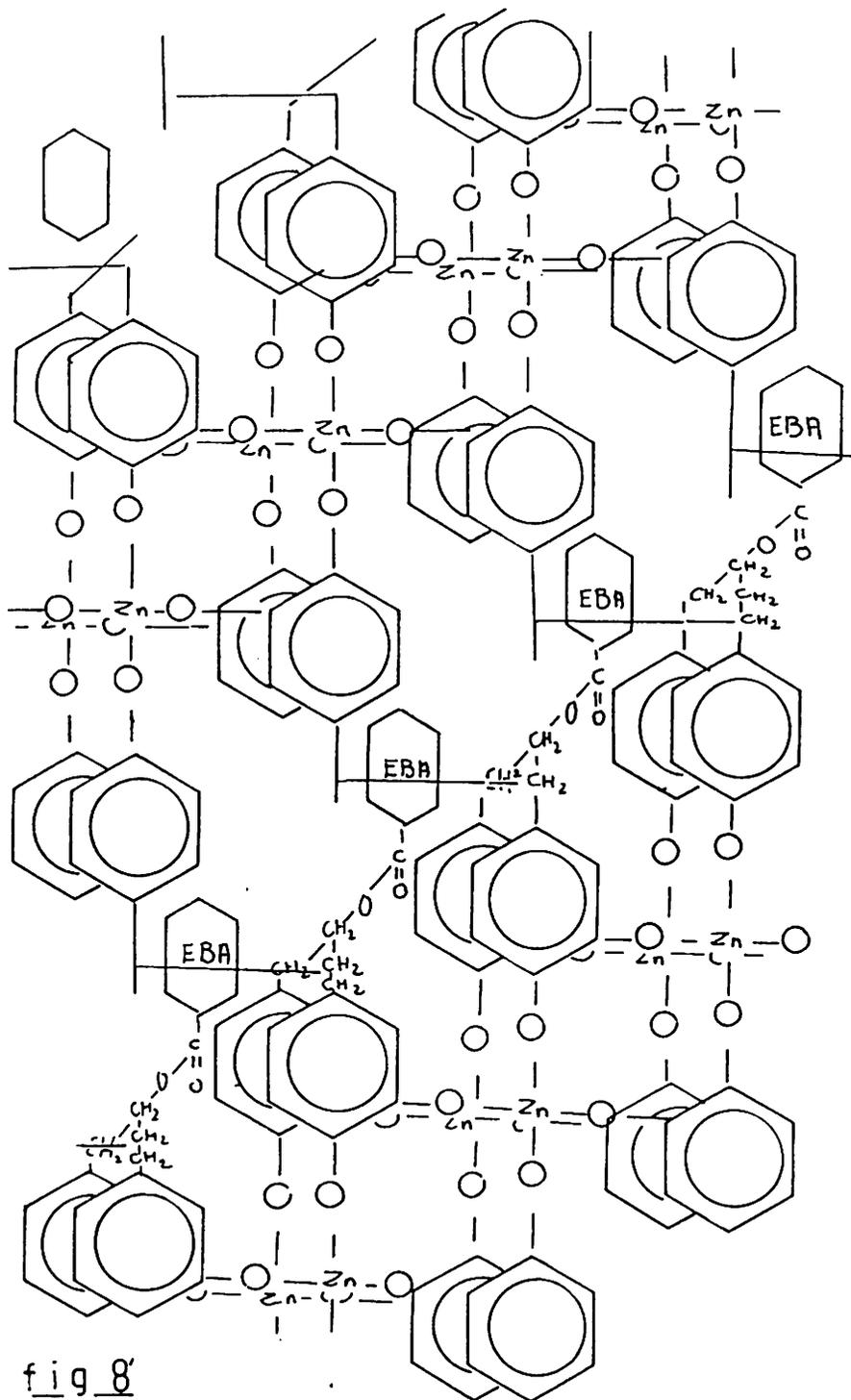


fig 8'



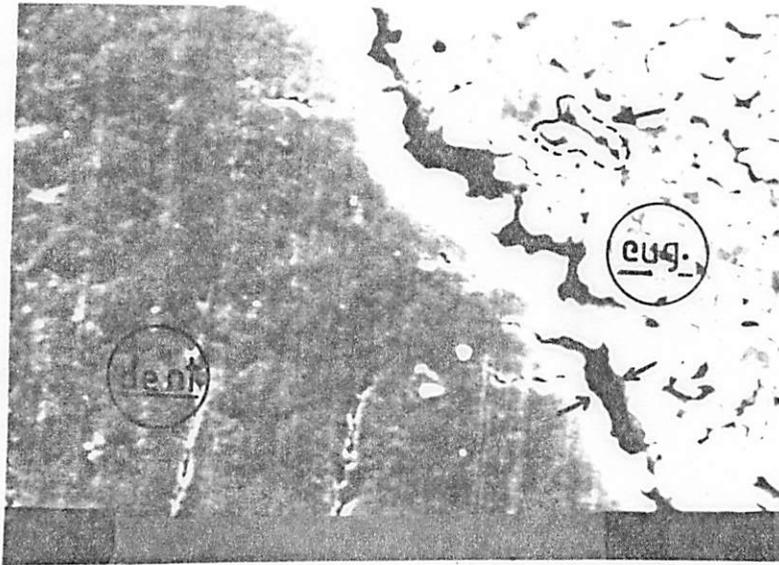


photo 1

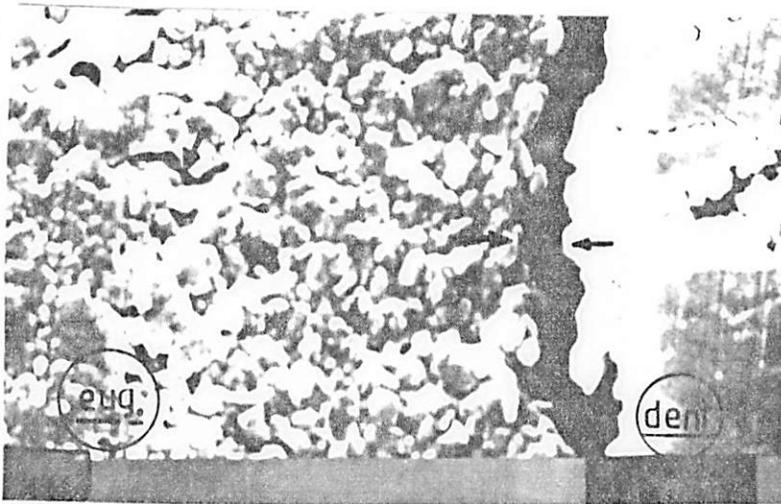


photo 2

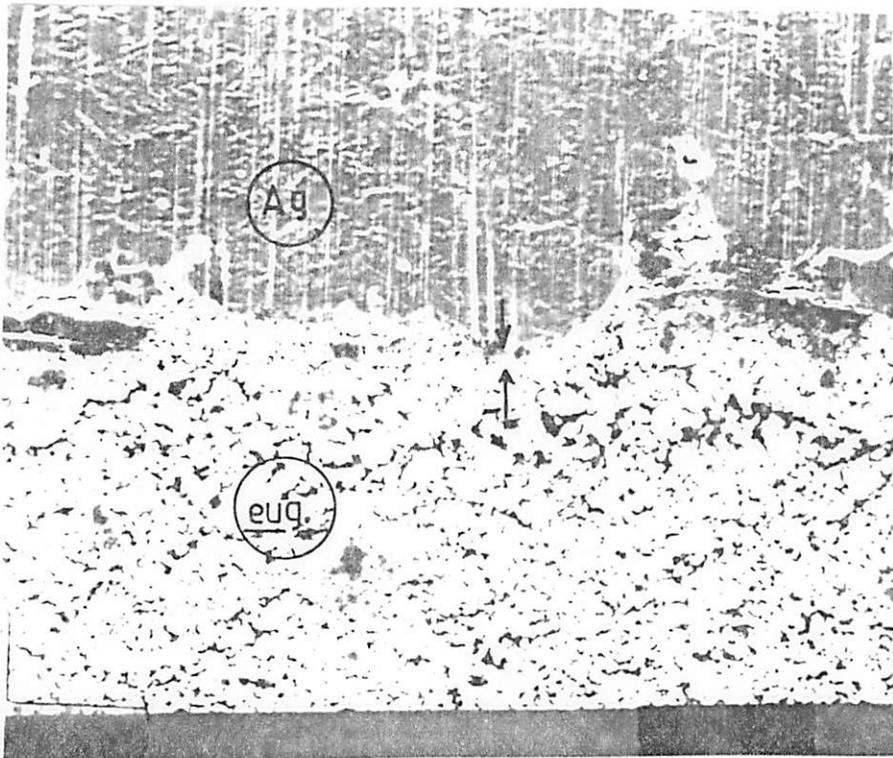


photo 3

Montpellier le 26 Septembre 1983

Professeur GOURGAS L. G.

Faculté Dentaire  
Montpellier  
Tél. 63.15.57

Je soussigné Jourgas Louis, Membre  
fondateur du Cercle National d'Odontologie  
Commerciale et à ce titre Coorganisateur des  
"Journées Annuelles", Certifie avoir assisté aux  
Communications suivantes :

- En 1979. . . . . Modification d'un Symbote : Etude du PH
- 1980 Mise en évidence par microscopie électronique  
de l'interface dent-pâte de remplissage canalair
- 1980 Déjà soumise de ch. leur provoquée par la prise  
d'un agent de liaison ou d'un "Sectant"
- 1981 Biocompatibilité : Joints de carter - composites

Ces communications faites lors des "Journées" sont à la  
disposition des organisateurs publiés sous la forme d'une  
pl.quette. Les dernières publications éditées ont été  
remises dans 1 numéro spécial annuel de la Revue  
d'odontologie de Montpellier : "L'Essentiel".

Pour celles qui font l'objet du litige, les textes déposés  
entre les mains d'un membre du Bureau National  
n'ont pu être édités pour des raisons techniques et  
financières.

Photocopie certifiée conforme  
à l'original

Le Grand Lamps, le 30 Novembre 1983

Pour le Maire

Le Secrétaire



Je détiens personnellement les mémoires ainsi que toutes  
les communications faites en 1980 à Marseille  
les dix dernières Journées. En particulier :

1) Interface dent-pièce de remplissage (avec Paris)

J.P. Dupuy assistant en odontologie Conservatrice

J. Dumas assistant à la Faculté de Science de Lyon

P. Bonni Professeur en odontologie Conservatrice

T. Oudet assistant en odontologie (Matières fondamentales)

2) Déclassement de chaleur provoqué par la prise d'un  
objet de liaison ou d'un "Sea Link"

P. Bonni Professeur en odontologie Conservatrice

J. Dumas maître assistant à la Faculté de Science de Lyon

J.P. Dupuy assistant en odontologie Conservatrice

J. Guimbert Professeur à l'École des Travaux publics  
de Paris.

S.