

UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER

FACULTE DE CHIRURGIE DENTAIRE

ANNEE 2021

2021 TOU3 3057

THESE

POUR LE DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE

Présentée et soutenue publiquement

par

Rémy Touratier

Le 12 octobre 2021

**Intérêt du vide dans les procédés de stéréo lithographie en
odontologie**

Directeurs de thèse : Dr DELRIEU & Dr NASR

JURY

Président : Professeur VAYSSE

1er assesseur : Docteur NASR

2ème assesseur : Docteur CANCEILL

3ème assesseur : Docteur DELRIEU

Invité : Docteur RAYNALDY



Faculté de Chirurgie Dentaire

➔ DIRECTION

DOYEN

M. Philippe POMAR

ASSESEUR DU DOYEN

Mme Sabine JONJOT
Mme Sara DALICIEUX-LAURENCIN

DIRECTRICE ADMINISTRATIVE

Mme Muriel VERDAGUER

PRÉSIDENTE DU COMITÉ SCIENTIFIQUE

Mme Cathy NABET

➔ HONORARIAT

DOYENS HONORAIRES

M. Jean LAGARRIGUE +
M. Jean-Philippe LODTER +
M. Gérard PALOUDIER
M. Michel SIXOU
M. Henri SOULET

CHARGÉS DE MISSION

M. Karim NASR (*Innovation Pédagogique*)
M. Olivier HAMEL (*Maillage Territorial*)
M. Franck DIEMER (*Formation Continue*)
M. Philippe KEMOUN (*Stratégie Immobilière*)
M. Paul MONSARRAT (*Intelligence Artificielle*)

➔ PERSONNEL ENSEIGNANT

Section CNU 56 : Développement, Croissance et Prévention

56.01 ODONTOLOGIE PEDIATRIQUE et ORTHOPEDIE DENTO-FACIALE (Mme Isabelle BAILLEUL-FORESTIER)

ODONTOLOGIE PEDIATRIQUE

Professeurs d'Université : Mme Isabelle BAILLEUL-FORESTIER, M. Frédéric VAYSSE
Maîtres de Conférences : Mme Emmanuelle NOIRRIET-ESCLASSAN, Mme Marie- Cécile VALERA, M. Mathieu MARTY
Assistants : Mme Marion GUY-VERGER, Mme Alice BROUTIN (*associée*)
Adjoints d'Enseignement : M. Sébastien DOMINE, M. Robin BENETAH, M. Mathieu TESTE,

ORTHOPEDIE DENTO-FACIALE

Maîtres de Conférences : M. Pascal BARON, Mme Christiane LODTER, M. Maxime ROTENBERG
Assistants : Mme Isabelle ARAGON, Mme Anaïs DIVOL,

56.02 PRÉVENTION, ÉPIDÉMIOLOGIE, ÉCONOMIE DE LA SANTÉ, ODONTOLOGIE LÉGALE (Mme NABET Catherine)

Professeurs d'Université : M. Michel SIXOU, Mme Catherine NABET, M. Olivier HAMEL, M. Jean-Noël VERGNES
Assistant : M. Julien ROSENZWEIG
Adjoints d'Enseignement : M. Alain DURAND, Mlle. Sacha BARON, M. Romain LAGARD, Mme Géromine FOURNIER
M. Fabien BERLIOZ, M. Jean-Philippe GATIGNOL, Mme Carole KANJ

Section CNU 57 : Chirurgie Orale, Parodontologie, Biologie Orale

57.01 CHIRURGIE ORALE, PARODONTOLOGIE, BIOLOGIE ORALE (M. Philippe KEMOUN)

PARODONTOLOGIE

Maîtres de Conférences : Mme Sara DALICIEUX-LAURENCIN, Mme Alexia VINEL
Assistants : Mme. Charlotte THOMAS, M. Joffrey DURAN
Adjoints d'Enseignement : M. Loïc CALVO, M. Christophe LAFFORGUE, M. Antoine SANCIER, M. Ronan BARRE, Mme Myriam KADDECH, M. Matthieu RIMBERT,

CHIRURGIE ORALE

Professeur d'Université : Mme Sarah COUSTY
Maîtres de Conférences : M. Philippe CAMPAN, M. Bruno COURTOIS
Assistants : Mme Léonore COSTA-MENDES, M. Clément CAMBRONNE
Adjoints d'Enseignement : M. Gabriel FAUXPOINT, M. Arnaud L'HOMME, Mme Marie-Pierre LABADIE, M. Luc RAYNALDY,
M. Jérôme SALEFRANQUE,

BIOLOGIE ORALE

Professeur d'Université : M. Philippe KEMOUN
Maîtres de Conférences : M. Pierre-Pascal POULET, M. Vincent BLASCO-BAQUE
Assistants : Mme Inessa TIMOFEEVA, M. Matthieu MINTY, Mme Chiara CECCHIN-ALBERTONI
Adjoints d'Enseignement : M. Mathieu FRANC, M. Hugo BARRAGUE, M. Maxime LUIS

Section CNU 58 : Réhabilitation Orale

58.01 DENTISTERIE RESTAURATRICE, ENDODONTIE, PROTHESES, FONCTIONS-DYSFONCTIONS, IMAGERIE, BIOMATERIAUX (M. Franck DIEMER)

DENTISTERIE RESTAURATRICE, ENDODONTIE

Professeur d'Université : M. Franck DIEMER
Maîtres de Conférences : M. Philippe GUIGNES, Mme Marie GÜRCEL-GEORGELIN, Mme Delphine MARET-COMTESSE
Assistants : M. Jérôme FISSE, M. Sylvain GALLAC, Mme Sophie BARRERE, Mme Manon SAUCOURT
M. Ludovic PELLETIER, M. Nicolas ALAUX
Adjoints d'Enseignement : M. Eric BALGUERIE, M. Jean-Philippe MALLET, M. Rami HAMDAN, M. Romain DUCASSE

PROTHÈSES

Professeurs d'Université : M. Philippe POMAR
Maîtres de Conférences : M. Jean CHAMPION, M. Rémi ESCLASSAN, M. Florent DESTRUHAUT, M. Antoine GALIBOURG,
M. Antonin HENNEQUIN, M. Bertrand CHAMPION, Mme Caroline DE BATAILLE, Mme Margaux
BROUTIN, Mme Coralie BATAILLE
Assistants : M. Christophe GHRENASSIA, Mme Marie-Hélène LACOSTE-FERRE, M. Olivier LE GAC, M. Louis
Philippe GAYRARD, M. Jean-Claude COMBADAZOU, M. Bertrand ARCAUTE,
M. Eric SOLYOM, M. Michel KNAFO, M. Alexandre HEGO DEVEZA, M. Victor EMONET-DENAND
M. Thierry DENIS

FONCTIONS-DYSFONCTIONS, IMAGERIE, BIOMATERIAUX

Maîtres de Conférences : Mme Sabine JONJOT, M. Karim NASR, M. Paul MONSARRAT, M. Thibaut CANCEILL
Assistants : M. Julien DELRIEU, M. Paul PAGES
Adjoints d'Enseignement : Mme Sywle MAGNE, M. Thierry VERGÉ, Mme Josiane BOUSQUET, M. Damien OSTROWSKI

Mise à jour pour le 01 septembre 2021

REMERCIEMENTS

A mes directeurs de thèse le Dr Delrieu et Nasr qui m'ont accompagnés dans ce protocole de recherche pour le moins complexe à mettre en place. Et au Dr Canceill sans qui ce projet n'aurait pas été possible.

Aux enseignants de la faculté et praticiens hospitaliers qui m'ont transmis la passion du métier qui me pousse chaque jour à en apprendre plus pour prodiguer à mes patients les meilleurs soins.

Et notamment au Dr Raynaldy qui m'a transmis sa vision et ses connaissances en réhabilitation prothétique.

Ainsi que le Dr Rimbert qui m'a accueilli dans son cabinet et qui m'a transmis sa passion pour la chirurgie esthétique parodontale.

A mes parents et à ma sœur sans qui je ne serais jamais arrivé ici aujourd'hui. Merci de m'avoir soutenu tout au long de ces années d'études, d'exams, de hauts, de bas et d'avoir fait de moi l'homme que je suis.

A mes amis de longue date avec qui j'ai traversé pour certain la première année commune des études de santé : Ameline, Ayman, Cécile, Elise, Héloïse, Laura, Pierrick, Sarah, Simon, Thibault.

A mes amis rencontrés à la faculté de chirurgie dentaire avec lesquels j'ai passé de si beaux moments : Benjamin, Cassandre, Emma, Justine, Lori, Ludivine, Mathilde, Maxence, Pauline et tous les autres

Au docteur Bonal et tout son cabinet qui ont su me soutenir et m'ont permis d'effectuer mon premier remplacement dans une ambiance chaleureuse.

A toutes les personnes qui m'ont permis d'en arriver là.

A notre président du jury,

Monsieur le Professeur VAYSSE Frédéric

- Professeur des Universités, Praticien hospitalier d'Odontologie,
- Chef adjoint du pôle CVR,
- Lauréat de l'Université Paul Sabatier.

Nous sommes très honorés que vous ayez accepté de présider notre jury de thèse.

Nous vous remercions pour la qualité et l'implication, que ce soit dans l'enseignement ou dans la pratique clinique, tout au long de nos études.

Nous sommes honorés d'avoir été votre élève et d'avoir pu pratiquer à vos côtés.

Veillez trouver ici le témoignage de notre gratitude et de notre reconnaissance la plus sincère.

A nos directeurs de thèse,

Monsieur le Docteur NASR Karim

- Maître de Conférences des Universités, Praticien Hospitalier d'Odontologie,
- Docteur en Chirurgie Dentaire,
- Lauréat de l'Université Paul Sabatier,
- Master 1 mention Biotechnologie –Biostatistiques,
- Master 2 Recherche en Science des Matériaux,
- Certificat d'Etudes Supérieures de technologie des matériaux employés en Art Dentaire,
- Certificat d'Etudes Supérieures de prothèse Dentaire (Option prothèse Scellée),
- Responsable du domaine d'enseignement Imagerie et Numérique,
- Responsable de l'Attestation d'Etudes Universitaires d'Imagerie maxillo-faciale (CBCT),
- Responsable du D.U de CFAO en Odontologie,
- Chargé de mission à la Faculté de Chirurgie Dentaire de Toulouse.

*Nous vous remercions d'avoir accepté la direction de ce travail.
Merci pour votre disponibilité malgré vos nombreux engagements.
Nous vous remercions de nous avoir transmis votre passion pour les biomatériaux et les
innovations technologiques.
Enfin nous vous remercions pour votre encadrement et vos conseils au cours de nos années
de clinique.*

A notre jury de thèse,

Monsieur le Dr CANCEILL Thibault

- Maître de Conférences Universitaire et Praticien Hospitalier d'Odontologie,
- Docteur en Chirurgie Dentaire,
- Docteur en sciences des matériaux
- Master 1 Santé Publique
- Master 2 de Physiopathologie
- CES Biomatériaux en Odontologie
- D.U.de conception Fabrication Assisté par ordinateur en Odontologie (CFAO)
- D.U. de Recherche Clinique en Odontologie
- Attestation de Formation aux gestes et Soins d'Urgence Niveau 2

Nous vous remercions pour la disponibilité et la patience dont vous avez fait preuve au cours de ce travail.

*Nous vous remercions pour vos conseils théoriques et pratiques tout au long de nos études.
Veuillez trouver ici et dans ce travail l'expression de toute notre estime et notre gratitude.*

A nos directeurs de thèse,

Monsieur le Docteur DELRIEU Julien

- Assistant Hospitalo-Universitaire
- Docteur en Chirurgie Dentaire
- C.E.S de Prothèse Fixée
- Master 1 de Santé Publique
- Master 2 Anthropobiologie intégrative

*C'est un honneur d'avoir été sous votre direction lors de la rédaction de cette thèse.
Veuillez recevoir mes profonds remerciements pour avoir accepté de diriger ce travail, pour votre
gentillesse, votre accessibilité, votre écoute.
Pour la pertinence de vos conseils, Veuillez trouver dans mon travail l'expression de ma gratitude et
mon profond respect.*

A notre invité,

Monsieur le Dr RAYNALDY Luc

- Adjoint d'Enseignement à la Faculté de Chirurgie Dentaire de Toulouse,
- Ex-Assistant hopitalo-universitaire d'Odontologie,
- Maîtrise de Sciences de la Vie et de la Santé, mention : Physiologie intégrée et physiopathologie
- CES B : Prothèse fixée
- M2 recherche biomécanique du mouvement humain
- Praticien hospitalier,

Nous vous remercions de toute l'aide que vous nous avez apporté au cours de ce protocole expérimental.

Nous vous remercions de votre soutien, de votre enseignement tout au long de nos années de clinicat.

Nos années hospitalières n'auraient pas été les mêmes sans vous et tout ce temps passé à apprendre à vos côtés.

Ces mots ne suffisent pas à vous témoigner notre sincère reconnaissance et notre plus profond respect

SOMMAIRE

Sommaire	12
Introduction.....	14
I. L'impression 3D	15
1. Impression par extrusion ou Fused Deposition Modeling (FDM)	16
2. impression par polyjet ou inkjet printing	17
3. Impression par fusion sur lit de poudre	18
1) lit de poudre résineuse (sls)	18
2) lit de poudre métallique (LBM)	18
4. Impression par stéréolithographie (SLA).....	19
1) SLA laser	20
2) SLA Digital Light Processing (DLP)	20
II. Le polyméthacrylate	21
1. Structure.....	21
2. polymérisation.....	22
1) Initiation	22
2) Propagation	23
3) Terminaison.....	24
3. Propriétés	24
4. Composition de la résine utilisée dans l'étude	24
III. Le vide	25
IV. Etude scientifique	27
1. Matériels & Méthode	27
1) Pré-étude.....	27
2) Etude principale.....	32
2. Résultats	37
1) Dureté.....	37
2) FTIR.....	38
3) Porosimétrie	39

3. Discussion	39
1) Dureté.....	39
2) FTIR	41
3) Porosimétrie	43
Conclusion	45
Table des illustrations.....	46
Annexes	47
Bibliographie.....	48

INTRODUCTION

L'entrée dans l'ère du numérique depuis les vingt dernières années a contribué, peu à peu, à modifier les pratiques des dentistes du monde entier. Si l'impression 3D au cabinet dentaire n'est pas encore une pratique courante, en raison de son caractère chronophage tant au niveau de la conception que de la réalisation, elle est néanmoins très utilisée par nos partenaires prothésistes. Modèles d'étude, projets esthétiques, guides chirurgicaux, duplicatas, prothèses fixées provisoires et même prothèses complètes entièrement imprimées, les possibilités apportées par cet outil ne font qu'augmenter.

Aussi les constructeurs ne cessent de concevoir de nouvelles imprimantes toujours plus performantes et de nouvelles résines adaptées à chaque usage.

Ainsi, lorsqu'il est question d'impression 3D nous pouvons nous interroger sur les points suivants : Ce procédé de réalisation fournit-il des prothèses et des gouttières dont la biocompatibilité et les propriétés mécaniques sont au moins équivalentes aux techniques conventionnelles ? Existe-t-il une ou plusieurs façons d'améliorer l'impression 3D pour gagner, par exemple, en dureté, biocompatibilité, etc?

Nous avons donc décidé d'explorer une piste, parmi tant d'autres, pour améliorer ces procédés. Et c'est le Vide qui a retenu notre attention.

En théorie ce dernier pourrait nous permettre d'éliminer les bulles d'air au sein de la résine et ainsi diminuer les pores présents dans les objets imprimés. Il pourrait également diminuer la quantité de dioxygène en contact avec la résine, responsable de la couche d'inhibition de polymérisation.

La question à laquelle nous chercherons à répondre lors de cet exposé est donc la suivante :

Peut-on grâce au vide améliorer le taux de conversion des résines, l'état de surface ou encore les propriétés mécaniques des objets imprimés ?

C'est en ce sens que nous avons élaboré et réalisé un protocole expérimental visant à analyser l'intérêt du vide dans les procédés d'impression 3D.

Notre travail sera divisé en deux parties : tout d'abord les bases théoriques nécessaires à la compréhension de notre expérimentation, de l'impression 3D à la chimie des résines méthacrylates. Puis nous développerons la phase expérimentale de notre travail, du protocole aux résultats obtenus.

I. L'IMPRESSION 3D

L'impression 3D ou fabrication additive est définie par la norme NF ISO/ASTM 52900 comme « le procédé consistant à assembler des matériaux pour fabriquer des pièces à partir de données, de modèle en 3D, en général couche après couche, à l'inverse des méthodes de fabrication soustractive et de fabrication mise en forme ».

Le concept d'impression 3D désignait à ses débuts une technologie de dépôt de matériau au moyen d'une buse contrôlée informatiquement. Les avancées technologiques en la matière ont permis d'améliorer ce procédé et d'en étendre les champs d'applications(1).

Quelle que soit la technique d'impression 3D, il est nécessaire de passer au préalable par une étape de conception. Pour cela, un logiciel de conception 3D (Blue sky plan, Dental System, Splint Studio, Cerec software...) est utilisé afin d'obtenir un objet dans un format tel que les fichiers .OBJ, .FBX, .STL etc.

Un fichier au format STL décrit la surface externe d'un objet par une série de triangles interconnectés. Chaque triangle est caractérisé par des coordonnées cartésiennes (x,y,z)(2).

En résumé un fichier STL est composé d'une succession de coordonnées qui définissent l'objet (3).

Il existe à l'heure actuelle de nombreuses technologies d'impression 3D dans le domaine médical.

Voici un tableau récapitulatif, non exhaustif des technologies 3D utilisées à des fins médicales(1).

	Technologie	Matière première	Épaisseur de couche	Qualité en sortie
PolyJet	Projection de gouttes par tête d'impression	Résine photosensible	Jusqu'à ~ 50 µm [2]	Surfaces lisses Bonne précision dimensionnelle
SLA	Polymérisation d'un bain de résine par laser UV	Résine photosensible Céramique	Jusqu'à ~ 16 µm [5]	Très haute précision dimensionnelle
DLP	Polymérisation d'un bain de résine par laser UV à l'aide de miroirs orientables	Résine photosensible Céramique	~ [25 à 50] µm [11]	Surfaces lisses Bonne précision dimensionnelle
FDM	Dépôt de filaments	Résine photosensible Céramique	~ [50 à 300] µm [13]	Surfaces rugueuses
SLS	Fusion sur lit de poudre par laser CO ₂	Polymère semi-cristallin	~ [60 à 100] µm [4]	Qualité supérieure à la technologie FDM
LBM	Fusion sur lit de poudre par laser	Métal	~ [20 à 100] µm [21]	Surfaces rugueuses Présence de pores
EBM	Fusion sur lit de poudre par faisceau d'électrons	Métal conducteur	~ [10 à 60] µm [23]	Qualité supérieure au procédé LBM

FIGURE 1: CARACTERISTIQUES GENERALES DES TECHNOLOGIES D'IMPRESSION 3D LES PLUS UTILISEES A DES FINS MEDICALES - GIANARDI D& AL

1. IMPRESSION PAR EXTRUSION OU FUSED DEPOSITION MODELING (FDM)

Initialement conçue par la société privée 3D System (1987)(4,5), cette technologie repose sur l'apposition de couches successives de matériaux thermoplastiques (résine). C'est ce dispositif qui a donné le nom à la technique de *fused deposition modeling*.

Depuis 2012 son brevet est tombé dans le domaine public, ce qui a permis d'accélérer le développement et l'amélioration de la technologie. Il est aujourd'hui possible d'utiliser des matériaux comme de la cire ou des résines photosensibles.

Le FDM nécessite 2 éléments majeurs : une buse, qui appose de la matière sur un plateau par couches successives, ce qui aboutit *in fine* à la formation d'un objet. La buse et/ou le plateau sont montés sur des rails contrôlés par des moteurs, leur permettant de se déplacer relativement l'un l'autre selon 3 axes (généralement x, y pour la buse, z pour le plateau). Ainsi, lors de l'impression la buse se déplace et dépose de la matière fondue en des points précis.

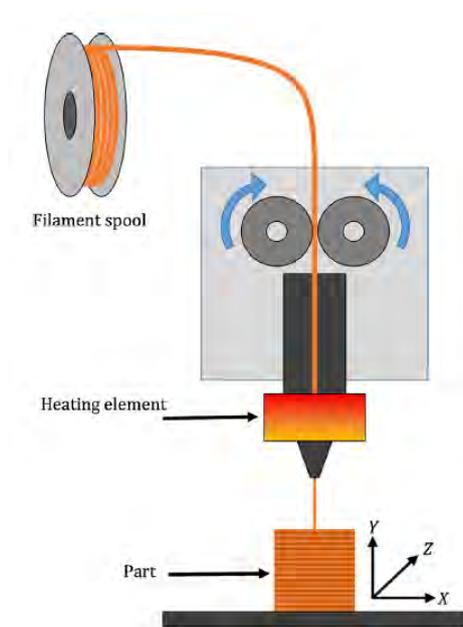


FIGURE 2 - SCHEMA GENERAL D'UNE IMPRIMANTE FDM - STANSBURY JW & AL

L'ordinateur qui contrôle l'imprimante calcule le trajet d'apposition de chaque couche à partir du découpage en tranche 2D (ou « slicing ») du fichier STL réalisé lors de la conception assistée par ordinateur. Il est aujourd'hui possible, grâce à l'impression FDM, d'imprimer avec plusieurs matériaux simultanément si l'imprimante est équipée de plusieurs buses. De nombreuses résines utilisées en odontologie sont compatibles avec ce procédé, notamment les PPMA, les PEEK et polycarbonates. Néanmoins cette technologie présente un certain nombre de limites qu'il est important de soulever.

La précision d'impression est dépendante du diamètre de la buse et varie entre 50 et 300 μm . Cela peut être insuffisant en odontologie comparativement aux usineuses actuellement sur le marché qui ont pour certaines une résolution allant jusqu'au micron (6).

L'état de surface obtenu pour ce type d'impression constitue le second inconvénient de la technique. Le passage d'un état de fusion à un état solide engendre une irrégularité de surface plus ou moins importante (1).

2. IMPRESSION PAR POLYJET OU INKJET PRINTING

Traduit littéralement, « impression par jet d'encre », cette technique a recours à la projection de résine photosensible par une buse. La résine est ensuite photopolymérisée sous l'action d'une lumière UV. L'épaisseur de matériau apposé par ce type d'imprimante peut atteindre les 50 μm avec une résolution de 16 μm et ferait concurrence à la stéréolithographie, abordée plus loin, qui atteint une précision d'environ 10 μm . Cette technologie permet l'apposition d'un matériau principal et d'un matériau support servant « d'échafaudage » pour l'objet final. Le coût élevé de cette technique en est un inconvénient majeur (7).

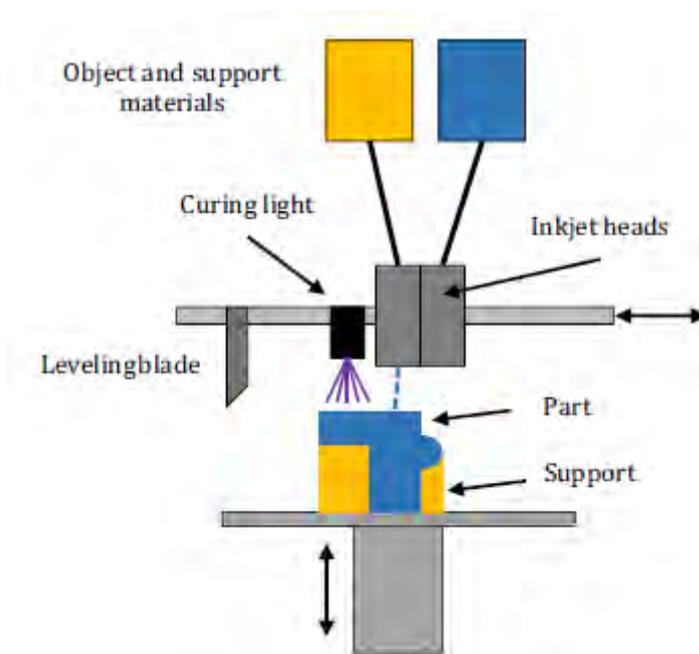


FIGURE 3: SCHEMA D'UNE IMPRIMANTE POLYJET - STANSBURY JW & AL

3. IMPRESSION PAR FUSION SUR LIT DE POUDRE

1) LIT DE POUDRE RESINEUSE (SLS)

La Selective Laser Sintering (SLS) est une technique mettant en jeu un laser CO_2 . Ce dernier parcourt la surface d'impression qui est recouverte d'un lit de polymère semi-cristallin (PEEK, polyamide) entraînant le frittage de la résine en des points donnés. Lorsqu'une couche est terminée la plateforme descend de la hauteur d'une couche (60 à 100 μm), une nouvelle couche de poudre est appliquée par la machine puis frittée.

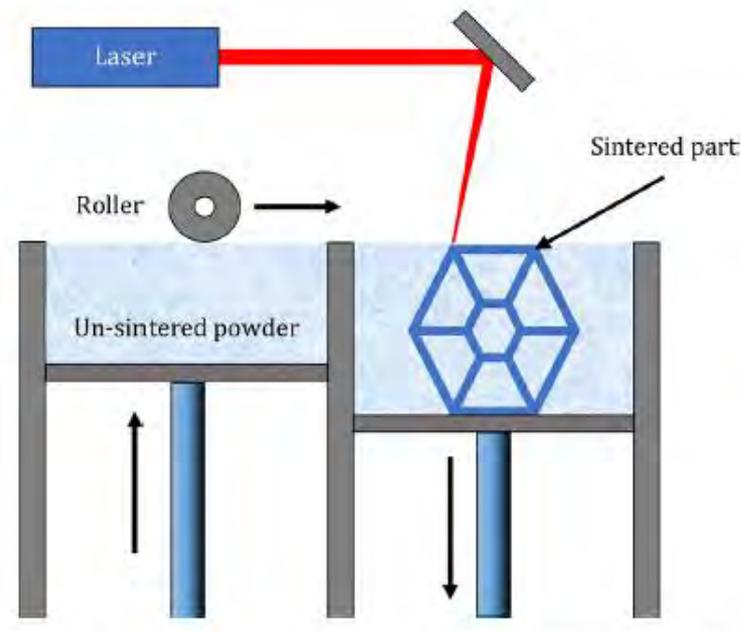


FIGURE 4: SCHEMA D'UNE IMPRIMANTE SLS - STANSBURY JW & AL

2) LIT DE POUDRE METALLIQUE (LBM)

Ce procédé est très proche de la SLS. Ici c'est un laser (LBM pour Laser BeamMelting) ou faisceau d'électrons (EBM pour Electron BeamMelting) qui fritte une poudre métallique. La différence avec la SLS est qu'ici le faisceau lumineux fait fondre les particules exposées dans leur totalité, là où le laser CO_2 de la SLS ne fait fondre que la périphérie des grains (frittage).

4. IMPRESSION PAR STÉRÉOLITHOGRAPHIE (SLA)

Inventée dans les années 80, cette technique d'impression est la première des techniques additives à avoir vu le jour. La toute première imprimante 3D est la SLA 250 qui fonctionnait comme suit (4) :

Un laser UV polymérisait successivement chaque voxel d'une couche de l'objet à imprimer dans un bain de résine liquide, photosensible. La plateforme sur laquelle avait commencé l'impression descendait dans l'imprimante et un dispositif mobile venait appliquer de la résine sur le sommet du bac d'impression pour que le matériau soit présent en quantité suffisante pour permettre la photopolymérisation de la couche suivante, et ainsi de suite jusqu'à formation de l'objet tridimensionnel dans sa totalité.

Ainsi la hauteur de la plateforme déterminait le z, la source lumineuse le x et y (8).

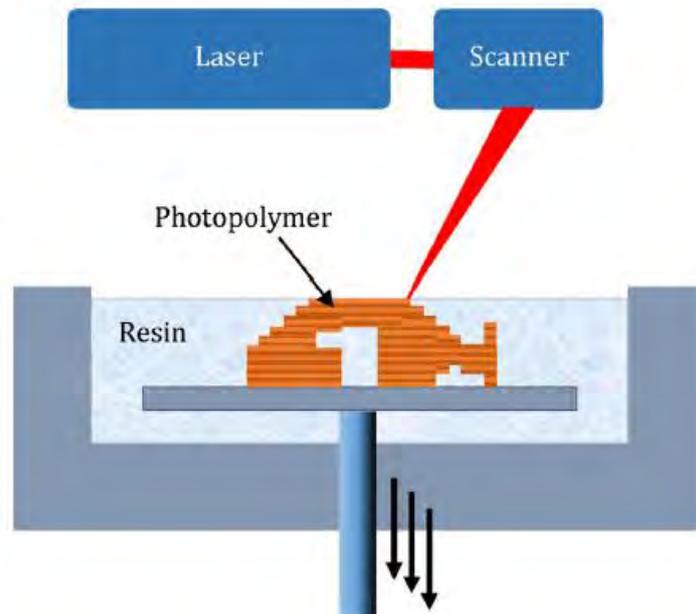


FIGURE 5: SCHEMA GENERAL D'UNE IMPRIMANTE SLA - STANSBURY JW & AL

Cette technologie de stéréolithographie a connu de nombreuses améliorations au fil des années. Aujourd'hui c'est la technique la plus précise et qui donne le meilleur état de surface. Les couches peuvent atteindre $16\mu\text{m}$ d'épaisseur et la résolution est comprise entre 10 et $20\mu\text{m}$, soit les meilleures propriétés de tous les systèmes additifs (1).

On distingue 2 grands types de SLA :

1) SLA LASER

C'est la technique la plus proche de l'impression 3D originelle. Elle a néanmoins fortement évolué comme le montre aujourd'hui la Form 3 de chez FormLab® (9). Sur cette dernière l'impression se fait au travers du fond du bac de résine et la plate forme d'impression remonte peu à peu jusqu'à sortir entièrement de ce dernier. La résine est chauffée pour avoir la consistance idéale, le laser est maintenant mobile pour augmenter la précision et la rapidité d'impression. Le fond du bac est flexible et déformable afin de faciliter le changement de couche. Tant de détails qui ont permis, selon FormLab®, d'améliorer la qualité et la vitesse d'impression (9).

2) SLA DIGITAL LIGHT PROCESSING (DLP)

Le Digital Light Processing diffère de la technique précédente de par la source lumineuse à l'origine de la polymérisation.

En effet, ici, une source lumineuse unique frappe des micro-miroirs qui renvoient ou non la lumière vers le fond du bac de résine. Chaque miroir correspond à un voxel de chaque couche.

Ainsi en polymérisant à un instant t tous les voxels d'une couche on polymérise la couche dans son intégralité.

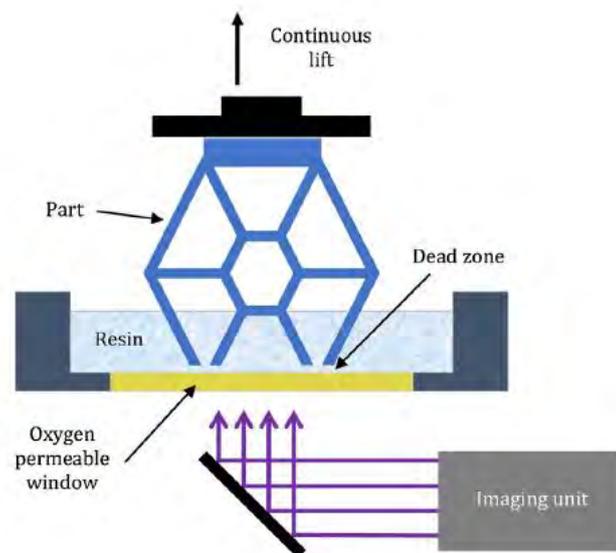


FIGURE 6: SCHEMA GENERAL D'UNE IMPRIMANTE DLP - STANSBURY JW & AL

Si cette technique paraît séduisante par sa rapidité, elle présente néanmoins un défaut par rapport à la SLA laser : l'épaisseur des couches. Elles mesurent entre 25 et 50µm, ce qui peut impliquer un moins bon état de surface. Néanmoins cela ne semble pas être un frein à son utilisation en odontologie car de nombreux constructeurs commercialisent ce type d'imprimante pour des utilisations dentaires (PHROZEN®, SPRINTRAY®...).

Il existe une variante de la DLP qui fait appel à un écran LCD placé face au fond du bac de résine. L'écran projette l'image de chaque couche sur le fond de la cuve entraînant la photopolymérisation de la résine. C'est cette technologie que nous avons décidé d'utiliser dans notre étude (Imprimante Phrozen® Sonic 4K)

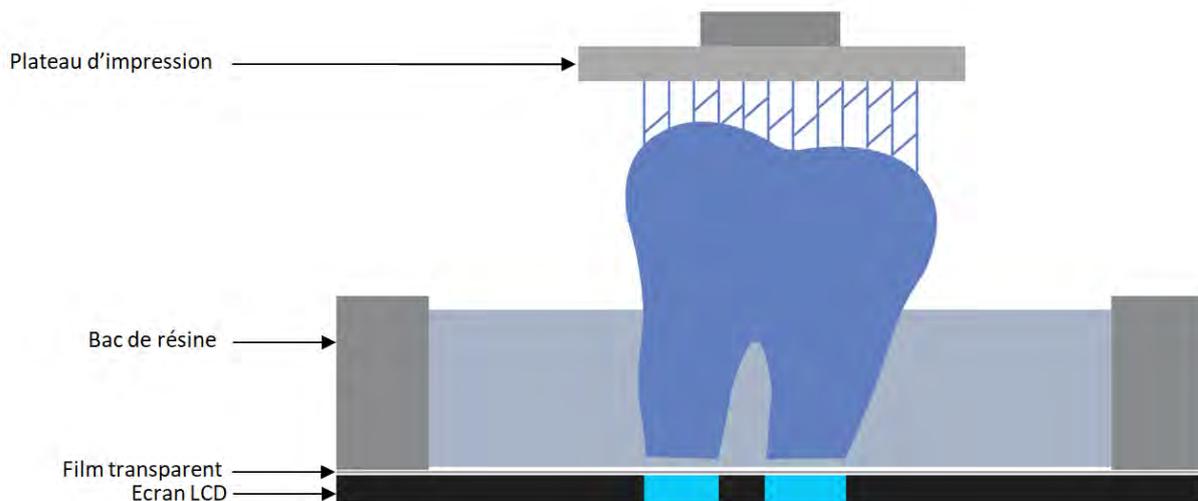


FIGURE 7: SCHEMA D'UNE IMPRIMANTE DLP - LCD

Quelque soit le type de SLA il est nécessaire d'appliquer un post-traitement, chimique et physique, pour terminer la polymérisation de l'objet. Ce dernier consiste à éliminer les excès de résine non polymérisée à la surface de l'objet puis de terminer la polymérisation de la pièce grâce à une seconde exposition à un rayonnement lumineux.

II. LE POLYMETHACRYLATE

1. STRUCTURE

Le polyméthacrylate de méthyle ou PMMA est un polymère thermoplastique amorphe fréquemment utilisé en dentisterie (10). En effet de par ses bonnes propriétés mécaniques, optiques et biologiques cette résine rentre dans la réalisation de la quasi-totalité des prothèses amovibles, partielles ou complètes, et prothèses fixées transitoires actuelles (11).

Un polymère est une macromolécule composée de l'addition d'une multitude de molécules élémentaires nommées monomères et reliées entre elles par des liaisons covalentes. On distingue les homopolymères, constitués de monomères identiques entre eux et les copolymères constitués d'au moins deux types de monomères.

En l'occurrence, le polyméthacrylate de méthyle est constitué par l'addition de plusieurs molécules de méthacrylate de méthyle comme nous pouvons le voir dans le schéma ci-dessous :

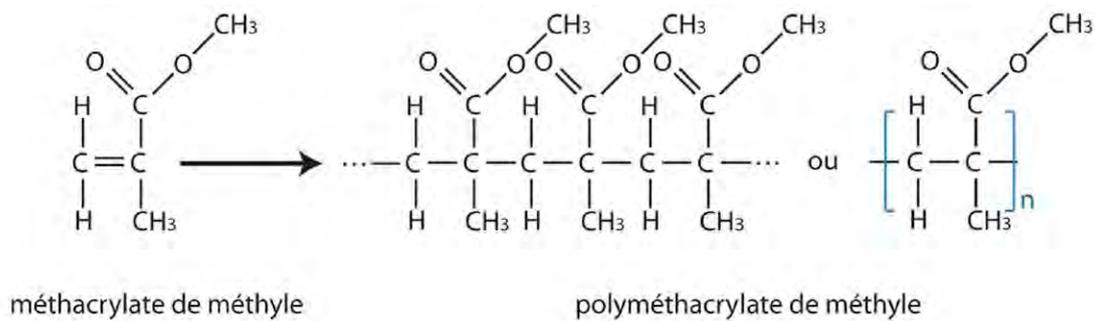


FIGURE 8: FORMULE CHIMIQUE DES POLYMETACRYLATES (11)

2. POLYMÉRISATION

La réaction de polymérisation est le passage de monomères à l'état de polymère. Il existe un certain nombre de processus de polymérisation, mais on retrouve néanmoins un schéma global commun à chacune d'entre elles.

On peut décomposer ce phénomène en trois grandes étapes : initiation, propagation, polymérisation (11,12).

En termes de composition, nous ne parlerons ici que de la réaction de polymérisation MMA/PMMA.

1) INITIATION

La polymérisation est enclenchée par un phénomène précis selon les types de résine. On distingue des résines chémo-polymérisables où l'initiation est chimique, des résines thermo-polymérisables où elle est provoquée par l'augmentation de la température et des résines photo-polymérisables où elle est initiée par une certaine longueur d'onde lumineuse.

Selon le type d'initiation, on retrouve un amorceur, molécule spécifique, dans la composition chimique des résines.

- Chémo-polymérisation

La résine est conditionnée sous la forme de 2 matières à mélanger (poudre-liquide, mélange pâte-pâte). Dans la poudre et le liquide se trouve, entre autres, respectivement l'amorceur, du peroxyde de benzoyle et l'activateur, une amine tertiaire.

Lorsque ces deux composés rentrent en contact, il se produit une réaction d'oxydoréduction aboutissant à la décomposition de peroxyde de benzoyle et à la formation d'un radical R*.

Ce dernier va casser la double liaison d'un monomère et se lier à celui-ci.

On obtient l'équation suivante : $R^* + M \rightarrow R - M^*$

Exemple : Ivolen[®], Tab 2000[®], Orthorésine[®]

- Thermo-polymérisation

Dans ce cas-ci l'amorceur, le peroxyde de benzoyle, est décomposé par l'exposition de la résine à une source de chaleur. L'augmentation de la température génère ainsi des radicaux libres à l'origine de l'initiation.

C'est ce type d'initiation, qui a longtemps été utilisé et est toujours utilisé pour la réalisation des bases en prothèse amovible partielle et complète.

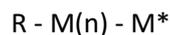
- Photo-polymérisation

Les résines qui utilisent ce procédé de polymérisation sont composées d'un photo-sensibilisateur (PhS) et d'un photo-amorceur (PhA). Le photo-sensibilisateur le plus couramment utilisé est la *camphorquinone* qui réagit à une longueur d'onde de 468 nm. Soumis à cette longueur d'onde, la molécule devient un radical qui vient réagir avec le photo-amorceur, une amine tertiaire, qui devient à son tour un radical par liaison $PhS+PhA^*$. Le radical ainsi produit vient réagir avec la double liaison d'un monomère.

C'est ce type de réaction qui nous intéresse pour la réalisation d'impression 3D par DLP.

2) PROPAGATION

La propagation consiste en l'adjonction successive de monomères aux couples R-M* créé par l'activation. C'est lors de cette phase que le polymère grandit jusqu'à atteindre sa taille finale.



3) TERMINAISON

Au fur et à mesure de la croissance des chaînes polymériques, il se crée un encombrement spatial à l'origine d'un ralentissement de la réaction de polymérisation par inaccessibilité des réactifs. La réaction se termine alors par :

- Combinaison de 2 chaînes en croissances par leur extrémité radicalaire
 $R - M(n) - M^* + *M - M(n) - R$
- Recomposition de l'amorceur : le radical libre réagit avec le groupement dont il a été privé lors de l'activation
- Saturation de l'extrémité radicalaire par des ions hydrogènes (H^+) aussi appelé dismutation

A la fin de la polymérisation on peut mesurer le taux de conversion, autrement dit le pourcentage de double liaison $C=C$ (présentes dans les monomères) qui a atteint la forme $C-C$ (forme polymérique). Le degré de conversion, représentant la qualité de la polymérisation, est rarement proche de 100% dans les réactions de photo-polymérisation in vivo. Si on prend le cas des résines composites réalisées au fauteuil, il atteint tout au plus 60%(12).

Aujourd'hui il est communément admis que la technique qui permet d'obtenir le meilleur degré de conversion est la thermo-polymérisation car elle dure plus longtemps et se fait de manière plus progressive.

Néanmoins il est intéressant de chercher à pousser au maximum le degré de conversion afin d'obtenir de meilleurs propriétés physiques (13,14) et une meilleure biocompatibilité (15). Ce sont ces arguments qui ont motivé ce protocole de recherche.

3. PROPRIETES

Les polyméthacrylates présentent un aspect transparent et brillant avec un indice optique de 1,49. Ils sont insolubles dans l'eau, résistants aux changements de températures et à la corrosion. Ce sont des polymères thermoplastiques qui ramollissent à une température $>110^{\circ}C$

Leurs propriétés mécaniques sont favorables à leur utilisation en prothèse. En effet ils sont légers, présentent une dureté Knoop de 18 à 20, une résistance à la traction de 60Mpa et un module de Young de 2,4 Gpa. Enfin ils présentent une contraction volumique lors de leur prise qui peut atteindre 21% (14).

4. COMPOSITION DE LA RESINE UTILISEE DANS L'ETUDE

La résine que nous allons utiliser au cours de cette étude est une résine spécifique à l'impression 3D de gouttières. Elle est notamment utilisée pour la confection de plans de libération occlusaux.

La V print Splint commercialisée par Voco[®] est une résine transparente dédiée à la réalisation de dispositifs médicaux de classe IIa soit un risque potentiel modéré/mesuré. Il est à noter que les couronnes dentaires et les implants sont également classés dans la catégorie IIa (16,17).

Les éléments suivants rentrent dans sa composition (les pourcentages cités indiquent la proportion de chaque élément dans la résine) :

- Polyester-diméthacrylate 50-100%
- BIS-EMA 25-50%
- Triéthylène glycol diméthacrylate 5-10%
- Hydroxypropylméthacryle 5-10%
- Diphényl (2,4,6 – triméthylbenzoyl) phosphine oxide $\leq 2,5\%$
Aussi appelée lucirin, c'est un photosensibilisateur
- Hydroxytoluène butylé $\leq 2,5\%$

III. LE VIDE

La notion de vide est considérée comme un abus de langage. En effet il serait plus approprié de parler de basse pression. Ainsi selon la pression du milieu on définit différents sous-domaines du vide indiqués ci-dessous:

- Vide grossier ou primaire $10^2 \text{ Pa} < P < 10^5 \text{ Pa}$
- Vide moyen $10^{-1} \text{ Pa} < P < 10^2 \text{ Pa}$
- Vide poussé $10^{-5} \text{ Pa} < P < 10^{-1} \text{ Pa}$
- Ultra-vide $10^{-8} < P < 10^{-5} \text{ Pa}$
- Vide extrême $10^{-12} < P < 10^{-8}$

Afin créer du vide il est nécessaire, d'un point de vue expérimental, d'avoir recours à une pompe à vide qui est : « *un dispositif permettant de faire, d'améliorer ou de maintenir le vide* » (18).

Ce dispositif a pour but de pomper les molécules présentes dans un réservoir afin de les y en extraire et ainsi d'y abaisser la pression.

En modifiant la pression dans un milieu, l'équilibre thermodynamique de l'ensemble des gaz qui constituent l'air du milieu est également modifié.

Si on prend l'exemple d'un verre d'eau située dans une enceinte dans laquelle on fait le vide, la diminution de la pression va entraîner la libération des gaz dissouts dans l'eau par diminution de la pression partielle de ces gaz dans l'enceinte (18).

Ainsi dans le cadre de notre étude nous avons pensé placer le bac de résine de l'imprimante 3D dans une chambre à vide. Le but serait d'éliminer le gaz dissout dans la résine qui pourrait être à l'origine de porosités. Ce procédé est utilisé en industrie pour la coulée de pièces en résine et pour la coulée de pièces en acier (19,20).

Pourquoi réaliser la polymérisation finale ou post-polymérisation sous vide ?

L'air ambiant est en moyenne composé de 78% de diazote (N_2), de 21% de dioxygène (O_2) et d'autres gaz tels que le dioxyde de carbone (CO_2), l'eau (H_2O) etc (21).

Il a été montré dans de nombreuses études que la présence d'oxygène dans l'air interférerait avec le processus de polymérisation des résines photo-polymérisables, notamment sur leur couche la plus superficielle.

En effet, en présence d'oxygène, l'excitabilité du photo-initiateur est diminuée et les radicaux libres sont stabilisés, engendrant un retard de polymérisation. Ceci est à l'origine d'une couche sous-polymérisée, la couche d'inhibition de l'oxygène.

Selon la résine composite considérée, cette couche peut présenter une épaisseur allant de 10 à 200 μ m.

Le polissage de cette couche d'inhibition après photo-polymérisation permettrait de l'éliminer et ainsi d'augmenter la dureté et la résistance à l'usure. Pour les zones non accessibles au polissage, il est recommandé d'utiliser un gel de glycérine permettant de mettre la résine à « l'abri » de l'oxygène (22).

Afin de s'affranchir de cette couche d'inhibition et d'augmenter les propriétés mécaniques des objets réalisés par stéréolithographie, nous avons envisagé de réaliser la polymérisation finale sous vide. On parle ici d'un vide relatif, visant à réduire au maximum la quantité d'air et donc d'oxygène en contact avec les échantillons.

Dans l'étude de Aromaa MK, Vallittu PK, il a également été montré que dans les 24 heures suivant la fin de la photo-polymérisation, les monomères d'acrylates activés continuent leur polymérisation dans un milieu privé d'oxygène. Cela se traduirait in fine par une augmentation du degré de conversion et des propriétés mécaniques (augmentation de la micro-dureté) (23).

IV. ETUDE SCIENTIFIQUE

1. MATÉRIELS & MÉTHODE

Des barres (10x6x6mm) ont été modélisées grâce à un logiciel de conception 3D (Blender version 2.91.0, *Blender Foundation, 2021*).

Le fichier 3D obtenu a ensuite été « slicé » par le logiciel Chitubox (*Chitubox 1.8.1, Chitubox, 2021*) afin de le modéliser sous forme d'un empilement de couches planes, permettant son impression. Ce software permet également de définir l'ensemble des paramètres d'impression de l'imprimante (temps d'exposition, distance de levage du plateau etc.)

Les temps d'exposition de la base (4 premières couches) et de l'échantillon sont respectivement de 30 et 5,5 secondes.

De la résine V Print Splint (Voco[®]) a été utilisée dans l'imprimante 3D Phrozen Sonic 4K.

La conception des barres suit la norme ISO 868:2003 (test de dureté Shore D) en accord avec les tests qui seront effectués lors de l'étude. Les dimensions des barres ont principalement été conditionnées par le test de dureté Shore D, car c'est le test le plus contraignant des trois réalisés.

L'impression et la post-polymérisation des échantillons de la pré-étude et de l'étude à proprement parler ont été réalisées à température ambiante (23°C).

1) PRE-ETUDE

Ayant à notre disposition 2 dispositifs de post-polymérisation, nous avons décidé de réaliser une pré-étude afin de déterminer quel appareil est le plus approprié pour obtenir la meilleure dureté et par extrapolation le meilleur taux de conversion.

Cette pré-étude visera donc à comparer deux dispositifs de post-polymérisation, l'Otoflash (Voco[®]) et la Form Cure (FormLab[®]).

Pour cela, nous avons imprimé les 20 échantillons nécessaires simultanément. Ils ont ensuite été nettoyés dans un bain à ultra-son d'isopropanol réutilisable >99% pendant 3 minutes, puis dans un second bain à ultra-son d'isopropanol >99% à usage unique pendant 2 minutes.

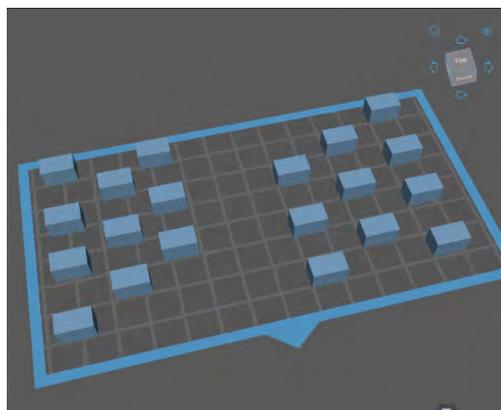


FIGURE 9: CAPTURE D'ÉCRAN DE CHITUBOX

10 des échantillons (groupe O) ont été post-traités avec l'Otoflash à raison de 2 x 2000 flashes avec un intervalle de 2 minutes entre les 2 salves et les 10 autres (groupe F) avec la Forme Cure pendant 60 minutes à 60°C.

Afin de déterminer les paramètres utilisés pour la post-polymérisation nous nous sommes basés sur les recommandations constructeurs de Voco[®] et FormLab[®].

Tous les échantillons ont ensuite été placés dans l'obscurité à 23°C pendant 24h avant de réaliser le test de dureté.

DURETE SHORE

Afin de comprendre l'utilité de la réalisation d'un test de dureté dans notre étude, il est important de définir précisément ce qu'est la dureté.

La dureté se définit comme la résistance à la pénétration locale d'un matériau.

Il existe de nombreux type de tests de duretés qui présentent tous une logique commune. Ils mettent en jeu un indenteur de forme variable (cône, pyramide, sphère...) constitué d'un matériau de faible déformabilité (diamant, acier extra-dur).

Cet indenteur est appliqué avec une force donnée sur le matériau à tester et différents paramètres sont enregistrés, notamment l'enfoncement de l'indenteur, la diagonale de l'empreinte laissée par ce dernier etc (24,25).

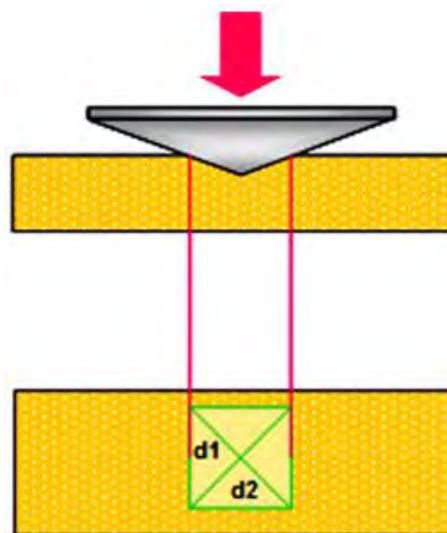


FIGURE 10: SCHEMA DE L'EMPREINTE LAISSEE PAR L'INDENTEUR DANS UN TEST DE VICKERS (26)

La mesure de la dureté obtenue est influencée par 2 facteurs pour un environnement d'expérimentation donné (pression, température ...) :

- Les propriétés physiques intrinsèques du matériau
- Le type de test de dureté : selon le matériau que l'on cherche à caractériser, il existe différents types de tests de dureté adaptés. La nomenclature ISO permet de déterminer quel type de test nous devons mener dans notre cas et comment le mener.

Les normes ISO sont publiées et révisées tous les 5 ans par l'Agence Française de Normalisation (AFNOR). En ce qui concerne notre étude expérimentale nous avons décidé de mettre en œuvre une dureté Shore D, adaptée aux matériaux plastiques - norme ISO 868:2003 (cette dernière a été réévalué en 2018 mais la version de 2003 reste toujours d'actualité d'après le site ISO.org (26).)

La dureté Shore est une échelle développée au début de 20^{ème} siècle et composée de 12 échelons de duretés : A, B, C, D ... selon l'ordre de grandeur de la dureté de l'objet analysé. Chaque échelon présente un indenteur spécifique.

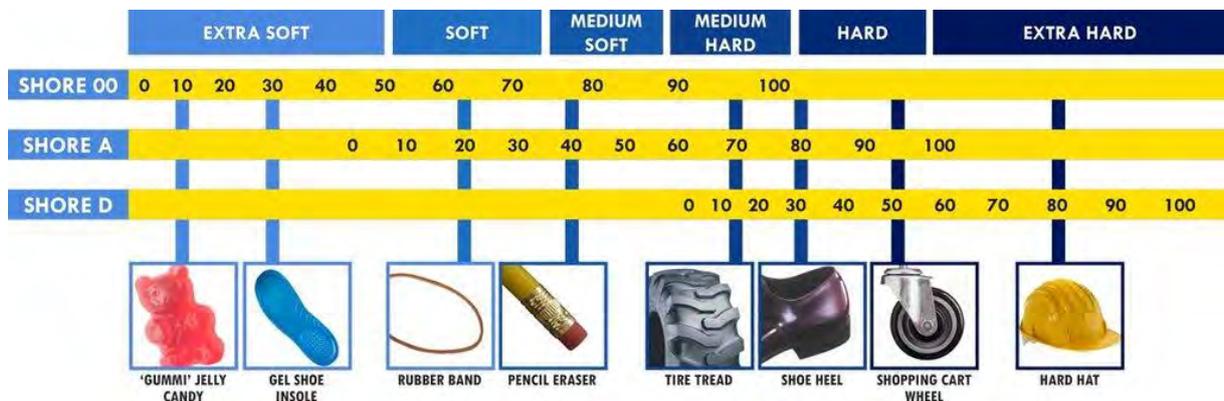


FIGURE 11: ECHELLE DES DURETES SHORE (26)

Dans notre cas, l'indenteur est composé d'un cône de 30° qui vient indenter l'échantillon avec une force de 5kg pendant une durée au moins égale à 15 secondes (27).

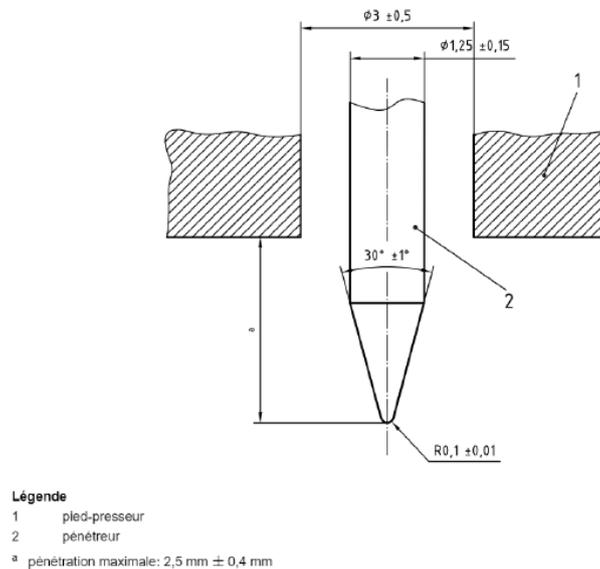


FIGURE 12: SCHEMA D'UN INDENTEUR SHORE D SELON L'AFNOR ISO 868

Pourquoi réaliser un test de dureté dans le cas de notre étude ?

Le but de notre expérimentation est d'empêcher la formation d'une couche d'inhibition causée par l'oxygène, en réalisant la polymérisation finale sous-vide. Comme nous l'avons vu précédemment cette couche présente une plus faible dureté du fait de sa sous-polymérisation.

De nombreuses études ont montré qu'un haut degré de conversion était corrélé avec une augmentation des propriétés mécaniques des matériaux et donc de la dureté (13,14).

C'est un indenteur manuel Shore D de Gain Express® qui a ici été utilisé pour réaliser les mesures.

RECUEIL DES DONNEES ET RESULTATS PRELIMINAIRES

La variable quantitative est présentée sous la forme [moyenne ± écart type].

La comparaison entre les groupes a été assurée par l'application d'un t-test de Student en partant de l'hypothèse d'une distribution normale des valeurs et de l'égalité des variances.

La base de données a été constituée sur Microsoft Excel® (Microsoft Corporation) puis l'analyse réalisée grâce à GraphPad Prism 5® (GraphPad)

La dureté a été mesurée 3 fois par échantillon puis la moyenne (m) des 3 valeurs de chacun d'eux a été réalisée.

La moyenne (M) et l'écart-type (SD) de chaque groupe ont ensuite été calculés.

	Moyenne	Ecart-type
Groupe O	81,1000	0,6676
Groupe F	82,8667	1,3282

L'hypothèse nulle H0 est : l'égalité de la dureté moyenne dans le groupe O et F.

Nous obtenons un $p = 0,0014$ pour le t-test

$P < 5\%$, l'hypothèse nulle est donc rejetée.

Nous concluons donc à l'existence d'une différence significative entre les 2 groupes.

Le protocole utilisé avec la Form cure semble permettre d'obtenir une dureté supérieure à celle obtenue avec l'Oto flash.

Ainsi nous réaliserons l'étude principale en utilisant la Form cure pour la post-polymérisation.

2) ETUDE PRINCIPALE

Pour l'étude à proprement parler nous réalisons 2 grands groupes divisés en différents sous groupes selon les traitements qui seront effectués sur les échantillons :

- Groupe N : L'impression est standard (selon les recommandations fabricant) et le groupe est composé de 30 échantillons
 - o Sous-groupe NN : 10 échantillons sont post-polymérisés avec la Form Cure puis stockés pendant les 24h suivantes à l'air libre (NNN).
Le sous-groupe NNN est considéré comme le *groupe de référence*.
 - o Sous-groupe NV : 20 échantillons sont post-polymérisés dans des sachets transparents sous vides avec la Form Cure puis sont soit stockés pendant les 24h suivantes à l'air libre (NVN = 10 échantillons), soit dans le sachet sous vide (NVV = 10 échantillons)

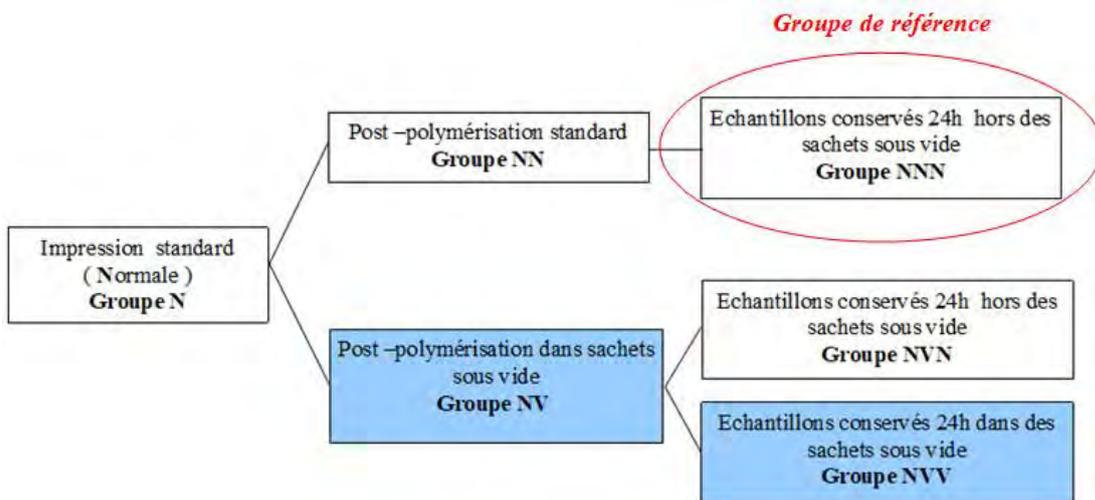


FIGURE 13: GROUPE EST SOUS-GROUPES N

- Groupe V : Le bac de résine de l'imprimante est placé dans une enceinte à vide où règne une dépression de 0,67 Bar pendant 10 min afin d'effectuer un dégazage, puis est replacé dans l'imprimante pour l'impression de 30 échantillons
 - o Sous-groupe VN : 10 échantillons sont post-polymérisés avec la Form Cure puis stockés pendant les 24h suivantes à l'air (VNN)
 - o Sous-groupes VV : 20 échantillons sont post-polymérisés dans des sachets transparents sous vide avec la Forme Cure puis sont soit stockés pendant les 24h suivantes à l'air (VVN = 10 échantillons), soit dans le sachet sous vide (VVV = 10 échantillons)

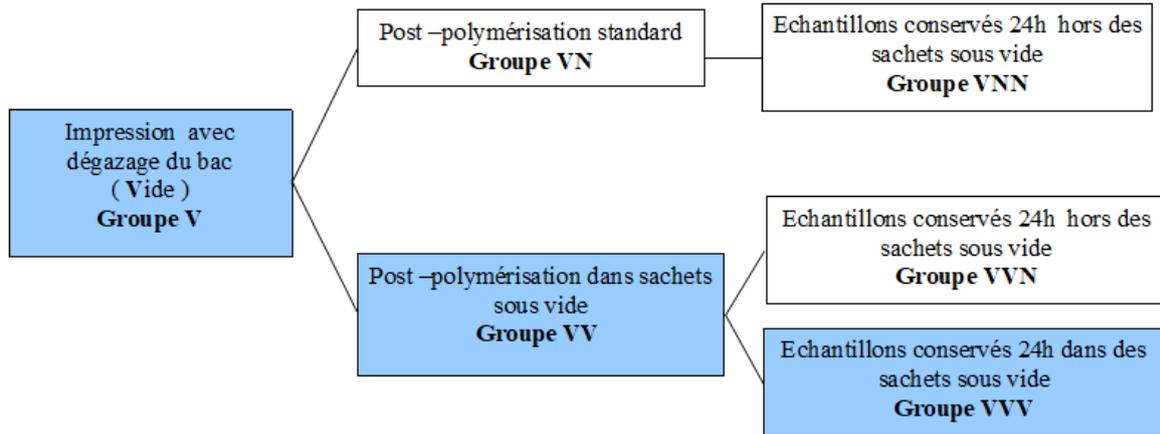


FIGURE 14: GROUPE ET SOUS-GROUPES V

Grâce à l'ensemble de ces combinaisons nous pourrions attribuer ou non la présence d'une différence significative à tel ou tel procédé.

Un schéma récapitulatif global de l'ensemble de l'étude est disponible en annexe.

Le dispositif qui nous a permis de placer les échantillons sous vide est la machine à sceller 600071561 QILIVE®

Comme pour la pré-étude, un test de dureté sera réalisé sur les échantillons en plus des deux tests suivants :

- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
- Porosimétrie

DEGRES DE CONVERSION : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou FTIR est une technique d'étude des spectres d'émission de la matière. Elle est réalisée en appliquant sur un échantillon un faisceau laser infra-rouge. Ce dernier va venir exciter la matière qui constitue l'échantillon. Ainsi une partie du faisceau va être absorbée, une autre réfléchiée et une dernière transmise.

C'est la portion transmise par l'échantillon qui est captée par la lentille du dispositif de FTIR. Les données obtenues sont transformées grâce à l'algorithme de Fourier.

Le spectre émis par l'échantillon est caractéristique de la composition moléculaire du matériau analysé. *In fine* nous obtenons une courbe de transmission ou d'absorption selon les paramètres du logiciel d'acquisition.

Dans le cas de notre étude, ce test va nous permettre d'analyser le rapport d'intensité d'absorption entre les éléments suivant :

- Double liaison C = C caractéristique des monomères de résine et associée à un pic d'absorption entre 1635 et 1640 cm^{-1}
- Liaisons simples C – C caractéristique des polymères et associée à un pic d'absorption entre 1608 et 1610 cm^{-1}

La mise en œuvre expérimentale de ce test nécessite la réalisation des étapes suivantes : de petites quantités de chaque échantillon (environ 0,001g) ont été prélevées par grattage à l'aide d'une lame de bistouri. La résine prélevée a ensuite été broyée avec du bromure de potassium (KBr = 0,4g).

Cette molécule est un agent de conditionnement utilisé en spectroscopie infra-rouge. En effet, cette dernière n'émet aucun signal dans le domaine d'excitabilité utilisé et permet d'obtenir des pastilles très fines conformes à l'utilisation en FTIR (28).

Le mélange ainsi obtenu a été compressé pour obtenir une pastille qui subit ensuite 2 mesures par le dispositif FTIR: Spectrum One – FT-IR spectrometer Perkin Eimer instruments®.

Pour chaque échantillon, nous obtenons donc 2 spectres d'absorption comme celui présenté ci-après.

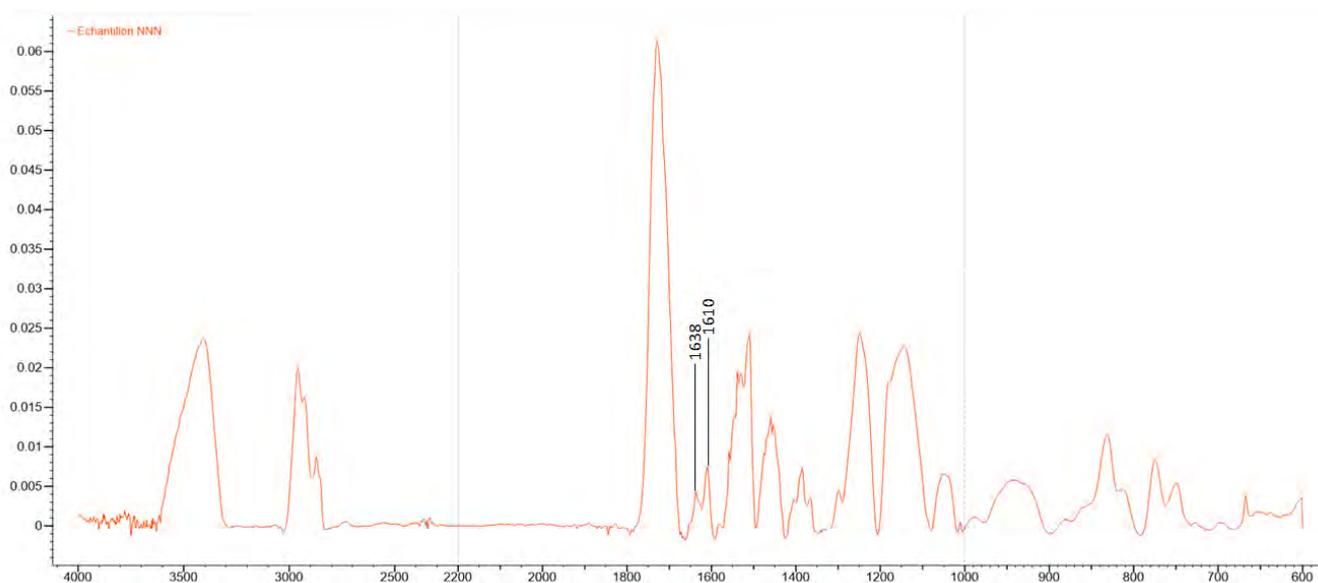


FIGURE 15: SPECTRE D'ABSORPTION DE L'ECHANTILLON NNN

Les résultats sont exportés en format .asc puis traités à l'aide du logiciel Peak Spectroscopy Software 4.00.309 (*Peaks*®). Ce programme permet de réaliser une correction de la ligne de base des spectres recueillis.

La valeur des pics majeurs est ensuite recherchée automatiquement par le logiciel grâce à sa fonction de détection automatique des pics avec ligne de base commune (« peak pick with common baseline ») dans la région d'intérêt. Ce dernier édite alors un tableau des valeurs d'intensité d'absorption pour les pics détectés. Nous reportons ces données dans un tableur Excel pour appliquer la formule suivante :

$$DC = 100 \left[1 - \frac{(A\ 1638/A\ 1610)_{polymérisée}}{(A\ 1638/A\ 1610)_{non\ polymérisée}} \right]$$

On obtient ainsi le taux de conversion de chacun des échantillons.

Afin de pouvoir réaliser ce calcul, il est également indispensable de soumettre un échantillon de résine non polymérisée à une mesure FTIR. Pour cela, une goutte de résine non polymérisée est placée entre 2 lames de microscopes puis analysée par la machine. Le spectre obtenu permet de déterminer la proportion de liaisons simples C – C et liaisons doubles C = C présentes dans la résine non polymérisée (27,29) ;

POROSIMETRIE

Selon le glossaire international d'hydrologie, la porosité peut être définie comme étant « la propriété d'un milieu, d'un sol ou d'une roche de comporter des pores, c'est à dire des vides interstitiels interconnectés ou non »(31).

De manière plus spécifique lorsque l'on parle de porosité dans les résines, on fait référence à la présence d'interstices inter-connectées ou non, causées par l'emprisonnement d'un gaz (l'air) durant la polymérisation. Elles présentent la plupart du temps une dimension d'un ordre de grandeur millimétrique ou inférieure (31).

Il a été montré qu'un taux de porosité élevé dans les résines était associé à une diminution des propriétés mécaniques du matériau notamment en ce qui concerne la résistance à la compression (32,33).

Afin de mesurer la quantité de porosités présentes dans une résine, la technique réalisant actuellement un consensus, est la porosimétrie par absorption de gaz (32).

Le test de porosimétrie s'est déroulé de la manière suivante, tous les échantillons d'un groupe ont été placés simultanément dans l'AutoPore IV 9500 commercialisé par MICROMERITICS®. Ce dispositif permet de caractériser la porosité d'un matériau baigné dans le mercure et soumis à différents niveaux de pression (34).

Lorsque l'analyse est terminée, nous obtenons 2 types d'informations :

- Taux de porosité du groupe,
- Répartition quantitative de la taille des pores en présence.

Lors du test, la pression appliquée sur le mercure va le pousser à pénétrer dans certains pores. Plus les pores seront petits plus il faudra appliquer une forte pression sur ce dernier afin qu'il les remplisse(35). Il existe donc une relation inversement proportionnelle entre la pression appliquée et la taille des pores.

Nous obtenons des courbes sur lesquelles nous pouvons constater l'existence de pics de présence qui indiquent quelles sont les dimensions des pores les plus fréquemment relevées dans le matériau, comme le montre l'exemple ci-dessous.

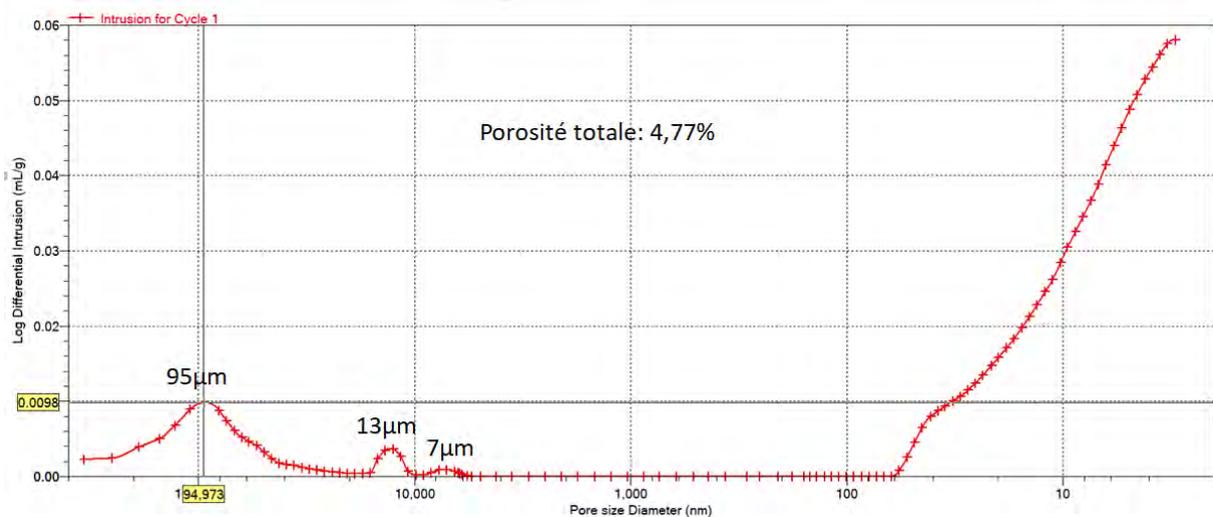


FIGURE 16: COURBE DE POROSIMETRIE DU GROUPE NVN

2. RESULTATS

Les variables quantitatives sont présentées sous la forme [moyenne \pm écart type].

La comparaison entre les groupes a été assurée par l'application d'un t-test de Student en partant de l'hypothèse d'une distribution normale des valeurs et de l'égalité des variances.

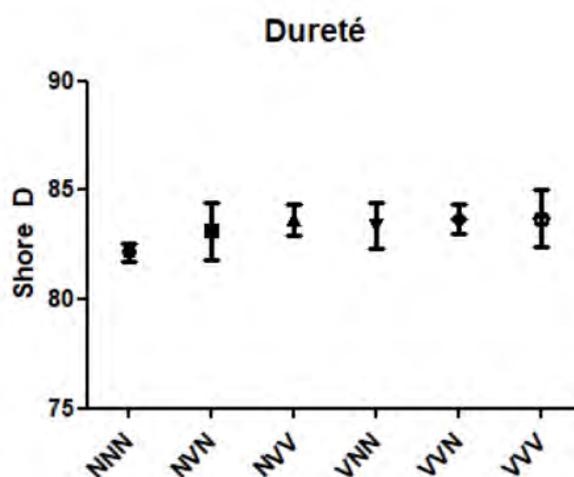
Dans le cas contraire, un test non paramétrique de Mann Whitney Wilcoxon a été préféré.

La base de données a été constituée sur Microsoft Excel® puis les analyses et figures réalisées grâce aux logiciels Stata v.13® et GraphPad Prism 5®

1) DURETE

Les duretés moyennes obtenues pour chacun des groupes sont les suivantes :

	NNN	NVN	NVV	VNN	VVN	VVV
Dureté moyenne	82,1667	83,1333	83,6667	83,3667	83,6667	83,7000
Ecart-type	0,4082	1,3250	0,7169	1,0763	0,6872	1,3038



Grâce à ces valeurs nous réalisons des tests statistiques comme décrit ci-dessus. Nous obtenons les résultats suivant :

Groupes comparés	<i>p</i>
NNN vs. NVN	1
NNN vs. NVV	0,0036
NNN vs. VNN	0,0481
NNN vs. VVN	0,003
NNN vs. VVV	1
NVN vs. NVV	0,4514
NVN vs. VNN	0,7676
NVN vs. VVN	0,4473
NVN vs. VVV	0,5147
NVV vs. VNN	0,618
NVV vs. VVN	1
NVV vs. VVV	0,9613
VNN vs. VVN	0,6136
VNN vs. VVV	0,671
VVN vs. VVV	0,961

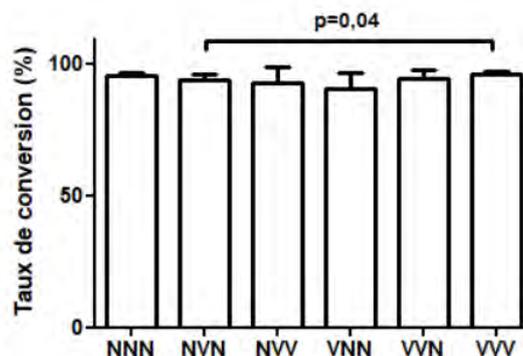
Ainsi, nous pouvons conclure à l'existence d'une différence significative entre les groupes ($p < 5\%$):

- NNN et NVV avec un petit $p = 0,0036$
- NNN et VNN avec un petit $p = 0,0481$
- NNN et VVN avec un petit $p = 0,003$

2) FTIR

Les taux de conversion moyens obtenus pour chacun des groupes sont les suivants :

	NNN	NVN	NVV	VNN	VVN	VVV
DC moyen	95,3976	93,7034	92,5708	90,7552	94,6744	96,2205
Ecart-type	1,4171	2,1431	6,0620	5,7483	3,1676	0,8271



Nous obtenons une différence significative entre les groupes NVN et VVV avec un $p = 0,04$

3) POROSIMETRIE

Les résultats de porosimétrie obtenus sont présentés ci-dessous :

	Taux de porosité (%)	Dimension en μm des pores selon les pics de présence relevés		
		<i>Faible</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Grande</i>
NNN	9,59	6,5	13	87
NVN	4,77	7	13	95
NVV	4,86	\emptyset	\emptyset	106
VNN	4,74	6,5	\emptyset	173
VVN	5,13	6,5	20	162
VVV	5,07	6,5	20	161

3. DISCUSSION

Nous allons maintenant analyser et discuter les résultats obtenus en procédant test après test. Les biais présumés et réels seront également développés dans cette partie.

1) DURETE

Si dans le cadre de notre étude, la réalisation d'un test de dureté semble indispensable au vu des points développés précédemment, sa réalisation manuelle reste quant à elle discutable.

En effet, lors de la mesure de la dureté des échantillons, nous avons pu constater qu'il était parfois difficile d'obtenir un résultat reproductible manuellement. Néanmoins la réalisation de 3 mesures par échantillon, comme le préconise la norme ISO de ce test, et le calcul de la dureté moyenne obtenue, nous a permis de nous affranchir, au moins partiellement, de cette variabilité de réalisation.

L'analyse statistique des résultats révèle l'existence d'une différence significative entre le groupe NNN et NVV, ainsi qu'entre NNN et VNN, enfin entre NNN et VVV.

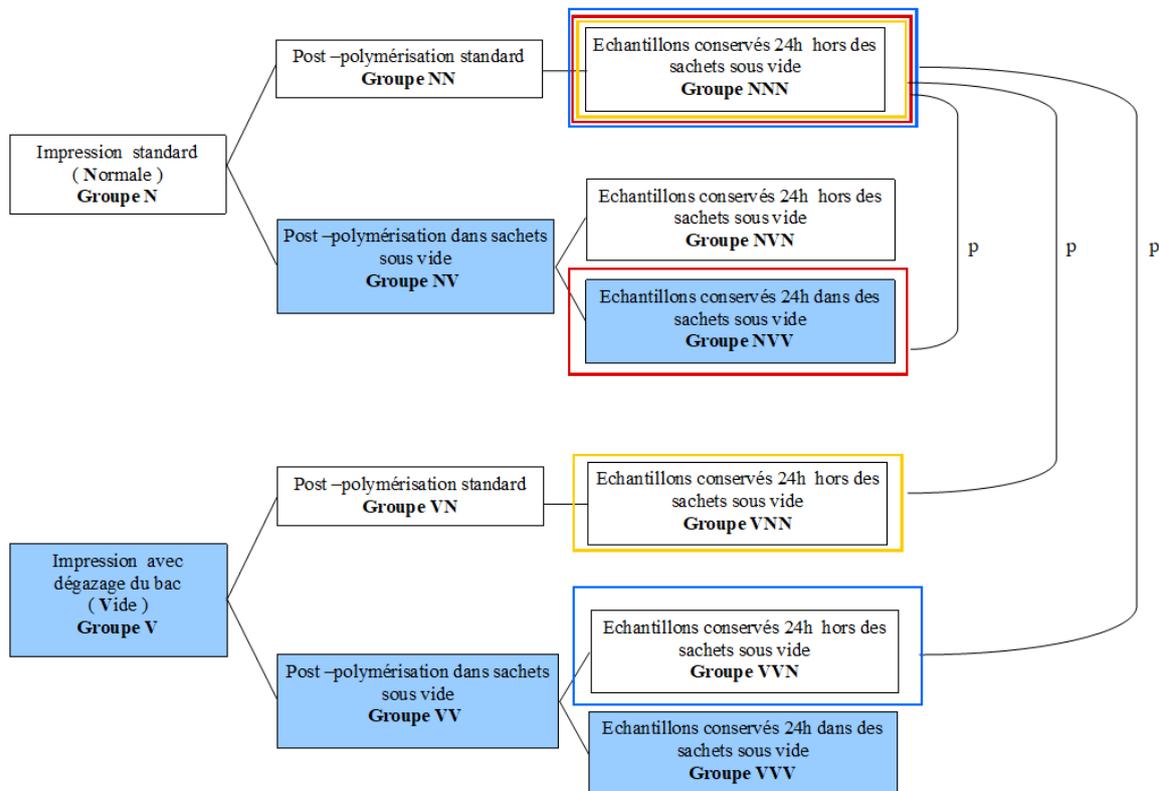


FIGURE 17: SCHEMA EXPLICATIF DES RESULTATS DES TESTS DE DURETE

Cependant ces données ne semblent pas présenter une réelle cohérence. Si l'on en croit les résultats obtenus en comparant la dureté de NNN et NVV, nous pourrions conclure au bienfait sur la dureté, de réaliser la post-polymérisation sous vide et de laisser les échantillons dans leur sachet hermétique pendant 24h.

Partant de ce postulat nous aurions également dû obtenir une différence significative entre les groupes NNN et VVV, le groupe VVV étant celui où le bac de résine a été dégazé puis la post-polymérisation réalisée de manière identique au groupe NVV. Cependant ce n'est pas le cas.

De plus, si l'hypothèse initiale est vraie, le fait de supprimer le gaz dans la résine (Groupe V), et donc la présence de pores, ne devrait théoriquement pas influencer le bénéfice apporté par la diminution de la quantité d'air au cours de la post-polymérisation et des heures qui suivent cette dernière.

Enfin, ici, seule la dureté de surface a été mesurée. Il serait donc intéressant de mesurer la dureté au cœur de l'échantillon dans le cadre d'une prochaine étude.

En effet, durant la post-polymérisation, c'est la surface de l'objet qui est exposée aux photons du rayonnement. Ainsi nous ne savons pas si ces derniers atteignent le cœur de l'échantillon.

2) FTIR

Avant même de commenter les résultats de l'analyse statistique réalisée, il semble important d'aborder le point suivant :

Les taux de conversion obtenus au cours de cette étude semblent cohérent avec ceux évoqués dans la littérature, notamment dans l'étude de Marcel Reylus and al (36).

Bien que la résine employée dans leur étude (Next Dent C&B) soit différente de la nôtre, nous parlons dans les deux cas d'une résine utilisée pour la réalisation de dispositifs intra-oraux (couronne provisoire ou plan de libération occlusal).

Si ce point de comparaison semble si important à nos yeux c'est pour la raison suivante. La résine utilisée dans notre étude est la V print Splint (Voco®) et a été imprimée par un dispositif de marque différente (Phrozen®). Or nous ne disposons d'aucune information concernant les réglages optimaux à mettre en œuvre pour réaliser nos impressions.

Avant de débiter notre étude et afin de déterminer ces paramètres, nous avons donc procédé de manière empirique et avons réalisé une succession d'impressions en faisant varier les dits paramètres. L'appréciation de la qualité des échantillons obtenus ayant été exclusivement visuelle, nous pouvions donc craindre d'obtenir des résultats non cohérents avec les taux déjà mesurés dans la littérature, ce qui n'a pas été le cas.

Aussi, si les étapes de rinçage des échantillons ont suivi le protocole préconisé par Voco® pour la résine utilisée, la post-polymérisation quant à elle, a été réalisée à l'aide de la Form Cure de Formlab®.

Ainsi nous avons rencontré le même problème que pour l'impression : Form Lab® et Voco® ne donnent pas de recommandations pour les paramètres à utiliser lors la post-polymérisation de la V print Splint à l'aide de la Form Cure.

Nous avons donc choisi d'utiliser les réglages préconisés par Form Lab pour une résine équivalente à la nôtre, qui est la Dental LT Clear V2 (FormLab®) (37).

Les taux de conversion obtenus nous ont également confortés dans l'idée que les sachets utilisés pour mettre les échantillons sous vide ne jouaient pas un rôle de filtre lumineux lors de la post-polymérisation car leurs valeurs n'étaient pas diminuées.

Passons maintenant à l'analyse proprement dite des données statistiques obtenues. Nous avons pu montrer l'existence d'une différence significative entre les groupes NVN et VVV.

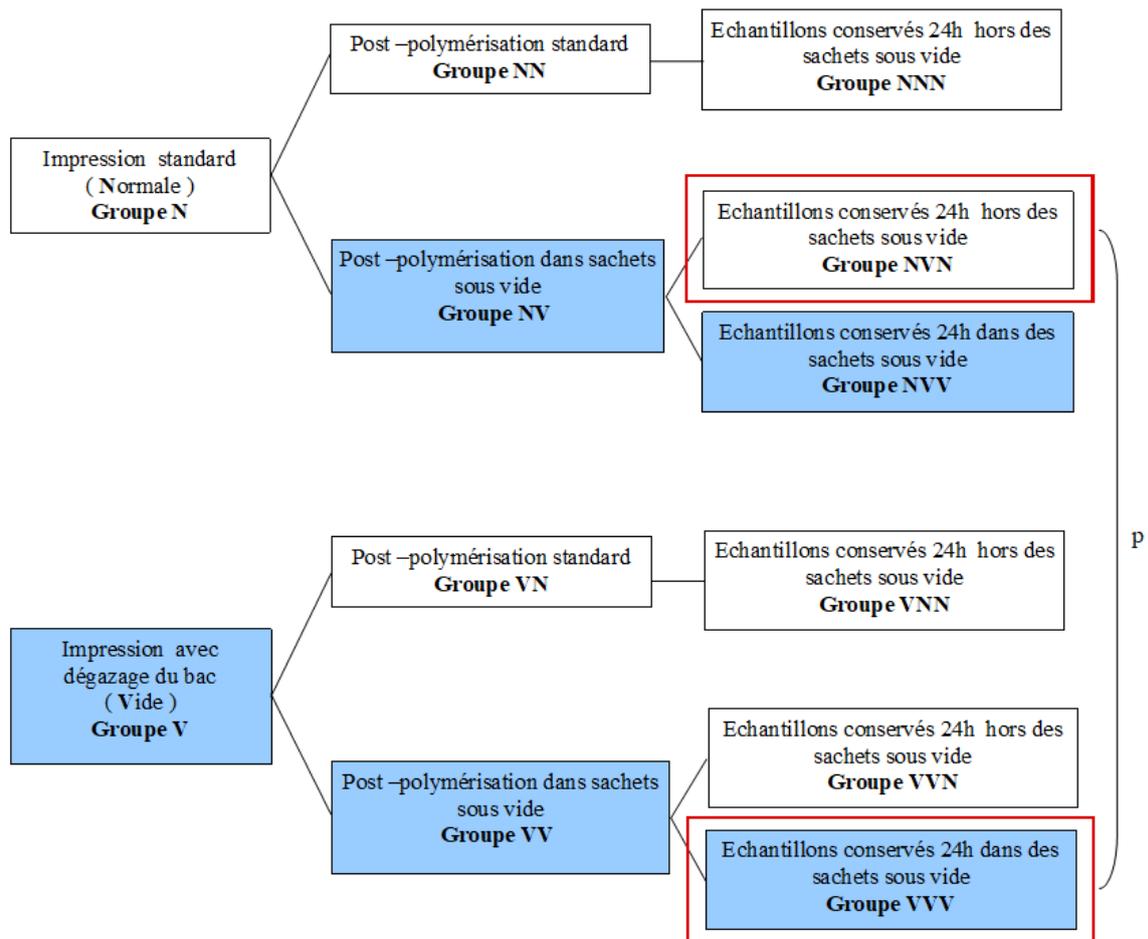


FIGURE 18: SCHEMA EXPLICATIF DES RESULTATS DE LA FTIR

Tout comme pour la dureté ce résultat ne semble pas cohérent.

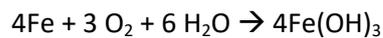
En effet s'il existait un réel bénéfice, sur le taux de conversion, à conserver les échantillons dans un sachet sous vide pendant 24h après la fin de la post-polymérisation, alors il existerait également une différence significative entre les groupes NVN et NVV ainsi qu'entre VVN et VVV.

Par ailleurs un point a attiré notre attention lors de la mise sous vide des échantillons : certains de ces derniers se sont collés entre eux lors de la mise sous vide et ont été post-traités dans cette position. Il est possible que les rayons lumineux du dispositif de post-traitement ne soient pas parvenus à atteindre certaines zones des échantillons.

Ceci a pu entraîner une baisse « artificielle » de taux de conversion, nous empêchant de conclure au réel bénéfice des sachets sous vide. Il serait peut être intéressant de se limiter à un échantillon par sachet pour éliminer ce biais.

Enfin, nous ne connaissons pas la composition exacte de l'atmosphère à l'intérieur des sachets sous vide. D'un point de vue physique, il est impossible que la mise sous vide nous permette d'éliminer l'oxygène présent dans les sachets. Ce procédé aboutit seulement à la diminution de la quantité totale de gaz dans le sachet.

A volume constant il y aurait donc eu moins de molécules de gaz (par exemple de dioxygène) donc théoriquement moins d'inhibition de la polymérisation par l'oxygène. Or dans notre cas le volume sachet n'est pas constant, nous ne savons donc pas si ce raisonnement est également applicable. Une solution pour éliminer le dioxygène de l'air aurait été d'entièrement le consommer en ayant recouru à des dispositifs spécifiques utilisés dans les domaines pharmaceutique et alimentaire. Ces derniers fonctionnent pour la plupart grâce à la réaction chimique du dioxygène de l'air avec du fer et de l'eau. Ceci aboutit à la formation d'oxyhydroxyde de fer. Cependant le temps nécessaire pour consommer tout l'oxygène dans un volume donné est en moyenne de 24h (38).



Réaction chimique des absorbeurs ferreux d'oxygène

3) POROSIMETRIE

Tout comme pour la dureté seule la porosimétrie de surface a été évaluée dans cette étude. Nous n'aurons donc pas d'indication sur la quantité de pores à l'intérieur des échantillons. En effet c'est une des limites de la technique utilisée ici. Pour constater de la présence de pores au cœur de l'échantillon il aurait fallu réaliser des coupes et les soumettre à un examen microscopique type microscopie à balayage qui permet de réaliser une analyse microstructurale (39).

De plus, du fait de l'utilisation d'une résine transparente nous avons pu constater la présence d'altération de l'état de surface des premières couches de certains échantillons, sûrement causée par un problème de diffraction dans la résine lors de l'impression. Ces défauts de surface peuvent être à l'origine d'un biais dans la mesure de la porosité des échantillons. Néanmoins le défaut est survenu de manière constante et donc homogène dans chaque groupe. Il ne devrait par conséquent pas occasionner de biais significatif lors de l'analyse statistique des résultats obtenus.

Les échantillons ont été imprimés à même le plateau de l'imprimante. Ils ont en suite été détaché de ce dernier à l'aide d'une spatule en métal qui peut être à l'origine de défauts de surface. Néanmoins cette opération est commune à tous les échantillons, par conséquent ce biais ne devrait pas engendrer de biais significatif des résultats de porosimétrie.

Tous les échantillons d'un même groupe ont été testés simultanément, il est donc impossible de calculer l'écart type du taux de porosités et de réaliser une analyse statistique.

Néanmoins, nous pouvons constater que le taux de porosité est sensiblement identique quels que soient les procédés d'impression et de post polymérisation appliqués. A l'exception du groupe témoin NNN qui présente un taux de porosité de 9,59%, là où les autres groupes présentent un taux compris entre 4,74 et 5,07%.

Par ailleurs, nous pouvons constater que le procédé d'impression, avec dégazage du bac de résine ou non, semble faire varier la taille des pores présents dans les échantillons.

En effet, les échantillons qui ont subi un dégazage du bac de résine avant impression (groupes V), semblent présenter des macropores de dimensions supérieures à ceux retrouvés dans les autres groupes. La différence est de l'ordre de 60 à 70 μm .

Une des explications de cette différence pourrait être la suivante : Lors du dégazage, la diminution de la pression partielle des gaz présents au-dessus de la résine, modifie l'équilibre thermodynamique du milieu. Le gaz présent dans les bulles d'air de très petits diamètres, va diffuser vers les bulles les plus grosses. Ceci abouti à une diminution du nombre de bulles de petit diamètre et une augmentation du volume des bulles de gros diamètre (40).

On assiste donc à la formation de bulles plus grandes, qui s'échappent ou non de la résine, et qui pourrait expliquer la différence de taille des pores constatée entre les groupes N et V.

Il aurait donc été intéressant de prolonger le dégazage du bac plus longtemps et/ou d'augmenter la quantité de vide créé dans l'enceinte à vide, afin améliorer le dégazage et supprimer le plus de bulles possible.

CONCLUSION

Bien que nous ne soyons pas parvenus à mettre en évidence l'existence d'une différence significative à l'aide de notre protocole, entre les échantillons réalisés de manière conventionnels et ceux intégrant une composante relative au vide, il ne reste pas pour important de continuer à rechercher des solutions pour augmenter le taux de conversion des résines utilisées dans les procédés d'impression 3D pour différentes raisons.

Parmi elles, nous pouvons évoquer le fait que l'impression 3D se présente de plus en plus comme une alternative concrète aux procédés d'usinages qui engendrent des pertes de matière première conséquentes de par leur principe soustractif. Dans un monde où nous cherchons sans cesse la manière d'augmenter le rendement des procédés, diminuer les coûts, diminuer nos consommations en matière première pour préserver nos ressources et notre environnement, les procédés additifs se présentent comme une alternative de choix à l'usinage.

Aussi, il faut garder à l'esprit que certains dispositifs imprimés tels que les plans de libérations occlusaux, les prothèses amovibles et les prothèses provisoires fixées sont destinés à rester dans la cavité buccale durant une période plus ou moins longue. Ainsi augmenter les propriétés mécaniques et le degré de conversion des dispositifs imprimés serait d'un intérêt majeur pour ralentir la détérioration et augmenter la biocompatibilité des objets concernés.

Vu le président du jury
le 28/09/21
F. Vaquer



Vu le directeur de thèse
le 22/09/21



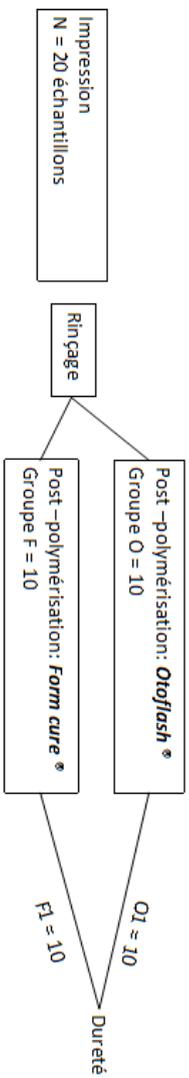
Vu le directeur de thèse
le 29/09/21



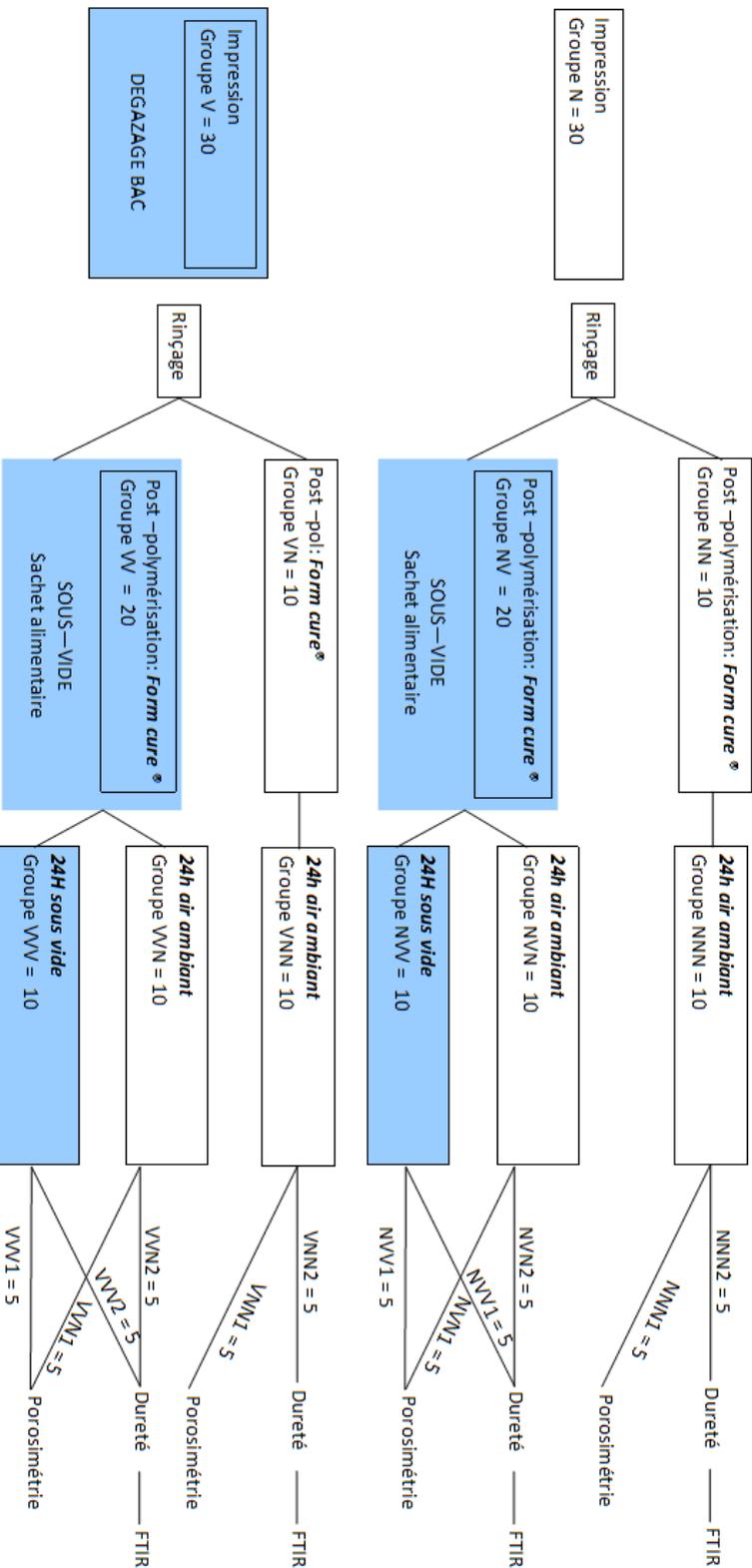
TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1: Caractéristiques générales des technologies d'impression 3D les plus utilisées à des fins médicales - Gianardi D& al	15
Figure 2 - Schéma général d'une imprimante FDM - Stansbury JW & al	16
Figure 3: Schéma d'une imprimante polyjet - Stansbury JW & al	17
Figure 4: Schéma d'une imprimante SLS - Stansbury JW & al	18
Figure 5: Schéma général d'une imprimante SLA - Stansbury JW & al	19
Figure 6: Schéma général d'une imprimante DLP - Stansbury JW & al	20
Figure 7: Schéma d'une imprimante DLP - LCD	21
Figure 8: Formule chimique des polymétacrylates (11).....	22
Figure 9: Capture d'écran de Chitubox.....	27
Figure 10: Schéma de l'empreinte laissée par l'indenteur dans un test de Vickers (26)	28
Figure 11: Echelle des duretés Shore (26).....	29
Figure 12: Schéma d'un indenteur shore D selon l'AFNOR ISO 868.....	30
Figure 13: Groupe et sous-groupes N	32
Figure 14: Groupe et sous-groupes V	33
Figure 15: Spectre d'absorption de l'échantillon NNN.....	34
Figure 16: Courbe de porosimétrie du groupe NVN	36
Figure 17: schéma explicatif des résultats des tests de dureté	40
Figure 18: Schéma explicatif des résultats de la FTIR.....	42

1/ Pré-étude



2/ Etude proprement dite



ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

1. Gianardi D, Volpi G, Garcia J. Fabrication additive-impression 3D dans le domaine de la santé. 2019;28.
2. Fichier STL — Documentation Algorithmes et Programmation 1 1.0 [Internet]. [cité 28 sept 2021]. Disponible sur: https://www.fil.univ-lille1.fr/~L1S2API/CoursTP/fichier_stl.html
3. Fichier de stéréolithographie. In: Wikipédia [Internet]. 2020 [cité 9 nov 2020]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Fichier_de_st%C3%A9r%C3%A9olithographie&oldid=175974851
4. Impression 3D. In: Wikipédia [Internet]. 2020 [cité 12 nov 2020]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Impression_3D&oldid=175485144
5. Notre histoire [Internet]. 3D Systems. 2017 [cité 10 août 2021]. Disponible sur: <https://fr.3dsystems.com/our-story>
6. Tapie L, Lebon N, Shindo K. CFAO en ingénierie biomédicale - Dentisterie prothétique numérique. 2019;26.
7. Napadensky E. Ink-Jet 3D printing of photopolymers materials: An emerging rapid prototyping technology. Vol. 2, Proceedings—RadTech Europe 05: UV/EB. 2005.
8. Stansbury JW, Idacavage MJ. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. Dent Mater. janv 2016;32(1):54-64.
9. Form 3 [Internet]. Formlabs. [cité 9 nov 2020]. Disponible sur: <https://formlabs.com/fr/3d-printers/form-3/>
10. Polyméthacrylate de méthyle - catalogue en-ligne - fournisseur de matériaux en petites quantités pour la recherche - Goodfellow [Internet]. [cité 8 nov 2020]. Disponible sur: <http://www.goodfellow.com/F/Polymethacrylate-de-methyle.html>
11. La chimie des polymères. :17.
12. Raskin A. Les résines composites. :37.
13. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR. Degree of conversion and mechanical properties of a BisGMA:TEGDMA composite as a function of the applied radiant exposure. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. févr 2008;84B(2):503-9.
14. Cook WD, Johansson M. The influence of postcuring on the fracture properties of photo-cured dimethacrylate based dental composite resin. J Biomed Mater Res. août 1987;21(8):979-89.
15. Pituru SM, Greabu M, Totan A, Imre M, Pantea M, Spinu T, et al. A Review on the Biocompatibility of PMMA-Based Dental Materials for Interim Prosthetic Restorations with a Glimpse into Their Modern Manufacturing Techniques. Materials. 28 juin 2020;13(13):2894.
16. V-Print splint - Matériaux d'impression 3D | VOCO GmbH [Internet]. [cité 22 juill 2021]. Disponible sur: <https://www.voco.dental/fr/digital/mat%C3%A9riaux/mat%C3%A9riaux-d-impression-3d/v-print-splint.aspx>

17. Les dispositifs médicaux [Internet]. VIDAL. [cité 11 août 2021]. Disponible sur: <https://www.vidal.fr/parapharmacie/utilisation/regles-bon-usage-parapharmacie/dispositifs-medicaux-dm-ce.html>
18. Leclerc J. Production du vide. 1999;26.
19. La désaération des résines de coulée - PolyesterShoppen.fr [Internet]. [cité 20 avr 2021]. Disponible sur: <https://polyestershoppen.fr/information/het-ontluchten-van-gietharsen>
20. Masson J-M. Fonderie et moulage de l'acier - Cas pratiques. 2005;19.
21. Composition de l'air [Internet]. Atmo France. 2018 [cité 12 nov 2020]. Disponible sur: <https://atmo-france.org/composition-de-lair/>
22. Park H-H, Lee I-B. Effect of glycerin on the surface hardness of composites after curing. J Korean Acad Conserv Dent. 2011;36(6):483.
23. Aromaa MK, Vallittu PK. Delayed post-curing stage and oxygen inhibition of free-radical polymerization of dimethacrylate resin. Dent Mater. sept 2018;34(9):1247-52.
24. Felder E. Dureté des corps et analyse qualitative. 2005;17.
25. François D. Essais mécaniques des métaux - Essais de dureté. 2005;21.
26. 14:00-17:00. ISO 868:2003 [Internet]. ISO. [cité 20 avr 2021]. Disponible sur: <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/03/48/34804.html>
27. Dureté Shore / DIDC / Micro DIDC [Internet]. Labomat Essor. [cité 20 avr 2021]. Disponible sur: <https://labomat.eu/fr/faq/604-durete-shore-didc-micro-didc.html>
28. Guide de la spectroscopie IRTF [Internet]. [cité 22 juill 2021]. Disponible sur: <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>
29. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. In: Wikipédia [Internet]. 2021 [cité 26 avr 2021]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Spectroscopie_infrarouge_%C3%A0_transform%C3%A9_de_Fourier&oldid=180835690
30. Moldovan M, Balazsi R, Soanca A, Roman A, Sarosi C, Prodan D, et al. Evaluation of the Degree of Conversion, Residual Monomers and Mechanical Properties of Some Light-Cured Dental Resin Composites. Materials. 30 juin 2019;12(13):2109.
31. Ledru Y. ETUDE DE LA POROSITE DANS LES MATERIAUX COMPOSITES STRATIFIES AERONAUTIQUES. :242.
32. Azizi N, Cubas YP, Orellana MF. A gas adsorption porosimetry analysis of Portland cement prepared by compaction vs. compaction with indirect ultrasonic agitation. Dent 3000 [Internet]. 3 nov 2014 [cité 20 avr 2021];2(1). Disponible sur: <http://dentistry3000.pitt.edu/ojs/index.php/dentistry3000/article/view/24>
33. Effect of Curing Methods and Temperature on Porosity in Acrylic Resin Denture Bases | Journal of the Pakistan Dental Association [Internet]. [cité 20 avr 2021]. Disponible sur:

<http://archive.jpda.com.pk/volume-21-issue-3/effect-of-curing-methods-and-temperature-on-porosity-in-acrylic-resin-denture-bases/>

34. Micromeritics: AutoPore IV [Internet]. Radaco. [cité 7 oct 2021]. Disponible sur: <https://www.radaco.com/produit/micromeritics-autopore-iv/>
35. Analyse de la porosité avec porosimétrie par intrusion de mercure | Delft Solids Solutions [Internet]. [cité 2 oct 2021]. Disponible sur: <https://www.solids-solutions.com/fr/rd/porosite-et-surface-specifique/analyse-de-la-porosite-avec-porosimetrie-par-intrusion-de-mercure/>
36. Reymus M, Lümekemann N, Stawarczyk B. 3D-printed material for temporary restorations: impact of print layer thickness and post-curing method on degree of conversion. *Int J Comput Dent.* :7.
37. Impression 3D de gouttières avec la Dental LT Clear Resin [Internet]. [cité 13 nov 2020]. Disponible sur: <https://support.formlabs.com/s/article/Printing-Splints-with-Dental-LT-Clear-Resin?language=fr>
38. Cichello SA. Oxygen absorbers in food preservation: a review. *J Food Sci Technol.* avr 2015;52(4):1889-95.
39. Microscopie électronique à balayage. In: Wikipédia [Internet]. 2021 [cité 11 août 2021]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage&oldid=185361535
40. Roussel J. TENSION SUPERFICIELLE [Internet]. [cité 3 oct 2021]. Disponible sur: https://femto-physique.fr/mecanique_des_fluides/tension-de-surface.php

Intérêt du vide dans les procédés de stéréo lithographie en odontologie

RESUME EN FRANÇAIS :

Depuis l'arrivée du numérique dans le milieu de la dentisterie, le champ d'application de la CFAO n'a cessé de croître. Maintenant, il nous est possible de réaliser des modèles, guides chirurgicaux, gouttières à l'aide d'imprimantes 3D. Si ce procédé innovant semble séduisant, il ne reste pas moins important de chercher à l'améliorer. C'est ce que nous avons tenté de faire, en réalisant un protocole expérimental visant à montrer l'intérêt du vide dans les procédés de stéréo-lithographie.

La résine liquide servant à l'impression a été dégazée dans une enceinte sous vide pour une partie des échantillons et la post polymérisation réalisée dans des sachets alimentaires sous-vide pour d'autres. Nous avons testé les paramètres suivants afin de répondre à notre problématique : dureté shore D, calcul du taux de conversion par FTIR et porosimétrie.

Nous avons obtenu des résultats significatifs pour certains groupes d'échantillons, sans pour autant réussir à dégager une réelle cohérence. A l'aide de notre protocole, nous ne sommes donc pas parvenu à conclure à l'existence d'un réel intérêt à intégrer du vide dans le protocole d'impression 3D.

TITRE EN ANGLAIS: Vacuum interest in stereo lithography processes in dentistry

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Chirurgie dentaire

MOTS-CLES : Impression 3D, SLA, Vide, Polyméthacrylate, Dureté, Shore D, FTIR, Porosimétrie, Taux de conversion, biocompatibilité, Etude expérimentale

INTITULE ET ADRESSE DE L'UFR OU DU LABORATOIRE :

Université Toulouse III-Paul Sabatier

Faculté de chirurgie dentaire 3 chemin des Maraîchers 31062 Toulouse Cedex

Directeurs de thèse : Dr Julien DELRIEU & Dr Karim NASR