



HAL
open science

Photopolymérisation de formulations composites : étude de l'évolution des propriétés optiques

Faten Aloui

► **To cite this version:**

Faten Aloui. Photopolymérisation de formulations composites : étude de l'évolution des propriétés optiques. Polymères. INSA de Rouen, 2015. Français. NNT : 2015ISAM0001 . tel-01158463

HAL Id: tel-01158463

<https://theses.hal.science/tel-01158463>

Submitted on 1 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE

Présentée à :

L'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen

En vue de l'obtention du grade de :

Docteur en « Chimie Macromoléculaire »

Par

Faten ALOUI

Photopolymérisation de formulations composites :
étude de l'évolution des propriétés optiques

27 Mars 2015

Devant le jury composé de :

Pr Xavier ALLONAS

Pr Jean-Pierre COUVERCELLE

Pr Etienne FLEURY

Pr Philippe LEBAUDY

Pr Laurence LECAMP

Rapporteur, Université de HAUTE-ALSACE

Président, Université de BOURGOGNE

Rapporteur, INSA de LYON

Co-directeur, Université de ROUEN

Co-directeur, Université de ROUEN

A mes parents,

&

mes petits frères,

&

ma grande sœur Noura

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Polymères, Biopolymères et Surfaces (UMR 6270) dans l'équipe Matériaux Moléculaires de l'INSA de ROUEN.

Je tiens à remercier le Dr Thierry JOUENNE, directeur du laboratoire Polymères, Biopolymères et Surfaces, ainsi que le Pr Fabrice BUREL, directeur de l'équipe Matériaux Moléculaires de m'avoir accordé la possibilité de réaliser mon doctorat dans son équipe.

Je remercie le Professeur Xavier ALLONAS de l'Université de Haute-Alsace et le Professeur Etienne FLEURY de l'INSA de Lyon d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Je tiens également à remercier le Professeur Jean-Pierre COUVERCELLE de l'Université de Bourgogne d'avoir accepté de participer à cette évaluation.

J'adresse mes sincères remerciements et ma gratitude à mes 'chefs', les Pr Philippe LEBAUDY et Laurence LECAMP, pour la qualité de leur encadrement, pour leurs aides et conseils sur le plan professionnel ainsi que sur le plan humain, leurs encouragements et leur présence à mes côtés durant toutes les phases de ce projet de recherche. Je tiens à exprimer aussi ma reconnaissance envers eux pour leur patience, leur persévérance et leur excellent suivi durant toute la phase de rédaction.

Merci à toute l'équipe Matériaux Moléculaires pour les bons moments passés au laboratoire, je remercie en particulier Majed et Catherine... Merci aussi à Yuyu,

Juan, Arlette, Mehdi et Jérémy. Je pense aussi à Martin, Jérôme, Hanbin, Louise et Issam que j'ai trouvés avant moi dans ce laboratoire.

Un grand Merci à mes amis et à toutes les personnes que j'ai connu à Rouen : en particulier à ma compatriote Hanen et à mes chers amis Ali et Liza pour les moments inoubliables vécus durant ces quatre ans.

Enfin, je tiens à dire que je serai toute ma vie reconnaissante à mes chers parents Mohammed et Ikram. Si je suis aujourd'hui Docteur, c'est grâce à eux et pour eux.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Bibliographie	
I Les formulations chargées photopolymérisables	4
I.1 Composition générale des résines composites.....	4
I.2. Les formulations chargées pour peintures	7
I.3. Les formulations chargées utilisées en odontologie	11
I.3.1. La matrice organique	11
I.3.2. Le renfort	14
I.3.3. Les limites	16
I.4. Les formulations chargées photopolymérisables par stéréolithographie.....	17
I.4.1. Principe de la stéréolithographie	17
I.4.2. Composition des formulations	18
I.4.3. Les limites	23
I.5. Conclusion et problématique.....	23
II La diffusion de la lumière dans les formulations chargées.....	24
II.1 Généralités	24
II.2 Origine et effet de la diffusion de la lumière sur la photopolymérisation des formulations chargées.....	25
II.2.1. Ecart entre les indices de réfraction matrice / charge.....	25
II.2.2. Influence de la taille et de la géométrie des particules.....	29
II.3. Conclusion	30

III	Indice de réfraction et paramètres influants.....	31
III.1	Généralités	31
III.2	Paramètres influant sur la valeur intrinsèque de l'indice de réfraction d'un milieu	33
III.3	Paramètres influant sur la valeur intrinsèque de l'indice de réfraction d'une charge minérale.....	39
III.4	Paramètres influant sur la valeur de l'indice de réfraction d'un matériau composite.....	41
III.4.1	Influence de la composition chimique	41
III.4.2	Influence de la température	42
III.4.3	Influence de la polymérisation	43
	Conclusion.....	44

Chapitre 2 : Relation indice de réfraction–conversion de formulations photopolymérisables

	Introduction	53
I	Techniques de suivi temporel de la variation d'indice de réfraction	54
I.1	Etat de l'art.....	54
I.1.1	L'interférométrie	54
I.1.2	La réfractométrie.....	56
I.2	Choix de l'appareil.....	57
I.2.1	Principe de mesure de l'indice de réfraction	57
I.2.2	Validation de la technique pour la mesure en temps réel de l'indice de réfraction durant une réaction de photopolymérisation	58
II	Choix des formulations photoréticulables.....	59
II.1	Choix des monomères.....	59

II.2	Choix des photoamorceurs	62
III	Mise au point des conditions de suivi de la réaction de photopolymérisation	63
III.1	En spectroscopie RTIR	63
III.2	En réfractométrie	65
IV	Etude des résines acryliques	65
IV.1	Relation Indice-Conversion	65
IV.2	Influence des paramètres intrinsèques à la formulation sur la relation Indice-Conversion	68
IV.2.1	Influence de la nature du photoamorceur	68
IV.2.2	Influence de la composition de la formulation	70
IV.3	Interprétation de l'allure des courbes Indice-Conversion	72
IV.3.1	Première hypothèse	74
IV.3.2	Deuxième hypothèse	75
IV.3.3	Conclusion	75
V	Etude d'une résine époxy	76
V.1	Relation Indice-Conversion	76
V.2	Interprétation de l'allure de la courbe Indice-Conversion	78
VI	Etude d'un système hybride acrylate / époxy	80
VI.1	Choix de la nature du système étudié	80
VI.2	Choix de la composition du système étudié	81
VI.3	Influence de la présence de la résine époxy sur la cinétique de photopolymérisation de la résine acrylique	82
VI.4	Influence de la présence de la résine acrylique sur la cinétique de photopolymérisation de la résine époxy	85

VI.5 Photopolymérisation simultanée des deux résines.....	91
Conclusion.....	95

Chapitre 3 : Influence des facteurs cinétiques sur la relation indice-conversion

Introduction.....	98
I Influence de la variation de l'intensité du rayonnement sur la relation indice-conversion.....	98
I.1 Dans le cas de la formulation 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA.....	98
I.2 Dans le cas de la résine Br-DGEBA.....	100
I.3 Conclusion.....	101
II Influence de la température dans le cas de la formulation Bis-GMA / TEGDMA.....	102
II.1 Sur la relation indice-conversion.....	102
II.2 Sur l'indice de réfraction du matériau à conversion finale.....	106
II.3 Sur l'indice de réfraction de la formulation à conversion constante.....	110
III Influence de la température dans le cas de la résine Br-DGEBA.....	111
III.1 Sur la relation indice-conversion.....	111
III.2 Sur l'indice de réfraction du matériau à conversion finale.....	112
III.3 Sur l'indice de réfraction de la formulation à conversion constante.....	114
IV Influence de la température dans le cas de la formulation Bis-GMA / Br-DGEBA.....	116
Conclusion.....	122

Chapitre 4 : Propriétés optiques de formulations chargées

Introduction.....	124
-------------------	-----

I	Mise au point de la technique de mesure de la transparence d'un système monomère + polymère.....	125
I.1	Influence de l'écart d'indice de réfraction entre le monomère et le polymère.....	125
I.2	Influence de la taille des particules sur la transparence.....	129
II	Etude de l'évolution des propriétés optiques de différentes formulations chargées au cours de leur photopolymérisation.....	131
II.1	Choix des charges	131
II.2	Détermination de l'indice de réfraction de la charge	133
II.3	Cas des formulations transparentes devenant opaques	133
II.4	Cas des formulations opaques devenant transparentes	136
II.4.1	Formulations à base de silice I.....	136
II.4.2	Formulations à base de silice II.....	141
II.4.3	Amélioration de l'interface silice II-matrice par silanisation	143
II.4.3.1	Principe	143
II.4.3.2	Protocole expérimental.....	143
II.4.3.3	Détermination de l'indice de réfraction de la silice II fonctionnalisée	144
II.4.3.4	Effet de la modification de l'interface sur les propriétés optiques des matériaux	145
	Conclusion	147

Chapitre 5 : Modélisation de l'intensité du rayonnement et des profils de conversion dans les systèmes chargés à propriétés optiques variables

	Introduction	150
I	Choix du modèle	152

I.1	Modèle à 2 flux.....	152
I.2	Modèle à 4 flux.....	153
I.3	Justification du modèle retenu	155
II	Description et validation du modèle	155
II.1	Détermination des paramètres nécessaires à la modélisation	155
II.2	Hypothèses simplificatrices.....	156
II.3	Validation du modèle sur couche mince dans le cas du système monomère + polymère à base de TEGDMA.....	157
III	Application du modèle aux systèmes étudiés	159
III.1	Cas du système TEGDMA + polyTEGDMA.....	159
III.2	Cas du système Bis-GMA / TEGDMA + silice I.....	163
III.3	Cas du système Bis-GMA / TEGDMA + pyrex	165
III.4	Cas du système Bis-GMA / TEGDMA + silice III.....	167
III.5	Comparaison des profils de conversion en fonction du système.....	167
IV	Application aux matériaux épais.....	169
	Conclusion.....	174
	Conclusion générale.....	178
	Annexes.....	182

Introduction générale

De nos jours, la polymérisation des résines par voie photochimique est une technique de choix pour la fabrication de matériaux polymères, remplaçant ainsi la polymérisation thermique. Cette méthode possède en effet plusieurs avantages qui ont contribué à la multiplication et au développement de ses applications : la sélectivité de l'activation des fonctions chimiques, la reproductibilité du procédé, la qualité du produit final, la rapidité du procédé de séchage, les faibles dépenses en énergie et en coût, et l'affranchissement de l'utilisation du solvant qui permet de réduire les émissions polluantes et de préserver l'environnement.

Les progrès réalisés dans le domaine de la photopolymérisation sont liés, entre autres, au développement de nouvelles formulations photoréticulables répondant à des critères spécifiques et à l'apparition de nouvelles technologies d'irradiation comme les LED (light emitting diode) et le laser.

Les résines photodurcies sont utilisées dans différents domaines d'application : la microélectronique, les revêtements (vernis et peintures), le milieu médical (ciments dentaires, verres ophtalmiques organiques, prothèses et implants osseux ...) ...

Les résines composites représentent une classe importante des résines durcies par voie photochimique. L'introduction de charges dans les formulations permet d'améliorer les propriétés (esthétiques, mécaniques, optiques ...) des matériaux finaux et d'assurer leur durabilité dans le temps. La matrice organique qui joue le rôle de liant entre les charges peut ensuite être éliminée du matériau final en vue de l'obtention d'objets céramiques fabriqués par stéréolithographie.

Cependant, le procédé de photopolymérisation n'est pas sans limite. Son inconvénient majeur est la faible pénétration du rayonnement amorçant la

polymérisation, particulièrement dans les matériaux chargés et/ou épais. L'utilisation de ce procédé est de ce fait souvent limitée aux couches minces (quelques micromètres à quelques millimètres), la fabrication d'objets épais étant plutôt réalisée couche par couche (stéréolithographie). Une meilleure compréhension des interactions rayonnement-matière peut alors permettre d'optimiser ce procédé.

Selon la nature homogène ou non du milieu du point de vue optique, les interactions rayonnement-matière sont fondamentalement différentes. Pour un système homogène, ces interactions sont uniquement dues à l'absorption du rayonnement par le milieu. Cette absorption peut être constante ou variable selon la composition chimique de la formulation. A ce phénomène d'absorption, s'ajoute, dans le cas des systèmes hétérogènes, un phénomène de diffusion de la lumière. Comme pour l'absorption, selon la composition de la formulation, cette diffusion peut être constante ou évolutive au cours de la réaction. Ce sont l'évolution de cette diffusion dans une formulation hétérogène et ses conséquences sur l'homogénéité du matériau formé qui vont faire l'objet de cette étude.

Cette thèse se décomposera en cinq chapitres.

Le premier chapitre dressera un état de l'art des travaux réalisés dans le domaine de la photopolymérisation des formulations chargées. Une attention particulière sera portée au phénomène de diffusion de la lumière et sur les causes responsables de ce phénomène.

Le deuxième chapitre, à caractère expérimental, sera consacré à la mise au point d'une technique de suivi de l'évolution en temps réel de l'indice de réfraction du milieu durant sa photopolymérisation et à l'étude de la variation des propriétés

optiques de diverses résines en l'absence de charges. Nous essaierons en particulier, pour chaque type de formulation étudiée, d'établir une relation entre l'indice de réfraction du milieu et la conversion chimique. Nous caractériserons ensuite l'influence de la nature de la résine, du photoamorceur, ainsi que de la composition chimique de cette formulation sur les relations établies.

Le troisième chapitre portera sur l'influence des facteurs cinétiques (température et intensité du rayonnement) sur les relations indice-conversion des formulations non chargées.

L'étude des systèmes chargés fera l'objet du quatrième chapitre. Des charges de nature et de taille variables seront incorporées dans les formulations précédentes et la variation des propriétés optiques des systèmes composites engendrée par la présence de ces charges sera alors étudiée.

Enfin, dans le dernier chapitre, les résultats expérimentaux issus des chapitres précédents seront utilisés pour modéliser, dans un premier temps, l'évolution de l'intensité du rayonnement dans l'échantillon au cours de la photopolymérisation et, dans un second temps, les cinétiques de photopolymérisation de ces systèmes chargés en fonction des conditions opératoires de réaction. Cette modélisation permettra une meilleure compréhension des phénomènes physicochimiques ayant lieu lors de la photopolymérisation de formulations chargées.

Chapitre 1

Bibliographie

Introduction

Le but de ce chapitre bibliographique est de présenter les travaux réalisés dans le domaine des matériaux composites obtenus par photopolymérisation et d'identifier les difficultés et solutions proposées pour étendre l'utilisation de ce procédé.

La première partie de chapitre sera donc consacrée aux formulations photopolymérisables chargées. Nous nous intéresserons à leur composition, au rôle de chaque constituant dans ces formulations, à leurs éventuelles applications et aux limites rencontrées par les chercheurs lors de l'élaboration des matériaux composites sous UV.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée au phénomène de diffusion de la lumière, principal facteur limitant le développement des résines composites photoréticulables. Nous nous intéresserons en particulier à l'origine et aux conséquences de ce phénomène, et définirons un certain nombre de grandeurs physico-chimiques essentielles à la compréhension de l'évolution de la polymérisation dans la formulation composite.

I Les formulations chargées photopolymérisables

I.1 Composition générale des résines composites

Les résines composites combinent une phase dispersante ou matrice organique à une phase dispersée qui est la charge inorganique. La phase organique sert de liant et facilite la mise en œuvre de la formulation. De façon générale, elle représente 25 à 50% du volume du composite et comprend la résine, les abaisseurs de viscosité, le photoamorceur et divers additifs (inhibiteurs d'oxygène, agents mouillants, antimousses, stabilisants, plastifiants, retardateurs de vieillissement, promoteurs d'adhésion...) ¹.

Les résines de type acrylique et époxy sont les plus utilisées dans les formulations photoréticulables chargées. L'intérêt des résines acryliques réside dans leur grande réactivité, la rapidité de durcissement, la diversité des produits disponibles (molécules à squelette polyéther, uréthane, époxy, polyester) permettant une bonne balance entre réactivité et viscosité, et la possibilité d'obtenir des réseaux fortement réticulés donc des matériaux présentant une grande dureté². Les résines époxy, beaucoup moins nombreuses sur le marché, conduisent, quant à elles, à des matériaux présentant de bonnes propriétés mécaniques, une bonne isolation et stabilité thermique, une bonne résistance aux solvants et une bonne adhésion aux supports³. On peut également noter le développement de résines biocompatibles, biodégradables et moins toxiques pour des applications particulières telles que les implants et les prothèses^{4,5}.

La phase inorganique représente généralement de 50 à 75% du volume du composite. Les composites photoréticulables actuels contiennent majoritairement des particules variant par la composition et la taille comme nous le verrons par la suite.

Pour améliorer la compatibilisation entre les deux phases et éviter les phénomènes d'agrégation des charges et de séparation de phase, un procédé de couplage chimique peut être envisagé. Des agents de couplage de type organosilane, comme le 3-méthacryloyloxypropyl-triméthoxysilane ou le 2-(3,4-époxy-cyclohexyl)éthyl-triméthoxysilane (figure 1), sont ainsi utilisés en odontologie^{1,6}. En présence d'eau, les groupes méthoxy (-OCH₃) sont hydrolysés en silanol (-Si-OH) qui peuvent se lier aux silanols présents à la surface des charges de silice par formation d'une liaison siloxane (-Si-O-Si). Le groupe méthacrylique situé à l'autre extrémité de l'organosilane peut ensuite former une liaison covalente avec la résine du composite lors de la polymérisation, assurant ainsi l'union entre les phases organique et inorganique.

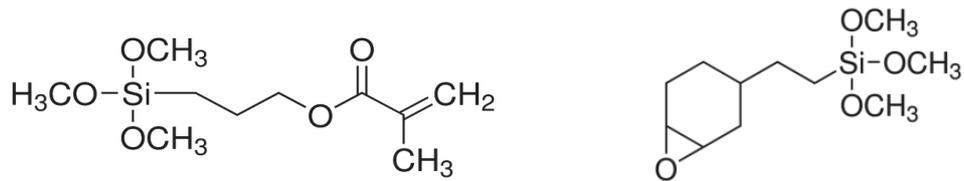


Figure 1 : Exemples d'agents de couplage de type silane

D'après la littérature portant sur la photopolymérisation des formulations chargées, on peut classer les matériaux obtenus en trois grands domaines d'application majeurs (figure 2) : les peintures, les matériaux composites et les matériaux céramiques.

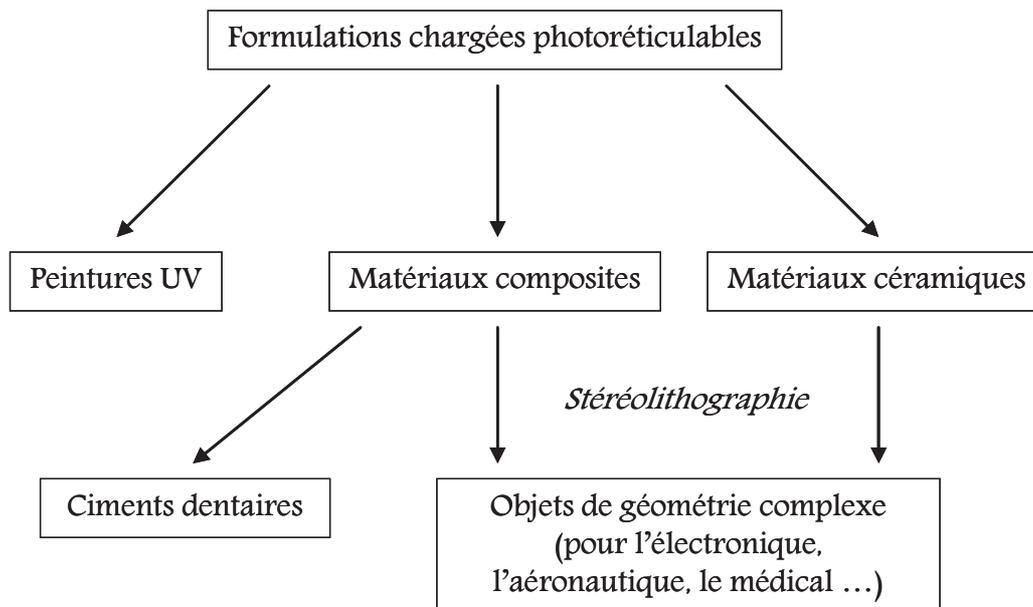
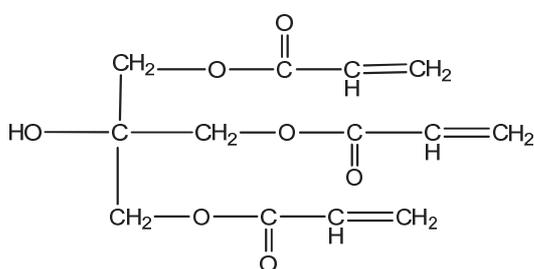


Figure 2 : Les principaux domaines d'application des résines composites photoréticulables

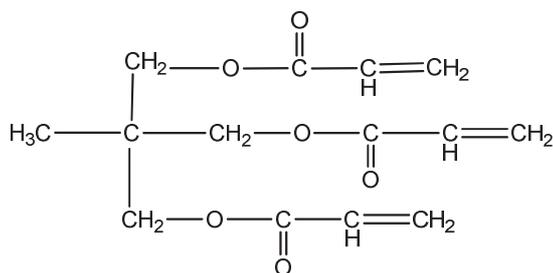
Nous allons maintenant nous intéresser plus précisément aux formulations utilisées dans ces trois grands domaines d'application.

I.2. Les formulations chargées pour peintures

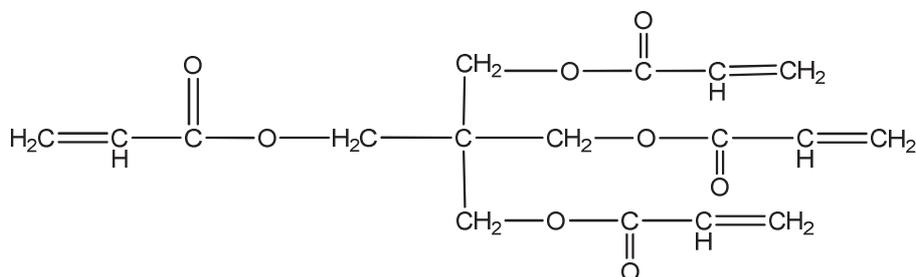
Les résines utilisées dans les peintures UV sont les acrylates et leurs dérivés qui polymérisent par voie radicalaire (figure 3), ou les époxy, oxétane et vinyl éther qui polymérisent par voie cationique (figure 4) ⁷. Les résines époxy acrylate ⁸⁻¹⁰ et époxy ^{11,12} sont les plus rapportées dans la littérature.



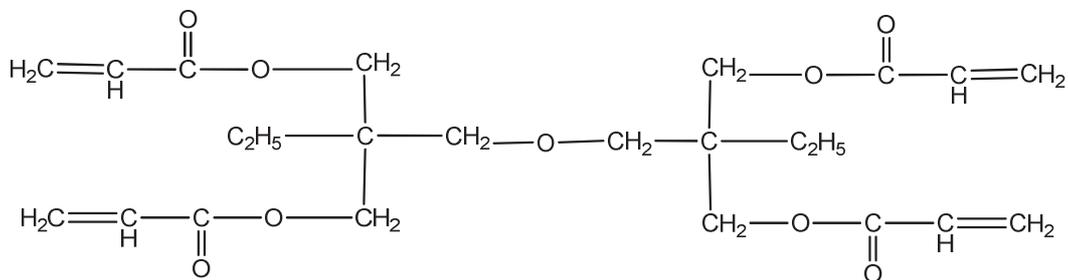
Triacrylate de pentaérythritol (TAPE)



Triacrylate de triméthylolpropane (TATMP)

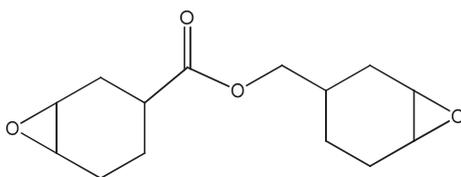


Tétracrylate de pentaérythritol (4TAPE)

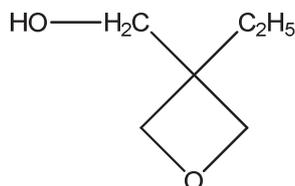


Tétracrylate de ditriméthylol propane (4TADiMPA)

Figure 3 : Exemples de résines acryliques utilisées dans les peintures UV



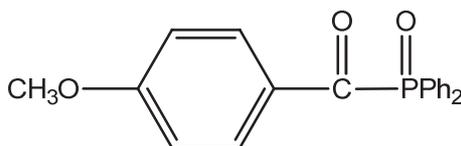
3,4-époxy cyclohexane-carboxylate de 3',4'-époxy cyclohexylméthyle (UVR 1500[®])



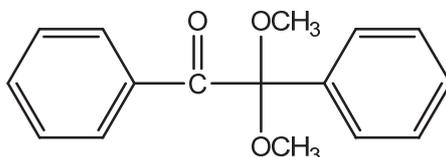
2-éthyl-2-(hydroxyméthyl) oxétane (TMPO)

Figure 4 : Exemple de formulation à base de résine époxy utilisée dans les peintures UV

Les systèmes photoamorceurs utilisés dans les peintures polymérisant par voie radicalaire sont généralement une combinaison de deux photoamorceurs de type I ou II¹³ (figure 5).



Oxyde de p-méthoxybenzoyl-diphényl-phosphine (OPMBDP)



2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (Irgacure 651[®])

Figure 5 : Exemples de photoamorceurs de type I classiquement utilisés dans les peintures UV¹⁰

Ces combinaisons permettent d'améliorer légèrement l'épaisseur photoréticulable des films pigmentés obtenus grâce à l'effet photoéclaircissant apporté par les oxydes d'acylphosphine. Dans le cas des peintures polymérisant par voie cationique, des photoamorceurs de type sel d'iodonium ou de sulfonium sont couramment utilisés ¹⁴.

Le tableau 1 présente quelques exemples de matrices organiques entrant dans la composition de peintures UV développées dans la littérature.

Résine	Diluant(s)	Système photoamorceur	Auteurs
Epoxy carboxylate (UVA 1500 [®]) (60%)	TMPO (40%)	Irgacure 250 (3%)	Azan <i>et al</i> ¹² (2007)
Epoxydiacrylate de bisphénol A (Photomer 3016 [®]) (60%)	TATMP (40%)	OPMBDP (2,5%) + Irgacure 651 (0,5%)	Macarie <i>et al</i> ¹⁰ (2008)
Epoxy diacrylate (50%)	4TAPE / 4TADiMPA ou TAPE / TATMP (50%)	Oxyde d'acylphosphine (3%) + benzophénone (1,5%) / triéthylamine (3%)	Kardar <i>et al</i> ⁹ (2014)

Tableau 1 : Exemples de composition de matrices organiques pour peintures UV

Les charges incorporées dans les peintures UV sont principalement des pigments. Ils peuvent être d'origine minérale (oxydes métalliques) ou organiques (azoïques, phtalocyanines ...). On trouve ainsi des pigments minéraux blancs (TiO₂; ZnS + BaSO₄...), noirs (noir de carbone, oxyde de fer noir...), colorés (oxydes de fer, chromates de plomb, vanadate de bismuth ...), des pigments à effets (métallisé à base d'aluminium, nacré...), ou des pigments fonctionnels (anticorrosion : Zn₃(PO₄)₂. 4H₂O ; ZnO ...). Les pigments

organiques sont plus sensibles à la chaleur et leur prix est plus élevé. D'autres charges de type carbonate (craie, calcite...), silice, silicate (talc, mica ...) et sulfate (sulfate de baryum ...) peuvent également être ajoutées pour améliorer la qualité du film de peinture.¹⁵

En général, la quantité de pigment introduite dans la formulation est limitée car elle altère les propriétés mécaniques du matériau. Macarie *et al*¹⁰ ont ainsi étudié des formulations pigmentées bleu, vert, rouge et blanc, chargées à 5 et 15% en masse. De même, Kardar *et al*⁸ ont étudié des formulations variées d'époxy acrylates chargées à 10% de TiO₂ tandis que Scierka *et al*¹¹ ont travaillé sur des formulations à base de résine époxy renfermant 15% maximum de TiO₂.

Par ailleurs, il est à noter que les épaisseurs de peintures photopolymérisables varient en fonction de la nature et de la teneur en charges et ne dépassent pas les 50 à 100 µm. Des films plus épais sont caractérisés par une mauvaise réticulation en profondeur qui se traduit par une mauvaise adhérence sur le substrat qu'ils recouvrent⁹. La réalisation de films épais permettant d'avoir un pouvoir couvrant optimal nécessite donc d'appliquer la peinture en plusieurs couches.

L'oxyde de titane est connu comme le pigment ayant le plus d'impact sur la limitation de l'épaisseur photopolymérisable des films par rapport aux autres pigments colorés¹⁰. A titre d'exemple, Kardar *et al*⁹ ont travaillé sur des films de peintures de 70 µm d'épaisseur, et ont trouvé que la conversion maximale de la résine ne dépasse pas 15% pour une teneur de TiO₂ de 10%, Macarie *et al*¹⁰ ont obtenu une conversion maximale de 50% avec 5% de TiO₂ pour une épaisseur maximale du film de 120 µm, par rapport à 75% pour un film non chargé. La figure 6 présente par ailleurs les résultats d'une simulation des profils de conversion d'un film de peinture à base d'UVA 1500 ® et de TMPO pigmenté avec 10% d'oxyde de titane obtenus par Azan *et al*¹². Ceux-ci montrent un important gradient

de conversion (80%) pour une épaisseur de seulement $10\ \mu\text{m}$ ¹². Les auteurs ont expliqué ce gradient par la faible intensité du rayonnement parvenant sur la face non irradiée de l'échantillon.

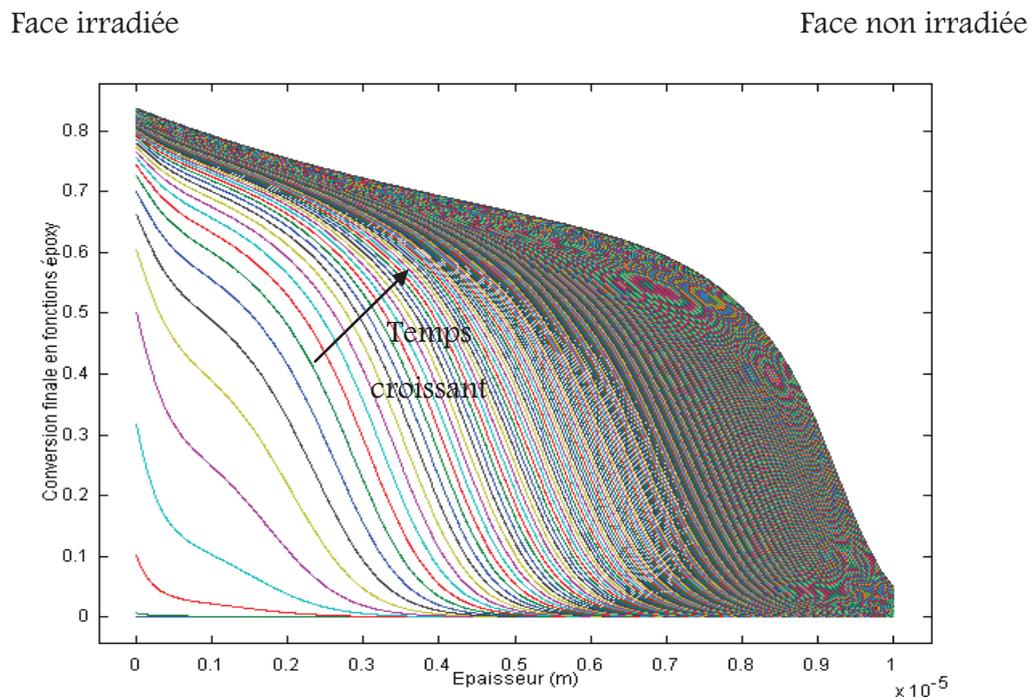
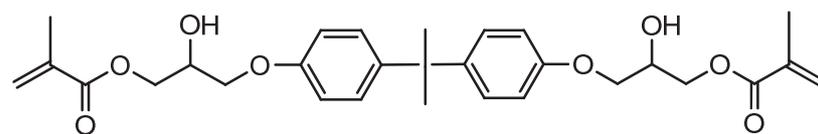


Figure 6 : Gradient de conversion dans l'épaisseur d'un revêtement à base d'UVR 1500[®] contenant 10% de TiO₂

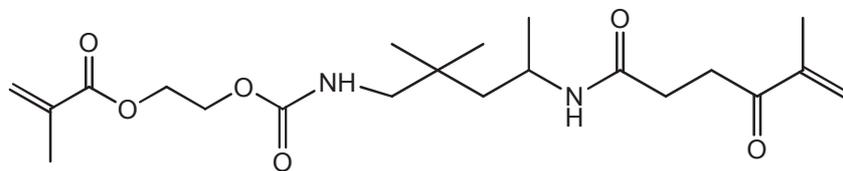
I.3. Les formulations chargées utilisées en odontologie

I.3.1. La matrice organique

Dans les composites dentaires, la matrice organique représente 25 à 50% de la masse totale du matériau final. Les résines les plus souvent utilisées sont deux éther acrylates (figure 7) : le diméthacrylate de glycidyle et de bisphénol A (Bis-GMA) et l'uréthane diméthacrylate (UDMA)^{4,16-21}.



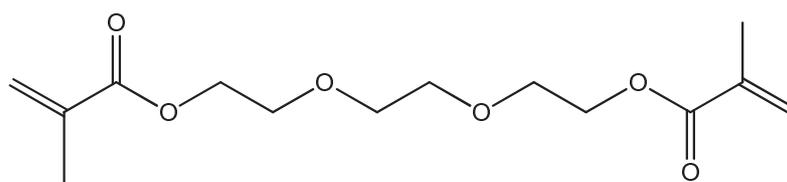
Bis-GMA (M = 512 g/mol)



UDMA (M = 498 g/mol)

Figure 7 : Formules des résines acrylate utilisées dans les ciments dentaires

En raison de leur forte viscosité, le Bis-GMA et l'UDMA sont toujours mélangés à un diluant réactif pour faciliter la mise en œuvre. Dans le cas des composites dentaires, on utilise des diluants comme le méthacrylate de méthyle (MMA), le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA), le diméthacrylate de diéthylène glycol (DEGDMA) ou le diméthacrylate de triéthylène glycol (TEGDMA) (figure 8). Ce dernier est le diluant le plus utilisé et sa proportion massique dans la formulation varie alors entre 10 et 50% en fonction de la quantité des charges incorporées ¹.



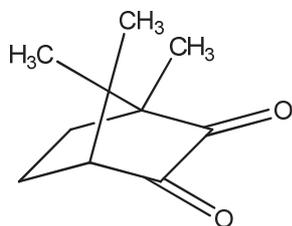
TEGDMA (M = 286 g/mol)

Figure 8 : Formule d'un des diluants réactifs utilisés dans les ciments dentaires

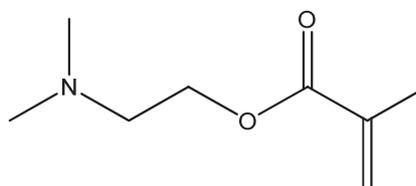
En général, la conversion finale augmente avec la proportion du diluant comme démontré par Floyd *et al* ²¹. Malheureusement, l'augmentation de la quantité de diluant conduit en même temps à une plus forte contraction du réseau, ce qui présente un

inconvenient pour la fabrication d'objets tridimensionnels à géométrie définie. Ainsi, par exemple, le Bis-GMA présente une plus faible contraction de volume (3 à 5%) que l'UDMA (5 à 9%) et que le diluant MMA (21%). Par conséquent, le diluant est en général présent à raison de 20 à 30% en masse dans la matrice.

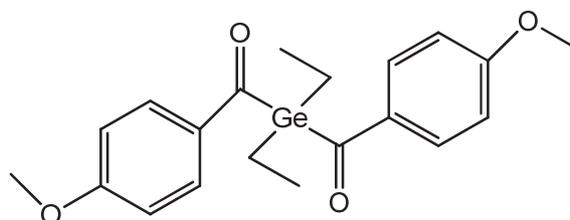
Le choix du système photoamorceur est quant à lui guidé par l'application finale. En effet, le photodurcissement des ciments dentaires se faisant dans la majorité des cas directement dans la dent concernée, on utilise une source d'irradiation émettant dans le domaine du visible, moins dangereux qu'une source de rayonnement UV. La combinaison camphorquinone (CQ) / méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (DMAEMA) est donc le système photoamorceur le plus adapté et mentionné dans les travaux cités ^{1,4,16,18,19,23} dans ce domaine. En effet, la camphorquinone présente un maximum d'absorbance à 470 nm. Ce système photoamorceur est généralement présent à hauteur de 0,1-1% en masse dans la formulation.



Camphorquinone (CQ)



Méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle
(DMAEMA)



Bis-(4-méthoxybenzoyl)diéthylgermanium (Ivocerine[®])

Figure 9 : Formules de systèmes photoamorceurs utilisés dans les ciments dentaires

Plus récemment, N. Moszner *et al* ²² ont rapporté l'utilisation d'un nouveau photoamorceur à usage dentaire beaucoup plus efficace que la camphorquinone et ne nécessitant pas l'utilisation d'amine associée. Il s'agit du Bis-(4-méthoxybenzoyl)diéthylgermanium (Ivocerine[®]) qui présente un maximum d'absorption pour $\lambda = 408$ nm.

I.3.2. Le renfort

Selon la taille des charges incorporées dans les composites dentaires, le renfort représente 35 à 70% de la masse totale du matériau final.

Les charges ajoutées pour augmenter la résistance à la fracture et à l'usure, ainsi que la stabilité dimensionnelle des matériaux, sont essentiellement à base de verre, de quartz ou de silice. Leur présence permet également de diminuer l'absorption de l'eau et de limiter l'exothermie de la réaction de photopolymérisation. D'autres charges de type dioxyde de titane (TiO_2) et oxyde d'aluminium (Al_2O_3) sont également ajoutées afin d'augmenter l'opacité du composite dentaire. Le quartz et la silice n'étant pas radio-opaques, l'ajout d'oxydes de zinc, de zirconium, de strontium et/ou de baryum ^{19,23} confère au composite son caractère radio-opacifiant.

Le tableau 2 présente les tailles des charges utilisées dans les composites dentaires ¹. Initialement utilisées, les macrocharges de verre ou de quartz de taille comprise entre 1 et 50 μm ont ensuite donné naissance par broyage à des particules plus petites : des midi- et minicharges dont la taille de particules variait entre 0,1 et 10 μm . Puis, avec le développement de nouveaux procédés de synthèse, des microcharges à base de SiO_2 de l'ordre de 40 nm de diamètre ont été obtenues par pyrolyse ou précipitation, et incorporées aux particules de plus grosse taille pour former des systèmes hybrides.

Famille	Nature	Taille (μm)	Pourcentage massique (%)
Macrocharges	Quartz ou verre	1-50	70-80
Microcharges	SiO_2	0,04-0,05	35-70
Midicharges	Quartz ou verre	1-10	-
Minicharges	Quartz ou verre	0,1-1	-
Midihybrides	Quartz ou verre / SiO_2	1-10 / 0,04	80-90
Minihybrides	Quartz ou verre / SiO_2	0,1-1 / 0,04	75-80

Tableau 2 : Les différents types de charges utilisées dans les composites dentaires ¹

Une revue plus récente ⁴ a illustré l'évolution chronologique des charges utilisées dans le domaine dentaire comme présenté dans la figure 10 :

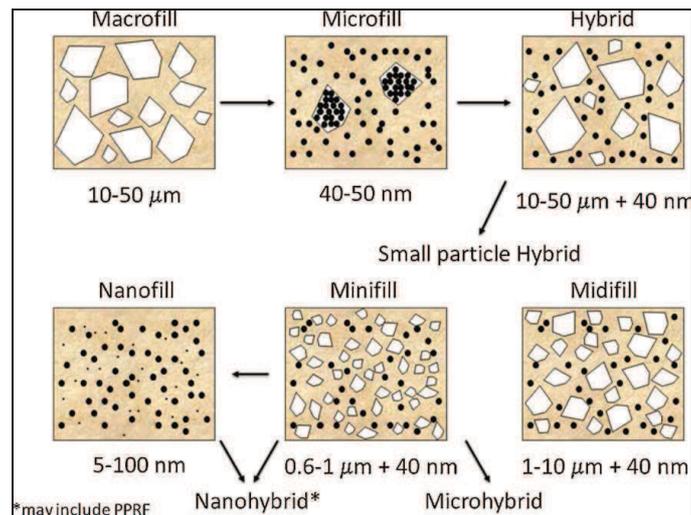


Figure 10 : Evolution chronologique de la taille des charges utilisées dans les composites dentaires ⁴

Aujourd'hui, la tendance est à l'utilisation de nanoparticules (2 à 70 nm) fabriquées par des procédés complexes tels que le procédé sol-gel ²⁰. Les charges nanométriques fabriquées par le procédé sol-gel ont une meilleure homogénéité en géométrie par rapport à celles obtenues par broyage et se comportent comme des liquides plutôt que comme des solides, ce qui permet de les incorporer en grande quantité dans les formulations sans avoir

de contrainte de viscosité (80% en masse). Leur taille ne dépasse pas les 100 nm. Comparées aux charges de plus grande taille, les charges de taille nanométrique permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et esthétiques du composite.

D'autres renforts plus récents sont également mentionnés dans la littérature : les nano-fibres de polymères et fibres de verre ²⁴, les silsesquioxanes (figure 11), une charge hybride permettant d'améliorer l'adhésion des composites ²⁵, ou encore des charges à effet antibactérien comme les nanoparticules de fluorure de calcium ²⁶, de chlorohexyline ²⁷, d'oxyde de zinc ²⁸, ou d'ammonium quaternaire de polyéthylèneimine ²⁹.

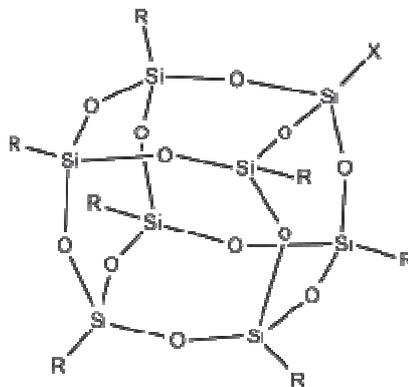


Figure 11 : Formule générale d'un silsesquioxane

I.3.3. Les limites

Du point de vue formulation chimique, les principales limites des résines composites dentaires actuelles sont essentiellement liées à des problèmes d'adhésion entre le matériau composite et la dent résultant du phénomène de contraction de volume. Des résines polymérisant par ouverture de cycle comme les silorane-époxy ³⁰ et des monomères dits 'autoadhésifs' comme le diméthacrylate de glycérolphosphate (GPDMA) ont été proposés comme alternatives ⁴.

Du point de vue efficacité du procédé de photopolymérisation, Bayou *et al* ²³ ont démontré qu'une formulation dentaire chargée à 50% en masse de ZrO₂ voit sa conversion

passer de 50% sur la face irradiée à 35% à 1 mm d'épaisseur (figure 12). De façon plus générale, il s'avère qu'une épaisseur de formulation supérieure à 3-4 mm ne peut être dépassée lors du photodurcissement des ciments dentaires ¹.

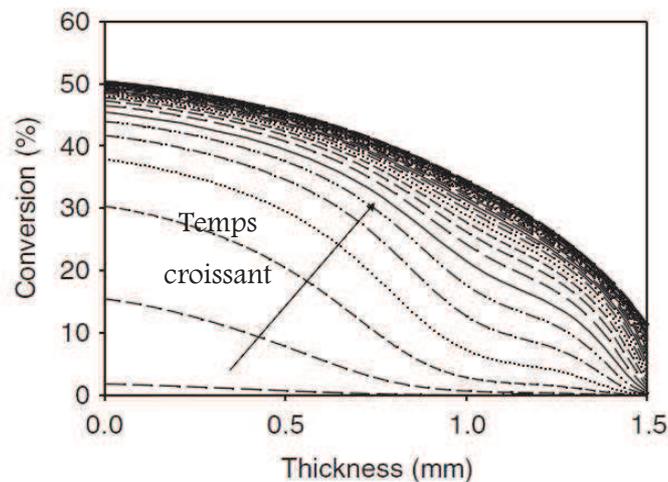


Figure 12 : Evolution de la conversion d'une formulation pour ciment dentaire chargé à 50% en masse d'oxyde de zirconium²³

La faible épaisseur photopolymérisable constitue le problème majeur de ce genre de composite. En effet, l'existence d'un gradient de réticulation au sein de ces composites se traduit par de faibles résistances à la fracture et à l'usure qui limitent leur durée de vie moyenne (5,5 ans contre 8,5 ans pour les amalgames) ¹.

I.4. Les formulations chargées photopolymérisables par stéréolithographie

I.4.1. Principe de la stéréolithographie

La stéréolithographie est apparue en 1982 avec l'américain Habert ³¹. Cette technique permet de construire des objets tridimensionnels complexes avec une bonne résolution par balayage informatiquement contrôlé d'un rayonnement laser servant à photoréticuler une matrice polymère photosensible (figure 13). La construction se fait par

assemblage couche de polymère par couche de polymère jusqu'à obtention de la structure finale.

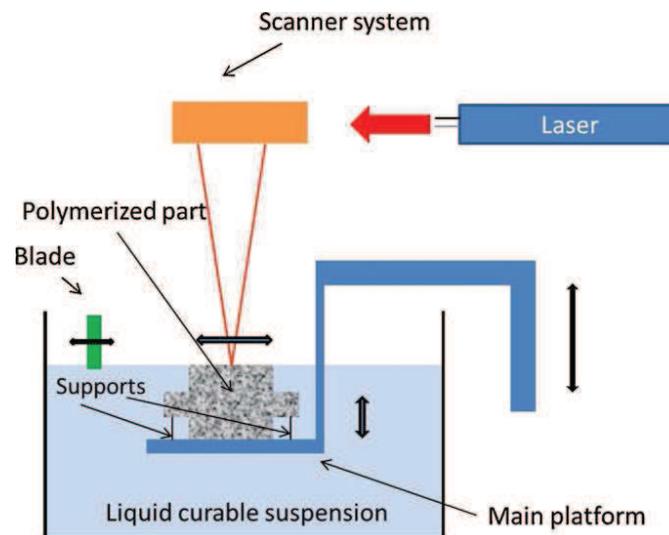
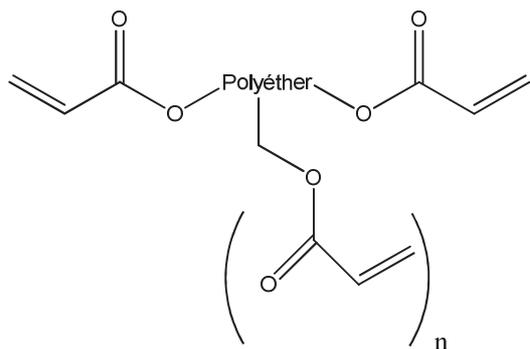


Figure 13 : Illustration du procédé de stéréolithographie à laser ³²

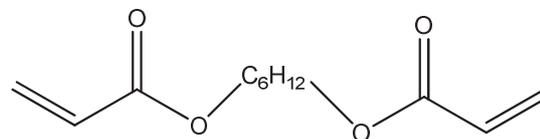
I.4.2. Composition des formulations

Les formulations chargées photopolymérisées par stéréolithographie renferment généralement des résines acryliques et des charges minérales ⁵.

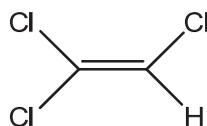
Comme exemples de résines acryliques trouvées dans la littérature, nous pouvons à nouveau citer le Bis-GMA, puis le PEAAM qui est un polyéther acrylate à amine modifiée et le diacrylate de 1,6-hexanediol (HDDA) (figure 14). Ce dernier peut aussi servir comme diluant réactif au même titre que le tétracrylate de pentaérythritol éthoxylé (4TAPE). Le trichloroéthylène (TCE) peut être rajouté aussi dans la formulation comme solvant réactif.



Polyether acrylate à amine modifiée (PEAAM)



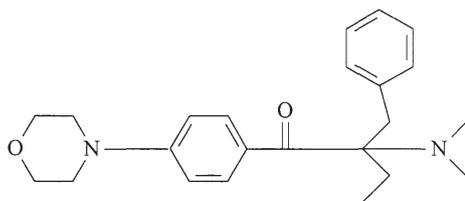
Diacrylate de 1,6-hexanediol (HDDA)



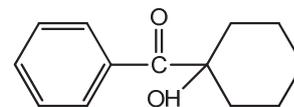
Trichloroéthylène (TCE)

Figure 14 : Formules de quelques réactifs utilisés en stéréolithographie

En ce qui concerne les photoamorceurs radicalaires, on trouve principalement des photoamorceurs de type acétophénone (figure 15).



2-benzyl-2-NN-diméthylamino-1-(4-morpholinophényl)-1-butanone (DMPA)



Irgacure 184 ®

Figure 15 : Formules de photoamorceurs radicalaires utilisés en stéréolithographie

Dans le tableau 3, sont présentés trois exemples de formulations utilisées en stéréolithographie.

Monomère	Diluant ou solvant	Photoamorceur (% massique par rapport à la matrice)	Charges (% massique par rapport à la matrice)	Auteur (s)
Bis-GMA (60%)	TCE (40%)	DBMP (1%)	15% TiO ₂	J.H. Lee <i>et al</i> ³³ (2000)
PEAAM (jusqu'à 75%)	HDDA (au moins 25%)	Irgacure 651 (jusqu'à 1%)	Al ₂ O ₃ (30%) ou SiO ₂ (40%) ou ZrO ₂ (15%) ou SiC (5%)	A. Badev <i>et al</i> ^{32,34} (2011)
HDDA (87,5%)	4TAPE (12,5%)	Irgacure 184 (2%)	50-60% SiO ₂	C.J. Bae <i>et al</i> ³⁵ (2011)

Tableau 3 : Exemples de formulations pour céramiques fabriquées par stéréolithographie

Les formulations photoréticulables utilisées pour la fabrication de pièces à usage médical par stéréolithographie doivent répondre à certains critères plus exigeants. Ainsi, pour de telles applications, une attention particulière est accordée au choix des monomères et des charges. En général, les polyesters sont plutôt choisis car ils sont biodégradables et l'hydroxyapatite [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] est utilisée comme charge pour sa bonne biocompatibilité³⁶. Toutefois, Liska *et al*⁵ ont évoqué le problème de l'hydrolyse des polyesters de type poly(ε-caprolactone) (PCL) et polyhydroxyacide (PHA) et les conséquences néfastes sur les propriétés mécaniques des pièces implantées dans les os. Ils proposent donc, comme alternative, des structures à base de gélatine modifiée par des groupements de type acrylate (figure 16) associées à un certain nombre de diluants réactifs

(figure 17) dont la biocompatibilité relative a été évaluée et classée comme suit : UDMA > TTA > DBA > E4-A > DPA > EEA > PLA (biocompatibilité décroissante).

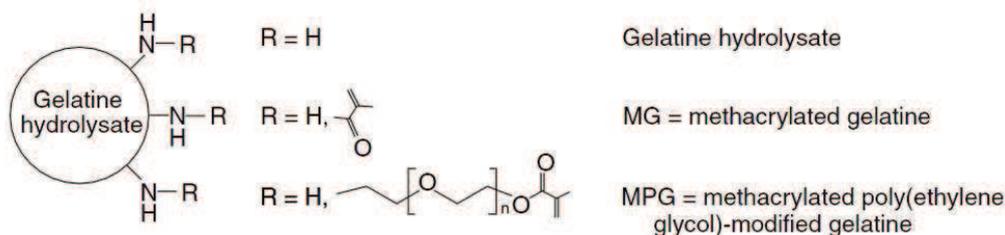


Figure 16 : Structure de la gélatine modifiée ⁵

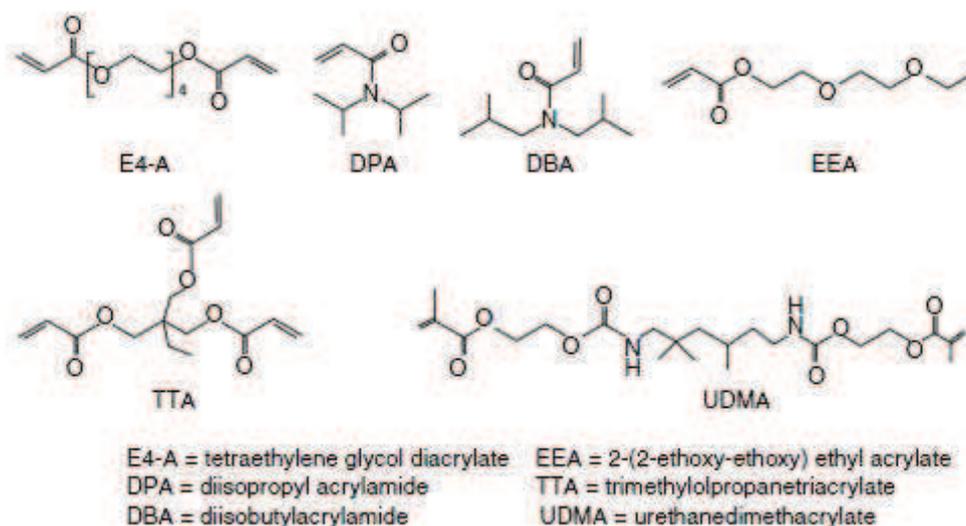


Figure 17 : Diluants réactifs acryliques utilisés pour la fabrication de pièces à usage médical par stéréolithographie ⁵

La camphorquinone (CQ) et l'ester éthylique de l'acide N,N-diméthylamino-benzoïque (ADMB) ont été rapportés dans la littérature comme système photoamorceur présentant une bonne biocompatibilité. On trouve aussi les oxydes de bisacylphosphine comme l'Irgacure 819 [®] et les acétophénonnes comme l'Irgacure 2959 [®], ou encore la 1,5-diphényl-1,4-diyn-3-one (Di-inone) (figure 18) ⁵.

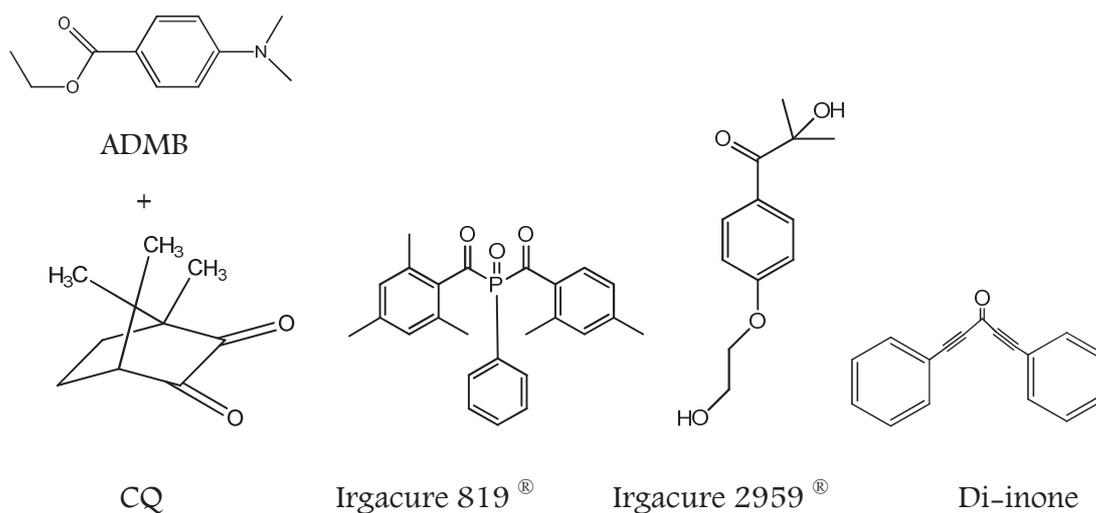


Figure 18 : Formules de quelques systèmes photoamorceurs utilisés en stéréolithographie

Concernant les charges, l'acétate butyrate de cellulose et l'alcool polyvinylique ont été mentionnés comme charges solubles biocompatibles pouvant être ajoutées à la matrice en faible proportion (5%) pour ajuster la viscosité, en plus de la charge inorganique qui va rigidifier le matériau final⁵. Bian et al³⁷ ont, quant à eux, utilisé des charges de phosphate de δ -tri-calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), abrégée δ -TCP, à raison de 70% en masse dans la formulation. Elles sont caractérisées par leur bonne propriété ostéoconductive, c'est-à-dire une bioactivité convenable pour remplacer les os. La pièce fabriquée (figure 19) sera utilisée comme nouvel implant poreux.

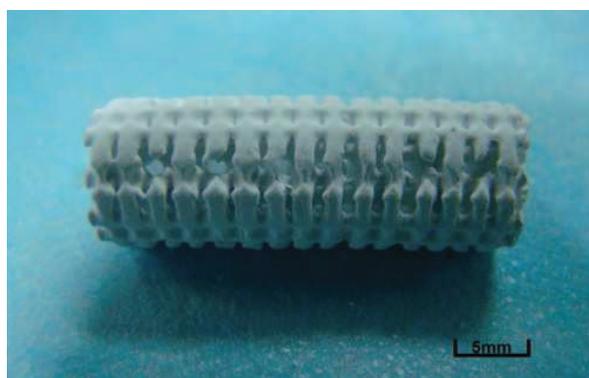


Figure 19 : Implant poreux fabriqué par stéréolithographie³⁷

I.4.3. Les limites

En stéréolithographie, la littérature mentionne que l'épaisseur maximale photopolymérisable varie de 100 μm à 1 mm selon la teneur et la nature de la charge ³⁵. Ceci implique que la fabrication d'une pièce tridimensionnelle de grande taille nécessite un nombre de couches polymérisées et un temps de fabrication très importants comme l'illustre la figure 20 ³⁵.

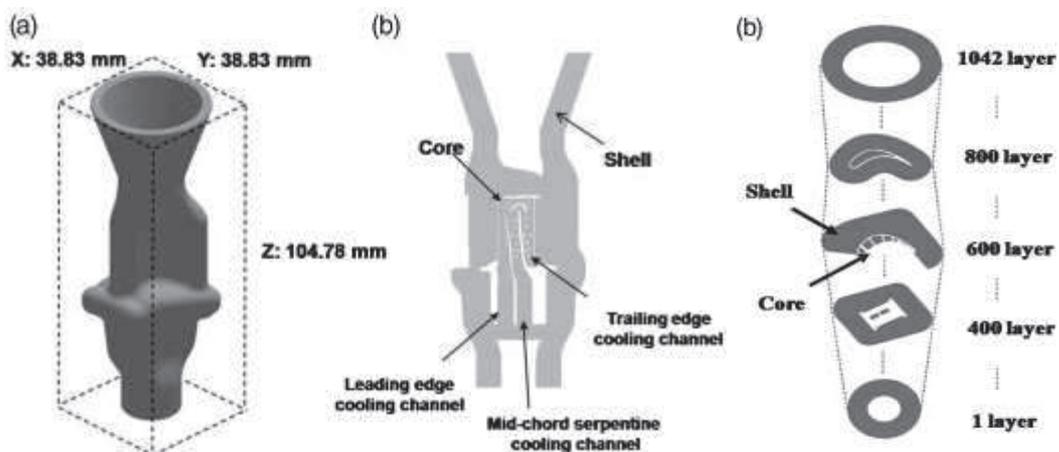


Figure 20 : Pièce céramique fabriquée par stéréolithographie ³⁵

I.5. Conclusion et problématique

La limitation en épaisseur photopolymérisable des formulations chargées est un problème récurrent quelle que soit l'application concernée. Le dépassement de cette épaisseur maximale impacte notablement la qualité du matériau formé en termes d'homogénéité de polymérisation et, par la suite, ses propriétés mécaniques, esthétiques ...

Cette épaisseur limitée est la conséquence de deux phénomènes. Le premier, présent dans toute formulation photopolymérisable chargée ou non, est le phénomène d'absorption de la lumière. Le second, plus spécifique aux formulations photopolymérisables chargées, est

le phénomène de diffusion de la lumière. La conjonction de ces deux phénomènes se traduit par une diminution de la transmission de la lumière dans le milieu photopolymérisant.

Lorsqu'elle est présente, la diffusion de la lumière contribue généralement majoritairement à la décroissance de l'intensité. Le phénomène d'absorption est bien connu et a été déjà largement étudié dans la littérature^{38,39}. Nous allons donc nous intéresser, dans la partie suivante, au phénomène de diffusion de la lumière et, plus particulièrement, aux paramètres influençant cette diffusion.

II La diffusion de la lumière dans les formulations chargées

II.1 Généralités

La diffusion de la lumière se fait à l'interface entre deux milieux optiquement différents. Ainsi, toute hétérogénéité (particules minérales, gels ...) d'indice de réfraction n_1 se trouvant dans une matrice d'indice de réfraction n_2 ($\neq n_1$) induit un phénomène de diffusion (figure 21) qui se traduit par une diminution de la lumière transmise par rapport à la lumière incidente.

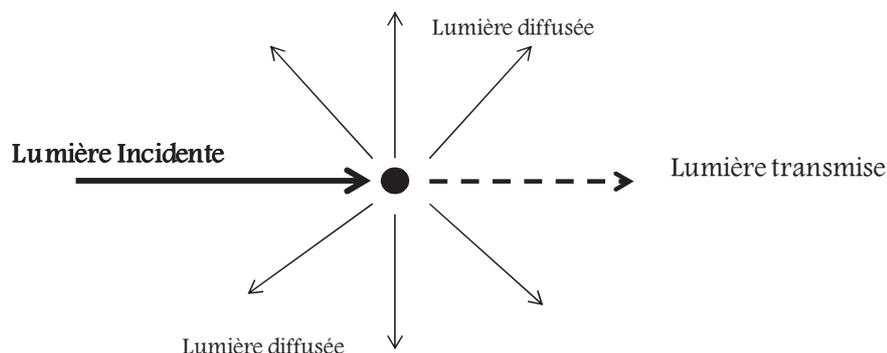


Figure 21 : Schématisation du phénomène de diffusion de la lumière

D'après les théories fondamentales de la diffusion de la lumière, on peut différencier deux types de diffusion⁴⁰ :

- la **diffusion de Mie** : la théorie de la diffusion de Mie est valable quand les hétérogénéités ont une dimension plus grande que la longueur d'onde de la lumière incidente. Dans ce cas, la lumière diffusée par la particule a une direction préférentielle suivant sa taille : plus la taille est grande, plus la diffusion est dirigée dans le sens de la direction de la lumière incidente. Dans ce cas aussi, la diffusion est indépendante de la longueur d'onde.

- la **diffusion de Rayleigh-Gans** : cette théorie est applicable quand le diamètre moyen de l'hétérogénéité est beaucoup plus faible que la longueur d'onde de la lumière incidente. Selon cette théorie, le coefficient d'extinction molaire de la charge diminue quand la taille de la charge diminue, ce qui correspond à une diffusion croissante avec l'augmentation de la taille de la particule^{40,41}. Mathématiquement, d'après cette théorie, le coefficient de diffusion (R) d'un ensemble de particules diffusantes par unité de volume (N) est lié à la longueur d'onde (λ) et au diamètre (d) de la particule par cette relation⁴¹ :

$$R = \frac{2\pi^5 N d^6}{3\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2$$

où n est l'indice de réfraction de la particule diffusante. Contrairement à la théorie de Mie, la diffusion de Rayleigh dépend de la longueur d'onde.

II.2 Origine et effet de la diffusion de la lumière sur la photopolymérisation des formulations chargées

II.2.1. Ecart entre les indices de réfraction matrice / charge

L'effet de la diffusion de la lumière a été mis en évidence dans plusieurs travaux étudiant la photopolymérisation des résines acryliques^{16,19,20,42,43} et époxy^{41,44} renforcées par des charges.

Charge	$\Delta n = (n_{\text{charge}} - n_{\text{monomère}})$	Proportion (% vol)	Conversion (%)
SiO ₂	0,086	10	80
		20	76
		30	74
		40	70
Al ₂ O ₃	0,299	10	75
		20	73
		30	70
		40	65
ZrO ₂	0,761	10	65
		20	55
		30	45
		40	25
SiC	1,065	5	50
		10	20

Tableau 4 : Variation de la conversion en fonction de la nature et de la quantité de charges dans le cas de matériaux céramiques obtenus ³⁴

Selon les travaux de Badev *et al* ³⁴ sur la photopolymérisation d'échantillons de 20 μm d'épaisseur renfermant du PEAAM ($n_D = 1,49$) et différentes charges minérales d'indice de réfraction variant entre 1,56 et 2,55, il s'avère que plus la différence entre les indices de réfraction de la résine et de la charge est grande, plus la conversion de la résine est faible et plus l'augmentation de la quantité de charge introduite dans la formulation limite la conversion dans le matériau (tableau 4).

Fujita *et al*⁴⁵ ont étudié de leur côté la photopolymérisation de diverses matrices acryliques en présence de silice (tableau 5). Ces matrices présentent des indices de réfraction compris entre 1,508 et 1,565 après polymérisation, donc supérieurs à celui de la charge minérale qui est de 1,458. Ces auteurs ont montré que, plus la valeur de l'indice de réfraction de la matrice est éloignée de celle de la charge, plus la lumière transmise par un échantillon de 2 mm d'épaisseur est faible. La faible transmission de la lumière engendre une faible réticulation de la résine qui se traduit par une faible dureté du matériau final.

Composition en monomère(s) (1/1)	$\Delta n = (n_{\text{charge}} - n_{\text{oolymère}})$	Lumière transmise (%)	Taux de dureté de Knoop *
TEGDMA	0,050	80	0,9
TEGDMA / UDMA	0,052	70	0,8
UDMA	0,053	40	0,7
UDMA / BMPEPP	0,081	25	0,6
BMPEPP	0,107	15	0,55

Tableau 5 : Formulations de résines dentaires chargées à 50% de silice ($n_D = 1,458$)⁴⁵

* Le taux de dureté sur l'échelle de Knoop est le rapport entre la dureté de Knoop mesurée sur la face non irradiée du matériau et celle mesurée sur la surface irradiée.

On peut également citer les travaux de Shortall *et al*¹⁹ dans le domaine des composites dentaires à base de TEGDMA / Bis-GMA chargés à 70% en masse de verre de strontium et de baryum. Des échantillons de 5 mm d'épaisseur ont été exposés à un rayonnement UV polychromatique d'intensité égale à 1000 mW.cm^{-2} provenant d'une lampe quartz-halogène-tungstène. L'augmentation d'épaisseur photopolymérisée entre 20 et 60 secondes d'irradiation a été mesurée et est reportée sous forme de pourcentage dans le

tableau 6 en fonction de la nature du verre. Les auteurs ont ainsi montré que, plus l'indice de réfraction de la charge est proche de celui de la résine, plus le gain en épaisseur photopolymérisée durant les 40 s. d'irradiation est important. Ceci est à mettre en rapport avec l'évolution du pourcentage de lumière transmise par les échantillons au cours de la réaction qui est plus importante pour la résine qui a l'indice le plus proche de la charge (figure 22).

Composition massique (%) en TEGDMA / Bis-GMA	n_D (polymère)	Augmentation de l'épaisseur photopolymérisable (Sr)	Augmentation de l'épaisseur photopolymérisable (Ba)
15 / 85	1,5620	11%	13%
30 / 70	1,5540	15%	21%
59 / 41	1,5340	22%	45%
90 / 10	1,5140	38%	42%

Tableau 6 : Formulations pour résines dentaires chargées d'oxydes de strontium ($n_D = 1,51$) et de baryum ($n_D = 1,53$)¹⁹

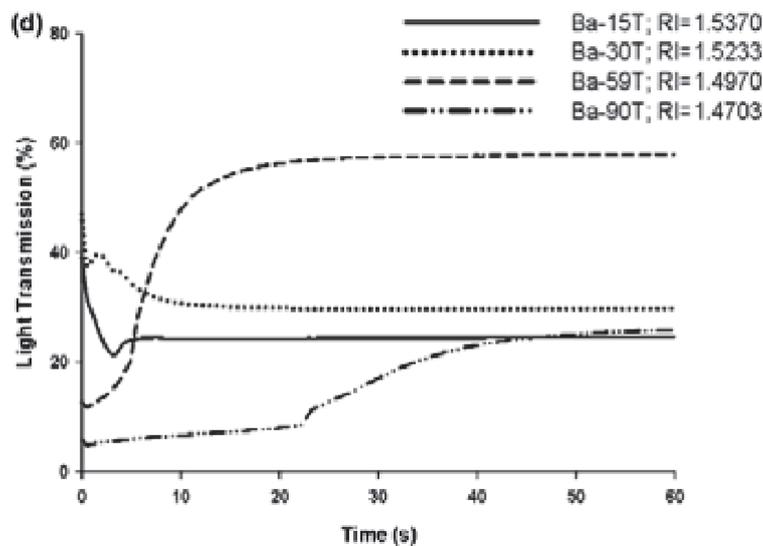


Figure 22 : Variation de la transmission de la lumière dans les différents échantillons chargés en oxyde de baryum¹⁹

II.2.2. Influence de la taille et de la géométrie des particules

Comme nous l'avons mentionné dans la première partie de ce chapitre, la tendance actuelle en termes de matériaux composites privilégie les nanoparticules par rapport aux micro-particules car elles confèrent de meilleures propriétés esthétiques et mécaniques aux matériaux finaux ⁴⁶.

L'influence de la taille des particules sur le phénomène de diffusion de la lumière a fait l'objet de plusieurs études. Certaines d'entre elles se sont plus particulièrement intéressées au cas des nanoparticules et à la diffusion de Rayleigh ^{40,41} et ont montré que, plus la taille des particules est grande, plus la diffusion augmente. Il semble en revanche que, dans le cas de la diffusion de Mie, le phénomène inverse soit observé. En effet, lors de leurs travaux sur l'élaboration par stéréolithographie de matériaux céramiques à base d'alumine de trois tailles différentes (de 0,5 à 2,3 μm), Badev *et al* ³⁴ ont montré que, à concentration volumique en charge constante, l'augmentation de la taille de la charge s'accompagne d'une diminution du phénomène de diffusion de la lumière attribuée à une diminution du nombre de centres diffusants, ce qui favorise la conversion du polymère (figure 23).

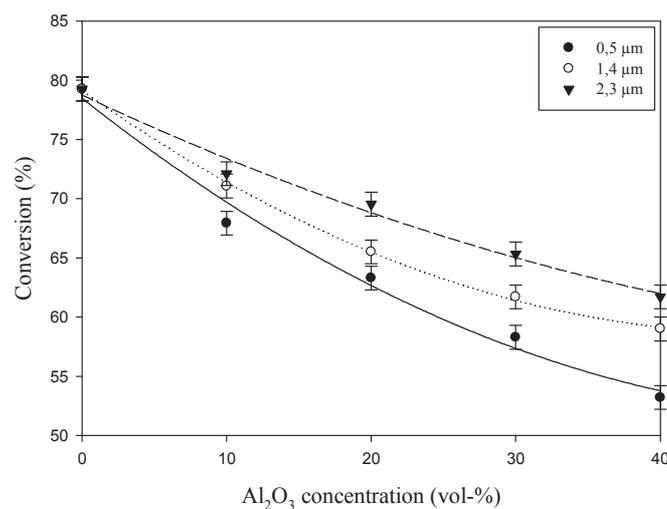


Figure 23 : Variation de la conversion finale de la résine PEAAM en fonction du pourcentage volumique et de la granulométrie des particules d'alumine ³⁴

La morphologie de la charge (forme géométrique, transparence) a également une influence non négligeable sur la transmission de la lumière dans les résines composites. Ainsi, comparées aux charges de forme irrégulière, les charges sphériques permettent d'avoir un spectre d'intensité de lumière diffusée plus étroit en fonction de la longueur d'onde, même si le taux de charge est important ⁴². Par ailleurs, la transparence de la charge peut dépendre du procédé de fabrication de la charge. Ainsi, Schulz *et al* ⁴⁰ ont démontré qu'il est possible d'avoir des particules plus transparentes par le procédé de pulvérisation par flamme (flame aerosol technology). L'augmentation de la transparence de la charge permet alors d'avoir des composites eux-mêmes plus transparents pour un même indice de réfraction.

II.3. Conclusion

Dans une formulation chargée photopolymérisable, la matrice et le renfort présentent généralement des indices de réfraction différents. Il en résulte un phénomène de diffusion de la lumière qui se traduit par une diminution de la transmission de la lumière, c'est-à-dire une diminution de l'intensité du rayonnement lumineux reçu à l'intérieur de l'échantillon, ce qui a un impact négatif direct sur la conversion de l'échantillon. Il peut alors en résulter une conversion hétérogène dans le matériau final et une diminution de l'épaisseur photopolymérisable.

C'est ainsi que des échantillons pouvant aller jusqu'à une dizaine de millimètres d'épaisseur peuvent être photopolymérisés de manière homogène dans le cas des formulations non chargées ³⁸, alors que cette épaisseur est inférieure à 1 mm dans le cas des systèmes hétérogènes comme les résines dentaires chargées par des oxydes de zirconium ²³ voire à quelques μm , par exemple dans le cas des peintures chargées d'oxyde de titane ¹².

L'indice de réfraction des composants de la formulation étant la grandeur gouvernant le phénomène de diffusion de la lumière, nous allons maintenant nous intéresser de plus près à ce paramètre et aux facteurs qui déterminent sa valeur.

III Indice de réfraction et paramètres influants

III.1 Généralités

L'indice de réfraction 'n' d'un milieu est défini par le rapport entre la célérité 'c' de la lumière dans le vide et sa vitesse 'v' dans ce milieu : $n = \frac{c}{v}$. Le milieu étant dispersif, l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde du rayonnement qui le traverse. Sauf indication contraire, lorsqu'une valeur d'indice de réfraction d'un milieu est donnée, celle-ci est mesurée à 589 nm (λ_D).

La dépendance à la longueur d'onde est caractérisée par le paramètre constringence ou 'nombre d'Abbe' 'v' donné par la relation :

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

où n_D , n_F et n_C sont les indices de réfraction mesurés aux longueurs d'onde respectives $\lambda_D = 589$ nm, $\lambda_F = 486$ nm et $\lambda_C = 656$ nm.

Le nombre d'Abbe varie de façon inversement proportionnelle au pouvoir dispersif : plus la constringence est élevée, plus la dispersion est faible donc moins l'indice de réfraction varie avec la longueur d'onde. Ainsi, comme cela a été illustré par Sultanova *et al*⁴⁷, pour un même milieu, plus la longueur d'onde du rayonnement qui le traverse est élevée, plus l'indice de réfraction mesuré à cette longueur d'onde est faible (figure 24).

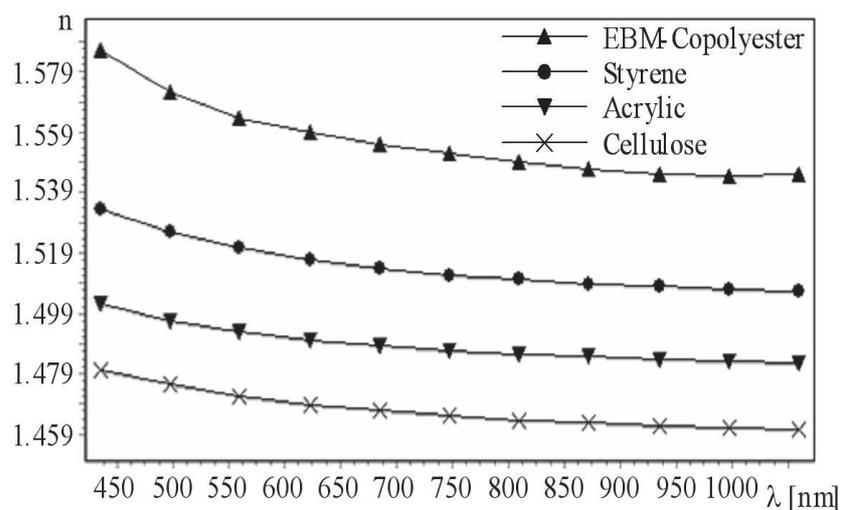


Figure 24 : Variation de l'indice de réfraction de différents polymères en fonction de la longueur d'onde de mesure ⁴⁷

Le tableau 7 regroupe les nombres d'Abbe de quelques polymères courants ⁴⁸ tandis que la figure 25 présente le nombre d'Abbe de différents types de verres en fonction de leur indice de réfraction ⁴⁹.

Matériau polymère	n_D	v
Polycarbonate de bisphénol A	1,486	30,3
Polyméthacrylate de méthyle	1,491	57,8
Copolymère styrène / acrylonitrile	1,567	36,0
Polydiallyltéréphtalate	1,571	29,9
Copolymère styrène / méthacrylate de méthyle	1,579	32,0
Polystyrène	1,590	30,8
Polyvinylnaphtalène	1,680	20,0

Tableau 7 : Indice de réfraction et nombre d'Abbe de quelques polymères ⁴⁸

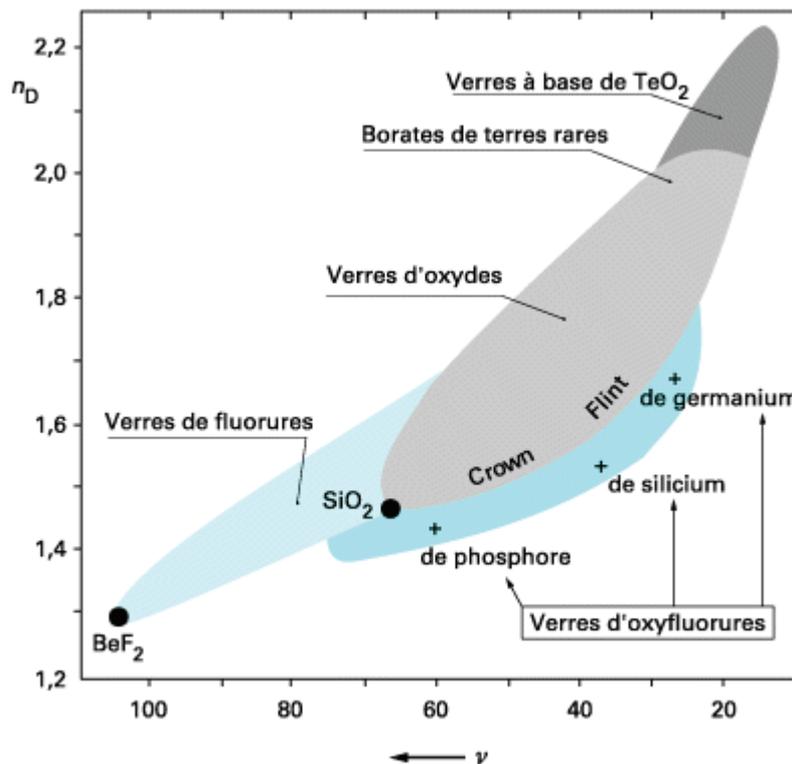


Figure 25 : Variation de l'indice de réfraction et du nombre d'Abbe des verres ⁴⁹

On peut remarquer que le nombre d'Abbe a tendance à diminuer avec l'augmentation de l'indice de réfraction. D'autre part, il est à noter que, l'indice de réfraction des verres dépend de leur composition (teneur en oxyde de calcium, de baryum et en métaux lourds...) mais aussi de leur forme cristallographique ou compacité. Ainsi, par exemple, l'indice de réfraction du quartz ϵ est de 1,554 alors que celui du quartz ω est égal à 1,545. De même, l'indice de réfraction du saphir ϵ est égal à 1,760 et à 1,769 pour le saphir ω ⁵⁰.

III.2 Paramètres influant sur la valeur intrinsèque de l'indice de réfraction d'un milieu

L'indice de réfraction d'un milieu dépend de ses propriétés physique (densité) et chimique (nature des atomes et des liaisons chimiques qui constituent les molécules

présentes dans ce milieu). L'équation qui relie l'indice de réfraction 'n' d'un milieu à ses propriétés physicochimiques est l'équation de Lorentz-Lorentz :⁵¹

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R_{LL}}{M} \times \rho = \frac{R_{LL}}{V}$$

où M, V et R_{LL} sont respectivement la masse, le volume molaire et la réfraction molaire des molécules, et ρ est la masse volumique du milieu.

De cette équation, il ressort que 'n' peut s'exprimer par la relation :

$$n = \sqrt{\frac{1 + \frac{2R_{LL}}{V}}{1 - \frac{R_{LL}}{V}}}$$

La réfraction molaire est par ailleurs reliée à la polarisabilité α de la molécule par la relation : $R_{LL} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha$ où N_A est le nombre d'Avogadro. La polarisabilité d'une molécule traduit la manière avec laquelle elle réagit à l'action d'un champ électrique extérieur. Plus la molécule a d'électrons de valence, plus elle est polarisable.

La relation de Lorenz-Lorentz peut donc aussi s'écrire de la façon suivante⁵² :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha$$

où N est le nombre de molécules par unité de volume.

Les deux grandeurs qui influencent l'indice de réfraction d'un milieu sont sa polarisabilité et sa densité. Dans le cas des polymères, la polarisabilité molaire moyenne par unité de volume appelée P est donnée par la relation⁵³ :

$$P = \frac{4\pi}{3} N_0 \alpha$$

où α est la polarisabilité de la molécule de monomère et N_0 est le nombre d'unités monomères par unité de volume et est défini par la relation :

$$N_0 = N_A \frac{\rho_0}{M_0}$$

où ρ_0 est la masse volumique du polymère et M_0 est la masse molaire du monomère.

La comparaison de différents polymères de densité et de polarisabilité variables (tableau 8) montre que, plus le produit $N_0 \cdot \alpha$ augmente, plus l'indice de réfraction du polymère augmente, ce qui revient à dire que, (i) plus la densité du polymère augmente, plus son indice de réfraction augmente, et (ii) plus la polarisabilité du polymère augmente, plus son indice de réfraction augmente ⁵⁴.

Polymère	Densité	M_0 (g.mol ⁻¹)	α (Å ³)	$N_0 \alpha$	n_D
Poly(acétate de vinyle)	1,197	86	8	11,13	1,467
Polyméthacrylate de méthyle	1,19	100	9,7	11,54	1,488
Polyisobutylène	0,913	56	7,3	11,90	1,509
Polyéthylène	0,94	14	1,8	12,07	1,525
Nylon 6,6	1,12	226	24,8	12,4	1,530
Polystyrène	1,059	104	13,2	13,46	1,590

Tableau 8 : Exemples de polymères de différents indices de réfraction ⁵⁴

La polarisabilité d'une molécule est, par ailleurs, fonction de la nature des groupements chimiques qu'elle renferme. Plus elle contient de liaisons et groupements chimiques fortement polarisables (triples liaisons, halogénures (sauf fluor), noyaux

aromatiques, soufre), plus sa polarisabilité est grande. Les doubles liaisons présentent des valeurs de réfraction molaire moyennes, alors que les valeurs de réfraction molaire des liaisons covalentes simples sont plus faibles⁵⁵. Le tableau 9 donne les réfractions molaires et les polarisabilités des liaisons et groupements chimiques les plus courants.

Liaisons	$R_{LL} (\text{cm}^3)$	$\alpha (\text{Å}^3)$	Atomes / groupements	$R_{LL} (\text{cm}^3)$
C-H	1,676	0,64	H	1,028
C-C	-	0,51	C	2,591
C _{ar} -C _{ar}	2,688	1	C ₆ H ₅	25,463
C-N	-	0,61	=S	7,921
C-O	-	0,6	F	0,81
C-S	4,61	-	Cl	5,844
C=C	4,17	1,34	Br	8,741
C=O	2,122	1,37	I	13,954
C≡C	6,24	-		
C-F	1,44	-		
C-Cl	6,51	2,6		
C-Br	9,39	3,6		
C-I	14,61	-		

Tableau 9 : Réfraction molaire et polarisabilité de différents groupements chimiques⁵⁴

Des exemples de monomères à haut indice de réfraction illustrant la relation structure chimique-indice de réfraction mentionnée précédemment sont présentés figures 26 et 27.

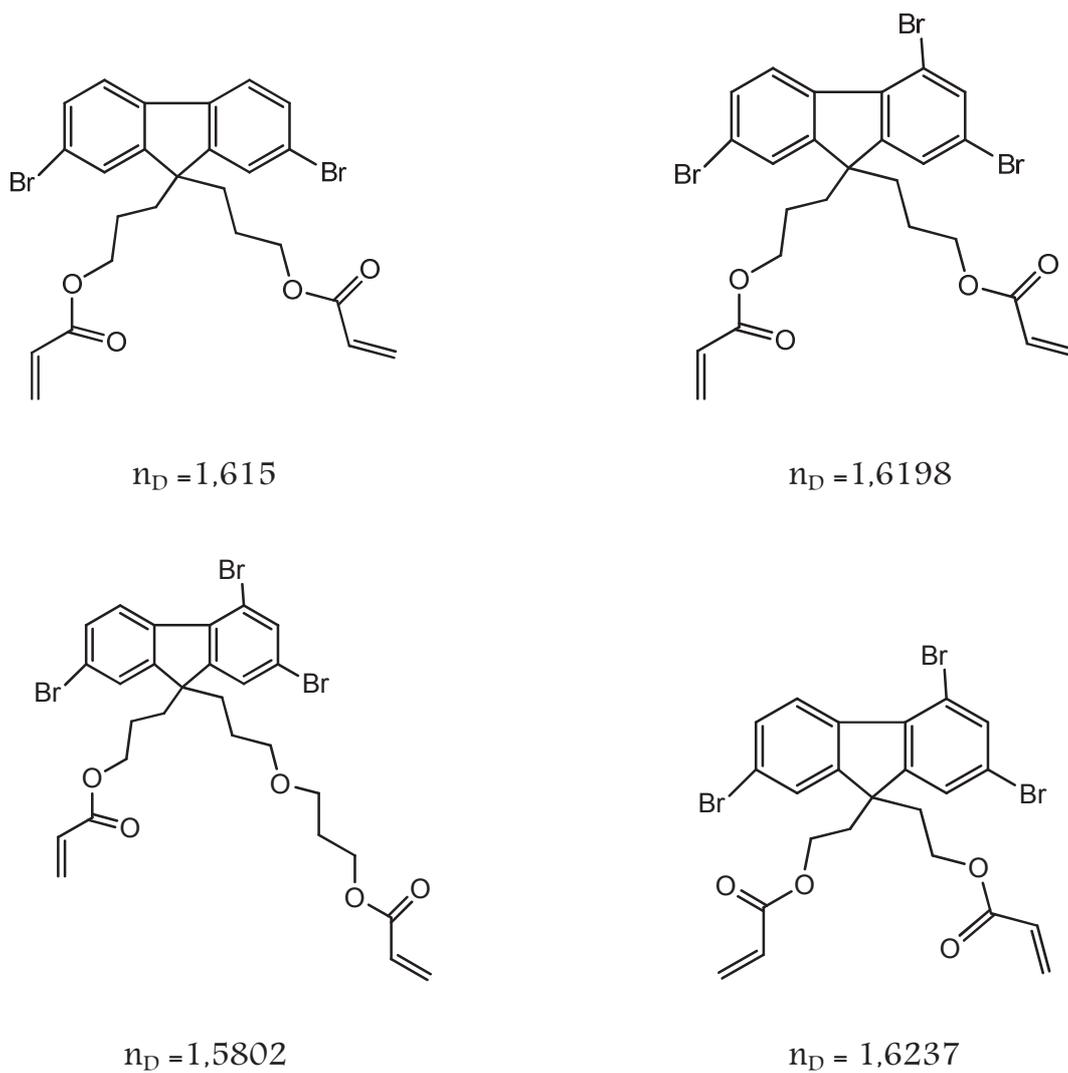
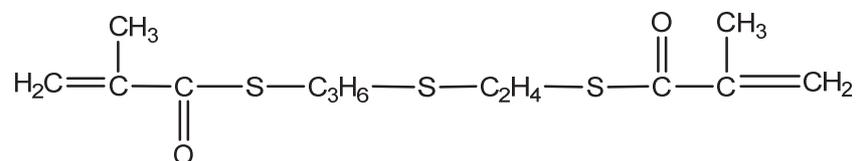


Figure 26: Exemples de monomères riches en brome et noyaux aromatiques à fort indice de réfraction ⁵⁶



$n_D = 1,5755$

Figure 27 : Exemple de monomère à fort indice de réfraction et contenant du soufre ⁵⁷

Enfin, Patel *et al*⁵⁸ ont montré que plus la chaîne alkyle latérale portée par un monomère acrylique est longue, plus la réfraction molaire de la molécule est importante donc plus l'indice de réfraction de la molécule est élevé (figure 28).

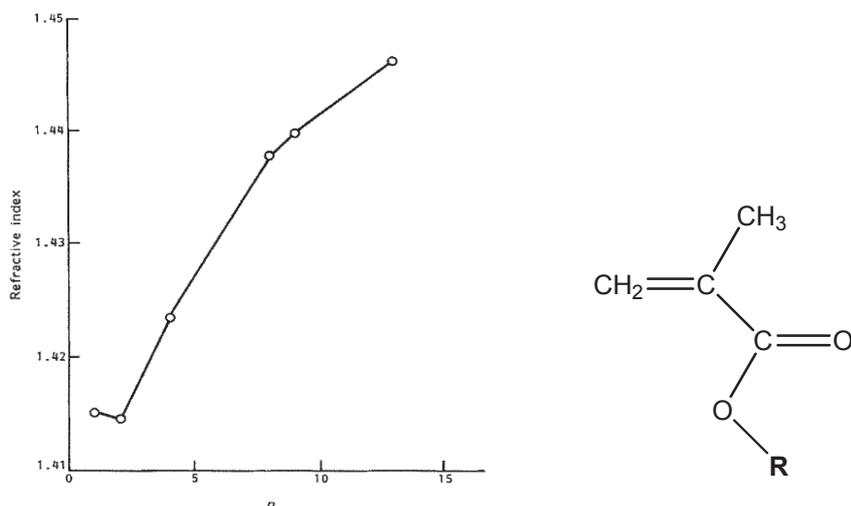


Figure 28 : Variation de l'indice de réfraction d'une molécule acrylique en fonction de la longueur de la chaîne latérale (n= nombre de carbones dans la chaîne latérale)

Le nombre d'Abbe étant directement lié à l'indice de réfraction, la structure de la molécule a également une influence sur son nombre d'Abbe. La nécessité de trouver une bonne balance indice–dispersion pour différentes applications a incité de nombreux chercheurs à concevoir de nouvelles structures chimiques. Par exemple, un groupe de chimistes japonais⁵¹ a trouvé que l'ajout d'un cycle aliphatique à la structure du monomère *S*-méthylthiométhacrylate (MTMA) présenté figure 29 diminue son indice de réfraction de 0,025 mais augmente beaucoup son nombre d'Abbe (+8,8). De même, l'ajout de deux atomes de brome à la structure cyclique augmente fortement l'indice de réfraction et diminue le nombre d'Abbe. Par contre, l'ajout d'un groupement soufré permet d'augmenter à la fois le nombre d'Abbe à 50 et l'indice de réfraction à 1,58.

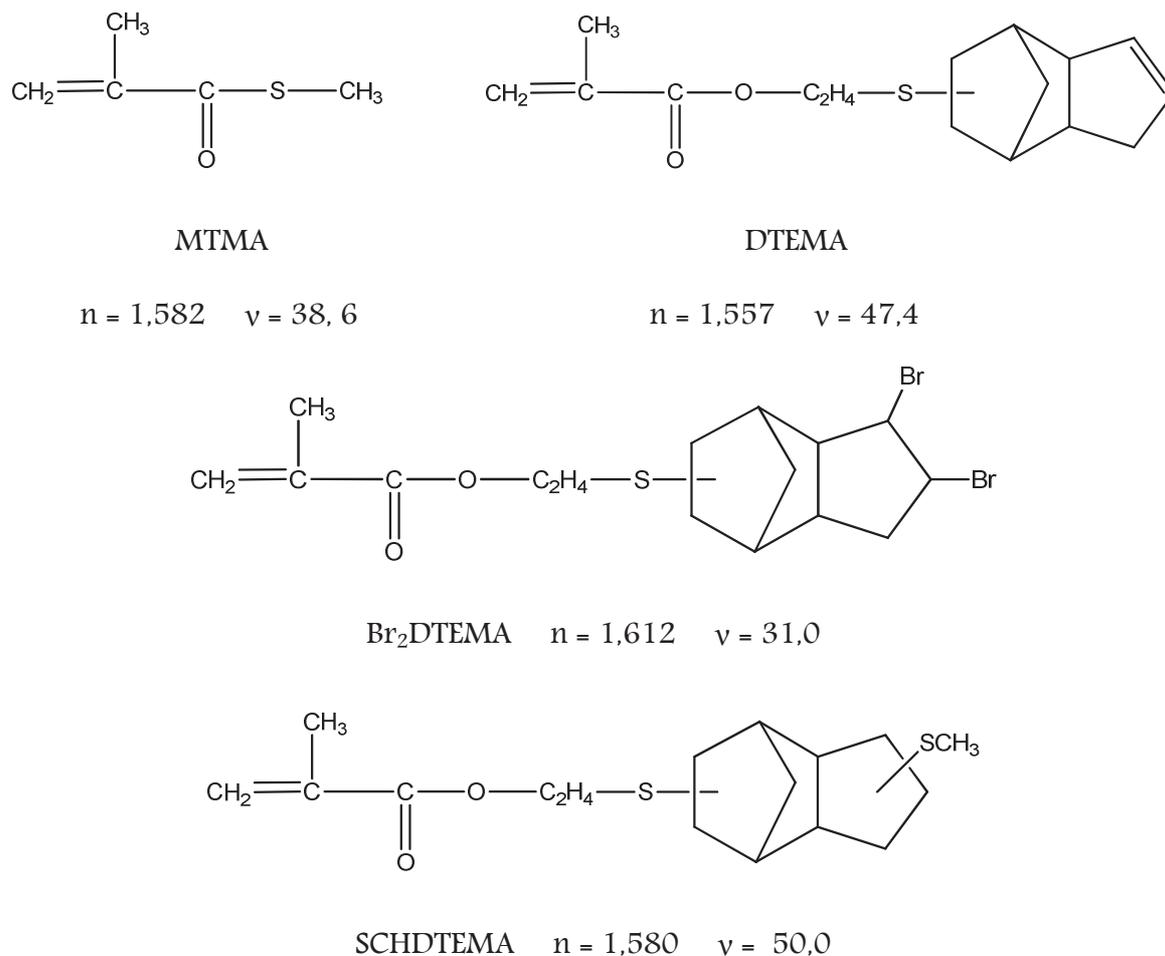


Figure 29 : Indices de réfraction et nombres d'Abbe de diverses structures alicycliques ⁵¹

III.3 Paramètres influant sur la valeur intrinsèque de l'indice de réfraction d'une charge minérale

L'indice de réfraction d'une charge minérale dépend de sa nature chimique. Le tableau 10 répertorie les principales charges mentionnées dans les diverses applications et leur indice de réfraction.

Charge	n_D	Charge	n_D
Verre de silice	1,46	ZnO	2,0
Quartz	1,55	ZrO ₂	2,24
β-TCP	1,62	ZnS	2,34
BaSO ₄	1,64	Oxyde de fer noir	2,42
Hydroxyapatite	1,64-1,65	SiC	2,55
Al ₂ O ₃	1,78	TiO ₂	2,70

Tableau 10 : Indice de réfraction de diverses charges minérales

La composition chimique des particules a également été mentionnée dans la littérature comme facteur faisant varier leur indice de réfraction. Par exemple, l'indice de réfraction de la silice augmente par l'ajout de quantités variables de TiO₂²⁰ et de Ta₂O₅⁵⁹. Celui-ci augmente, par exemple, de 1,45 à 1,75 suite à l'ajout de 30% de Ta₂O₅ comme le montre la figure 30.

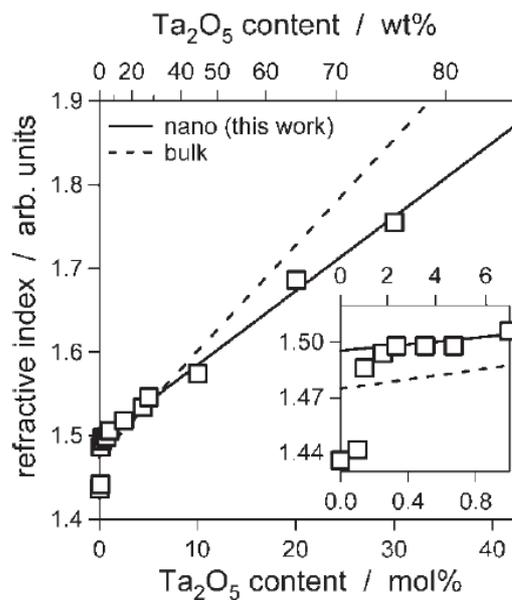


Figure 30 : Variation de l'indice de réfraction du mélange SiO₂ / Ta₂O₅⁵⁹

III.4 Paramètres influant sur la valeur de l'indice de réfraction d'un matériau composite

III.4.1 Influence de la composition chimique

Dans le cas d'un système multi-composants proche du comportement idéal (absence d'interactions), l'indice de réfraction du mélange est la somme des indices de chaque composant pondéré par sa fraction volumique. Dans certains cas binaires, une relation linéaire peut exister entre l'indice du mélange et la composition molaire ou massique ⁶⁰.

En général, pour un copolymère amorphe et homogène, il existe une relation linéaire entre la fraction massique x en monomères A et B et l'indice de réfraction du copolymère A-co-B ^{61,62} :

$$n_{A-co-B} = n_A + (n_B - n_A)x$$

Dans le cas d'un mélange acrylique (TEGDMA / Bis-GMA) chargé d'une phase minérale (SiO_2 / TiO_2), la linéarité entre la composition massique et l'indice de réfraction a été vérifiée aussi bien pour la résine que pour la charge (figure 31) ²⁰.

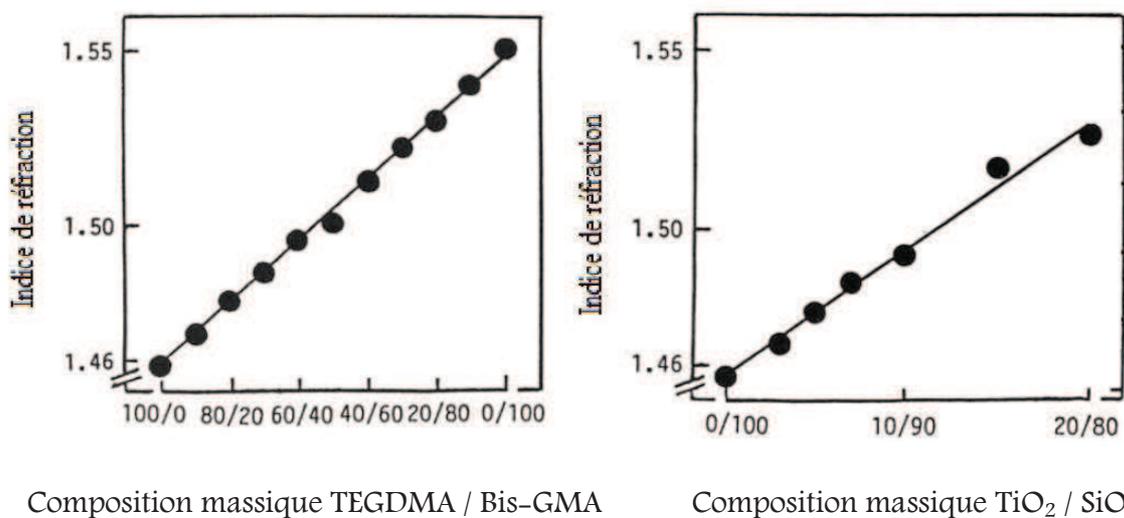


Figure 31 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition massique ²⁰

III.4.2 Influence de la température

La variation de densité d'un composé étant liée à la température par son coefficient de dilatation thermique, l'élévation de la température d'un composé diminue sa densité et, par conséquent, son indice de réfraction. Howard *et al*⁶³ ont montré que l'effet de la température sur l'indice de réfraction est plus accentué dans le cas du monomère que dans celui du polymère (figure 32) car le coefficient de dilatation thermique diminue avec la polymérisation. En d'autres termes, plus le coefficient de dilatation thermique du composé est élevé, plus la variation de l'indice de réfraction avec la température est importante.

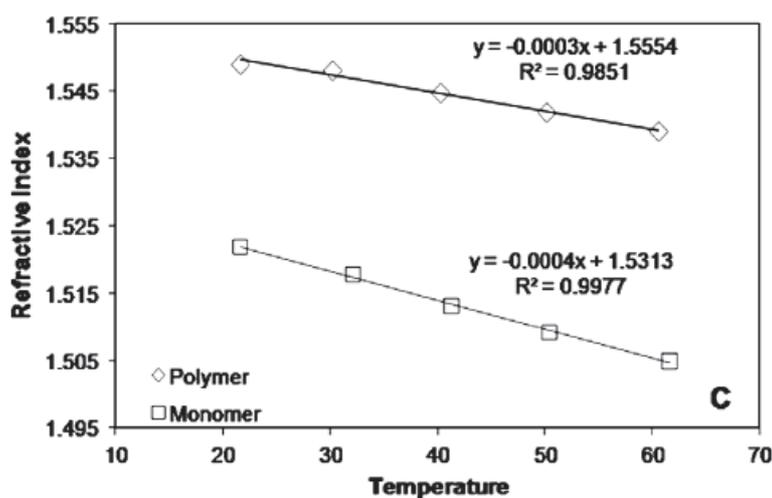


Figure 32 : Effet de la température sur l'indice de réfraction d'un mélange Bis-GMA / TEGDMA (70/30 en masse)⁶³

La dilatation thermique dépend aussi de l'état du réseau polymère. En effet, la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température est différente entre l'état caoutchoutique et l'état vitreux d'après Priyadarshi *et al*⁶⁴. Ainsi, le passage de la Tg est marquée par une plus forte variation de l'indice de réfraction en fonction de la température.

III.4.3 Influence de la polymérisation

La variation de l'indice de réfraction durant la photopolymérisation a été étudiée majoritairement pour les résines acryliques^{18,19} un peu moins pour les résines époxy⁶⁵⁻⁶⁷ et les systèmes thiol-ène⁶⁸. Ces travaux ont montré qu'au cours de la photopolymérisation, la matrice organique subit une contraction de volume, donc une augmentation de densité et par conséquent d'indice de réfraction^{18,19,69}. La polarisabilité, quant à elle, varie du monomère au polymère et dépend de la polarisabilité des groupements fonctionnels de la molécule.

Une relation linéaire entre la conversion chimique et l'évolution de l'indice de réfraction a été montrée dans une étude sur le système Bis-GMA / TEGDMA (figure 33)⁶³.

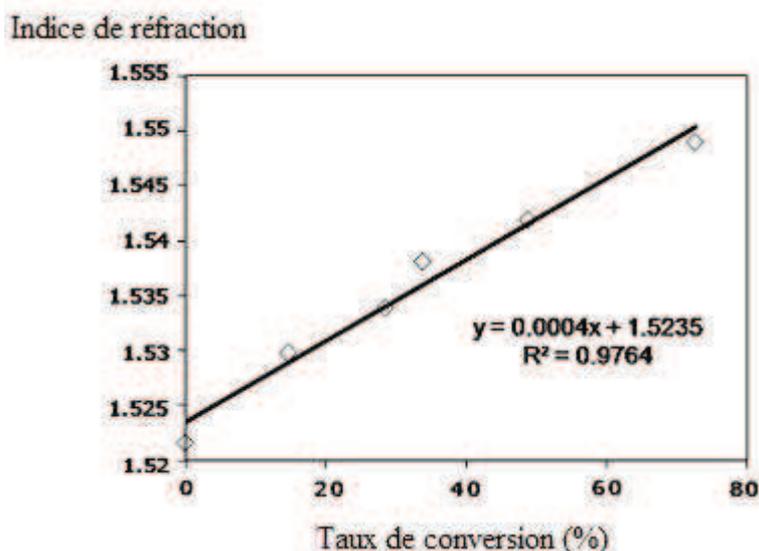


Figure 33 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la conversion pour un mélange 70% Bis-GMA / 30% TEGDMA en masse⁶³

Conclusion

La photopolymérisation de formulations composites est aujourd'hui un procédé utilisé dans de nombreux domaines d'application. Toutefois, le verrou technologique majeur de cette technique reste l'hétérogénéité de conversion dans l'épaisseur du matériau résultant d'une diminution de la transmission du rayonnement amorçant la réaction. Cette diminution a été attribuée à un important phénomène de diffusion de la lumière qui s'ajoute au phénomène d'absorption du rayonnement classiquement rencontré dans les systèmes non chargés. Cette hétérogénéité de conversion n'est pas sans conséquence sur les propriétés des matériaux obtenus et limite l'épaisseur d'échantillon photopolymérisable. La réalisation d'objets tridimensionnels de forte épaisseur en matériau composite par photopolymérisation nécessite alors une fabrication en plusieurs couches. L'étude bibliographique nous a permis d'identifier le principal facteur responsable de cette diffusion : la différence d'indice de réfraction entre la matrice et la charge. De façon générale, l'indice de réfraction d'une molécule organique est fonction de sa nature chimique et peut évoluer lors de sa transformation chimique par polymérisation alors que celui d'une charge minérale dépend de sa composition chimique, de la taille des particules, de leur géométrie et de leur forme cristalline mais reste constant au cours de la formation du matériau composite. La variation de l'indice de réfraction d'un milieu chargé en cours de réaction peut alors amplifier ou réduire le phénomène de diffusion. Pouvoir contrôler et agir sur cette variation peut s'avérer intéressant pour optimiser les propriétés des matériaux souhaités.

Or la littérature révèle peu d'études s'intéressant à l'évolution des propriétés optiques d'une formulation composite au cours de sa photopolymérisation et à la compréhension des phénomènes régissant cette évolution. La première partie du travail expérimental de cette thèse va donc avoir pour objectif d'approfondir les connaissances dans ce domaine.

Références bibliographiques

- ¹ J. Vreven, A. Raskin, J. Sabbagh, G. Vermeersch, G. Leloup. Résines Composites. *EMC (Elsevier SAS Paris)*, 2005, Odontologie, 23-065-E-10.
- ² W.K. Walsh, A. Makati, E. Bittencourt, *Radiation-curable, 100% reactive pigment prints*, Textile Chemist and Colorist, **10(10)**, 220-224, 1978.
- ³ M.K. Umboh, T. Adachi, K. Oishi, M. Higuchi, Z. Major, *Mechanical properties of nano-silica particulate-reinforced epoxy composites considered in terms of crosslinking effect in matrix resins*, J. Mater. Sci, **48**, 5148-5156, 2013.
- ⁴ J.L. Ferracane, *Resin composite-state of the art*, Dent. Mater., **27**, 29-38, 2011.
- ⁵ R. Liska, M. Schuster, R. Infuhr, C. Turecek, C. Fritscher, B. Seidl, V. Schmidt, L. Kuna, A. Haase, F. Varga, H. Lichtenegger, J. Stampfl, *Photopolymers for rapid prototyping*, J. Coat. Technol. Res., **4(4)**, 505-510, 2007.
- ⁶ M. Sangermano, M. Messori, *Scratch resistance enhancement of polymer coatings*, Macromol. Mater. Eng., **295**, 603-612, 2010.
- ⁷ A. Carroy, *Cationic UV-curing efficiency of cycloaliphatic epoxide-based systems through photoinitiator and UV-wavelength selection*, Aspects of Photoinitiation: Radcure Coatings and Inks - Egham, UK, 1993.
- ⁸ P. Kardar, M. Ebrahimi, S. Bastani, *Influence of temperature and light intensity on the photocuring process and kinetics parameters of a pigmented UV curable system*, J. Therm. Anal. Calorim., **118**, 541-549, 2014.
- ⁹ P. Kardar, M. Ebrahimi, S. Bastani, *Curing behaviour and mechanical properties of pigmented UV-curable epoxy acrylate*, Coatings, Pigment & Resin Technology, **43(4)**, 177-184, 2014.
- ¹⁰ L. Macarie, G. Ilia, *Influence of pigment properties on UV-curing efficiency*, J. Appl. Pol. Sci., **104**, 247-252, 2007.

- ¹¹ S. Scierka, A. Forster, W. Kosik, *An XPS study on the effects of pigment on the UV degradation of an epoxy system*, Reprinted from the Proceedings of the 81st Annual Meeting Technical Program of the FSCT, USA, 2003.
- ¹² V. Azan, L. Lecamp, P. Lebaudy, C. Bunel, *Simulation of the photopolymerization gradient inside a pigmented coating. Influence of TiO₂ concentration on the gradient*, Prog. Org. Coat., **58**, 70–75, 2007.
- ¹³ L. Macarie, G. Ilia, S. Iliescu, A. Popa, N. Plesu, A. Pascariu, *Photopolymerisable formulations for enhanced properties of pigmented films*, Plastic Rubber and Composites, **37**, 258–262, 2008.
- ¹⁴ A. Carroy, *New developments in the formulation of cationic UV curing systems*, RadTech Europe 95, 1995.
- ¹⁵ T. Lanuzel. *Synthèse, caractérisation et copolymérisation de monomères métalorganiques à base de lanthane*. Thèse Paris UPMC, p. 6, 1990.
- ¹⁶ N. Emani, M. Sjodahl, K-J.M. Soderholm, *How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites*, Dent. Mater., **21**, 721–730, 2005.
- ¹⁷ J. de Boer, R.J. Visser, G.P. Melis, *Time-resolved determination of volume shrinkage and refractive index change of thin polymer films during photopolymerization*, Polymer, **33**, 1123–1126, 1992.
- ¹⁸ M.A. Hadis, P.H. Tomlins, A.C. Shortall, W.M. Palin, *Dynamic monitoring of refractive index change through photoactive resins*, Dent. Mater., **26**, 1106–1112, 2010.
- ¹⁹ A.C. Shortall, W.M. Palin et P. Burtscher, *Refractive index mismatch and monomer reactivity influence composite curing depth*. J. Dent. Res., **87(1)**, 84–88, 2008.

- ²⁰ H. Suzuki, M. Taira, K. Wakasa and M. Yamaki, *Refractive-index-adjustable fillers for visible-light-cured dental resin composites: Preparation of TiO₂-SiO₂ glass powder by the sol-gel process*, J. Dent. Res., **70**, 883–888, 1991.
- ²¹ C.J.E. Floyd, S.H. Dickens, *Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin Systems*, Dent. Mater., **22(12)**, 879–876, 2006.
- ²² N. Moszner, U. K. Fischer, B. Ganster, R. Liska, V. Rheinberger, *Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials*, Dent. Mater., **24**, 901–907, 2008.
- ²³ S. Bayou, M. Mouzali, F. Aloui, L. Lecamp, P. Lebaudy, *Simulation of conversion profiles inside a thick dental material photopolymerized in the presence of nanofillers*, Polymer, **45**, 863–870, 2013.
- ²⁴ M-H. Chen, *Update on dental nanocomposites*, J. Dent. Res., **89**, 549–560, 2010.
- ²⁵ N. Moszner, U.K. Fischer, J. Angermann, V. Rheinberger, *A partially aromatic urethane dimethacrylate as a new substitute for Bis-GMA in restorative composites*, Dent. Mater. J., **24**, 694–699, 2008.
- ²⁶ H.K. Xu, M.D. Weir, L. Sun, J.L. Moreau, S. Takagi, L.C. Chow, *Strong nanocomposites with Ca, PO₄, and F release for caries inhibition*, J. Dent. Res., **89**, 19–28, 2010.
- ²⁷ D. Leung, D.A. Spratt, J. Pratten, K. Gulabivala, N.J. Mordan, A.M. Young, *Chlorhexidine-releasing methacrylate dental composite materials*, Biomaterials, **26**, 7145–7153, 2005.
- ²⁸ B.A. Sevinc, L. Hanley, *Antibacterial activity of dental composites containing zinc oxide nanoparticles*, Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. J., **94 B**, 22–31, 2010.
- ²⁹ N. Beyth, I. Yudovin-Farber, R. Bahir, A.J. Domb, E.I. Weiss, *Antibacterial activity of dental composites containing quaternary ammonium polyethylenimine nanoparticles against Streptococcus mutans*, Biomaterials, **27**, 3995–4002, 2006.

- ³⁰ W. Weinmann, C. Thalacker, R. Guggenberger, *Siloranés in dental composites*. Dent. Mater. J., **21**, 68–74, 2005.
- ³¹ A.J., Herbert, *Solid Object Generation*, J. Applied Photographie Eng., **8(4)**, 1985–1988, 1982.
- ³² T. Chartier, A. Badev, Y. abouliatim, P. Lebaudy, L. Lecamp, *Stereolithography process: Influence of rheology of silica suspensions and of medium on photopolymerization kinetics–cured depth and width*, J. Eur. Ceram. Soc., **32**, 1625–1634, 2012.
- ³³ J.H. Lee, R.K. Prudhomme, I.A. Aksay, *Processing of organic/inorganic composites by stereolithography*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, **625**, 165–172, 2000.
- ³⁴ A. Badev, Y. Abouliatim, T. Chartier, L. Lecamp, P. Lebaudy, C. Chaput, C. Delage, *Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography*, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, **222**, 117–122, 2011.
- ³⁵ C-J. Bae, J.W. Halloran, *Integrally Cored Ceramic Mold Fabricated by Ceramic Stereolithography*, Int. J. Appl. Ceram. Technol., **8(6)**, 1255–1262, 2011.
- ³⁶ S. Tanodekaew, S. Channasanon, P. Uppanan, *Preparation and degradation study of photocurable oligolactide–HA composite: A potential resin for stereolithography application*, J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater., **102(3)**, 604–611, 2014.
- ³⁷ W. Bian, D. Li, Q. Lian, W. Zhang, L. Zhu, X. Li, Z. Jin, *Design and fabrication of a novel porous implant with pre-set channels based on ceramic stereolithography for vascular implantation*, Biofabrication, **3**, 034103/1–034103/7, 2011.
- ³⁸ L. Lecamp, P. Lebaudy, B. Youssef, C. Bunel, *Influence of UV radiation wavelength on conversion and temperature distribution profiles within dimethacrylate thick material during photopolymerization*, Polymer, **42**, 8541–8547, 2001.

- ³⁹ N. Hayki, L. Lecamp, N. Desilles, et P. Lebaudy, *Kinetic study of photoinitiated frontal polymerization. Influence of UV light intensity variations on the conversion profiles*. *Macromolecules*, **43**, 177–184, 2010.
- ⁴⁰ H. Schulz, P. Burtscher, L. Madler, *Correlating filler transparency with inorganic/polymer composite transparency*, *Composites: Part A*, **38**, 2451–2459, 2007.
- ⁴¹ H.I. Elim, B. Cai, Y. Kurata, O. Sugihara, T. Kaino, T. Adschiri, A.-L. Chu, N. Kambe, *Refractive index control and Rayleigh scattering properties of transparent TiO₂ nanohybrid polymer*, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10143–10148, 2009.
- ⁴² H. Arikawa, T. Kanie, K. Fujii, H. Takahashi, S. Ban, *Effect of filler properties in composite resins on light transmittance characteristics and colors*. *Dent. Mater. J.*, **6(1)**, 38–44, 2007.
- ⁴³ N. Emani, M. Sjudahl, K.-J.M. Soderholm, *How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites*, *Dent. Mater.*, **21**, 721–730, 2005.
- ⁴⁴ C.E. Hoppe, M.J. Galante, P.A. Oyanguren, R.J.J. Williams, *Transparent multiphase polystyrene / epoxy blends*, *Polym. Eng. Sci.*, **42(12)**, 2361–2368, 2002.
- ⁴⁵ K. Fujita, N. Nishiyama, K. Nemoto, T. Okada, Y. Ikemi, *Effect of base monomer's refractive index on curing depth and polymerization conversion of photo-cured resin composites*. *Dent. Mater. J.*, **24 (3)**, 403–408, 2005.
- ⁴⁶ M.K. Umboh, T. Adachi, K. Oishi, M. Higuchi, Z. Major, *Mechanical, properties of nano-silica particulate-reinforced epoxy composites considered in terms of crosslinking effect in matrix resins*, *J. Mater. Sci*, **48**, 5148–5156, 2013.
- ⁴⁷ N. Sultanova, S.Kasarova, I. Nikalov, *Dispersion properties of optical polymers*, *Acta Physica Polonica A*, **116(4)**, 585–587, 2009.

- 48 T. Lanuzel. *Synthèse, caractérisation et copolymérisation de monomères métallorganiques à base de lanthane*. Thèse Paris UPMC, p. 23, 1990.
- 49 J. Phalippou, *Verres – propriétés et applications – les verres et l’optique*, Techniques de l’Ingénieur, **AF 3601**, 2001.
- 50 R.M. Waxler, C.E. Weir, *Effect of Hydrostatic Pressure on the Refractive Indices of Some Solids*, Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry, **69A**, 4, 1965.
- 51 T. Matsuda, Y. Funae, M. Yoshida, T. Yamamoto, T. Takaya, *Optical material of high refractive index resin composed of sulfur-containing aliphatic and alicyclic methacrylates*, J. Appl. Pol. Sci., **76**, 45–49, 2000.
- 52 G. Pannetier, Chimie générale. Atomistique–Liaison chimique, Masson, 1969.
- 53 A.A. Askadskii, *Influence of chemical structure on the properties of polymers*, Pure Appl. Chem., **46**, 19–27, 1976.
- 54 A.D Jenkins, *Optical properties of polymers*, Polymer, **1**, 489–535, 1972.
- 55 Handbook of chemistry and physics, CRC Press, 66ème édition, P E–368, 1985.
- 56 B. Christopher, J.R. Walker, R. Mader, E.S. Geonner, B.U. Kolb, S. Wang, J.M. Noyola, *High refractive index monomers for optical applications*, Brevet US 2006/0147703 A1.
- 57 C. Gao, B. Yang, J. Shen. *Study on syntheses and properties of 2,2*-mercapto-ethylsulfide dimethacrylate transparent homo- and copolymer resins having high refractive index*. J. Appl. Polym. Sci., **75**, 1474–1479, 2000.
- 58 M.P. Patel, K.W.M. Davy, M. Braden, *Refractive index and molar refraction of methacrylate monomers and polymers*, Biomaterials, **13**, 643–645, 1992.

- ⁵⁹ H. Schulz, L. Madler, S.E. Pratsinis, P. Burtsher, N. Moszner, *Transparent nanocomposites of radiopaque, flame made Ta₂O₅/SiO₂ particles in an acrylic matrix*, Adv. Funct. Mater, **15**(5), 830–837, 2005.
- ⁶⁰ Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, Wiley- Interscience Publication, 1983, Article ‘Refraction’.
- ⁶¹ R.B. Beevers, *Physical properties of vinyl polymers. IV. Glass-transition temperature of methyl methacrylate-styrene copolymers*, Transactions of the Faraday Society, **58**, 1465–1972, 1962.
- ⁶² R. Albert, W.M. Malone, *Semi empirical calculation of reactivity ratios*, J. Macromol. Sci. Chem., **6**(2), 347–374, 1972.
- ⁶³ B. Howard, D.N. Wilson, S.M. Newman, C.S. Pfeifer, J.W. Stansbury, *Relationships between conversion, temperature and optical properties during composite photopolymerization*. Acta Biomaterialia, **6**, 2053–2059, 2010.
- ⁶⁴ A. Priyadarshi, L. Shimin, S.G. Mhaisalkar, R. Rajoo, E.H. Wong, V. Kripesh, E.B. Namdas, *Characterization of optical properties of acrylate based adhesives exposed to different temperature conditions*, J. App. Poly. Sci., **98**, 950–956, 2005.
- ⁶⁵ M. Philipp, U. Muller, P-C. Gervais, C. Wehlack, W. Possart, R. Sanctuary, J.E. Klee, J.K. Kruger, *Influence of nanoparticules on coupling between optical dipoles in epoxy-silica nanoparticules during network formation*, J. Adhesion, **88**, 566–588, 2012.
- ⁶⁶ M. Philipp, U. Muller, R.J. Jimenez Rioboo, J. Baller, R. Sanctuary, W Possart, J.K. Kruger, *Interphases, gelation, vitrification, porous glasses and generalized Cauchy relation: epoxy/silica nanocomposites*, New journal of physics, **11**, 1–12, 2009.
- ⁶⁷ M. Holst, K. Schanzlin, M. Wenzel, J. Xu, D. Lellinger, I. Alig, *Time-resolved method of the measurement of volume changes during polymerization*, J. Polym. Sci., **43**, 2314–2325, 2005.

- ⁶⁸ E. Hata, Y. Tomita, *Stoichiometric thiol-ene ratio dependences of refractive index modulation and shrinkage of volume grating recorded in photopolymerizable nanoparticle-polymer composites based on step-growth polymerization*, Optical Materials Express, **1(6)**, 1120-1128, 2011.
- ⁶⁹ K. Koseki, S. Hiroki, K. Jeong, *In situ measurement of shrinkage behavior of photopolymers*, J. Photopol. Sci. Technol., **26**, 567-572, 2013.

Chapitre 2

Relation indice de réfraction–conversion de
formulations photopolymérisables

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le caractère diffusant d'un matériau dépend, entre autres, de l'écart d'indice de réfraction entre ses différents constituants. Nous allons par conséquent nous intéresser à la valeur de l'indice de réfraction de formulations photopolymérisables ainsi qu'à son évolution durant leur polymérisation.

La première partie de ce chapitre sera tout d'abord consacrée à une description rapide des techniques utilisées dans la littérature pour mesurer l'indice de réfraction de matériaux polymères. Puis, nous choisirons la technique la plus adaptée au suivi de l'évolution de l'indice de réfraction d'une résine durant sa photopolymérisation avec une bonne précision, et présenterons le réfractomètre que nous avons spécifiquement acquis pour ce travail.

Dans une deuxième partie, nous nous attacherons à déterminer l'indice de réfraction d'un certain nombre de résines commerciales avant et après photopolymérisation. En effet, les résines photopolymérisables disponibles sur le marché sont très nombreuses mais leur valeur d'indice de réfraction avant et après polymérisation est souvent inconnue. Ceci nous donnera une idée de la plage de variation de l'indice de réfraction de ces résines au cours de leur photopolymérisation. A l'issue de cette série de mesures, nous pourrons alors choisir de façon judicieuse un nombre restreint de résines photopolymérisables par voie radicalaire ou cationique pour la suite de l'étude.

Dans une troisième partie, nous réaliserons le suivi cinétique de photopolymérisation de ces résines à température et intensité du rayonnement incident constantes par spectroscopie infrarouge et réfractométrie. Nous déterminerons alors les paramètres intrinsèques à la formulation (conversion, nature et composition de la formulation) qui influencent la valeur de l'indice de réfraction du milieu en cours de réaction.

I Techniques de suivi temporel de la variation d'indice de réfraction

Les techniques de suivi de la variation de l'indice de réfraction durant la photopolymérisation ne sont pas très nombreuses dans la littérature. La plus ancienne que nous avons trouvée date de 1992.

I.1 Etat de l'art

I.1.1 L'interférométrie

Cette technique permet la mesure simultanée de la variation du volume des résines $V(t)$ et de la variation de leur indice de réfraction $n(t)$ durant leur polymérisation. Son principe consiste à analyser les interférences résultant de l'interaction d'une onde laser avec l'échantillon à analyser, d'en tirer la variation du coefficient de réflexion de l'échantillon et d'en déduire l'indice de réfraction. Le calcul de la variation du rapport $V(t) / n(t)$ permet de calculer la variation du volume connaissant $n(t)$.¹ Deux exemples de montages d'interférométrie datant de 1992 et 2010 conçus pour suivre en temps réel la polymérisation des résines acryliques sont présentés figures 1 et 2.

Aujourd'hui, les différentes étapes de calcul nécessaire à la détermination d'une valeur d'indice de réfraction sont réalisables plus facilement grâce aux outils informatiques. Néanmoins, la conception du montage reste compliquée vu son grand nombre de composants (lentilles, miroirs, source...) (figure 2).

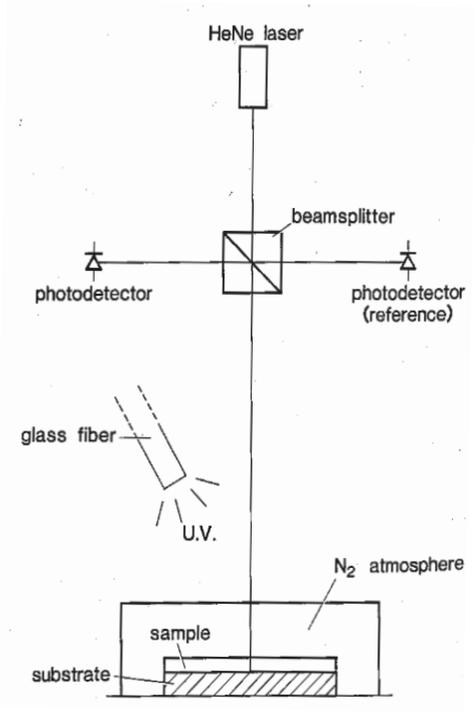


Figure 1 : Montage interférométrique¹ de 1992

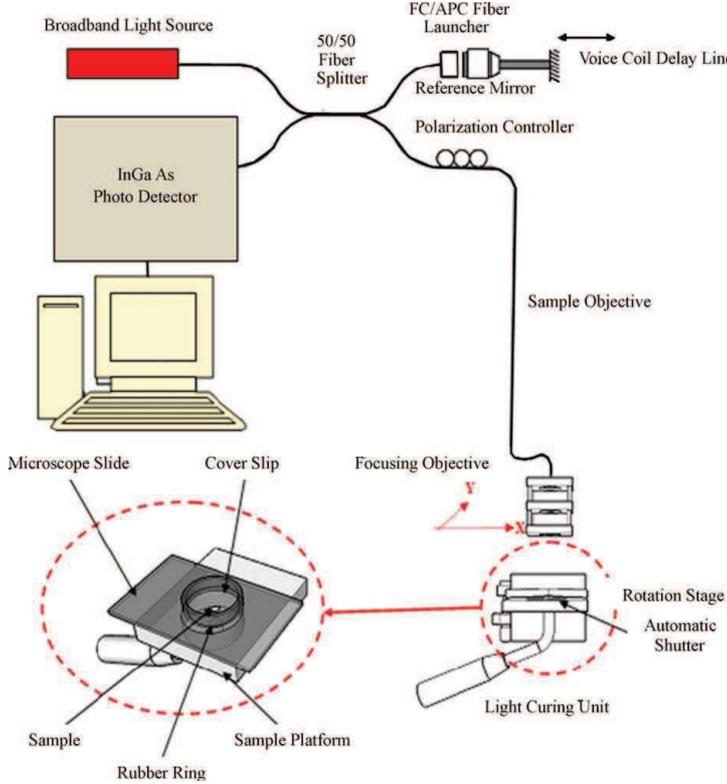


Figure 2 : Montage interférométrique² de 2010

I.1.2 La réfractométrie

Cette technique permet une mesure directe de l'indice de réfraction. Elle repose sur la loi de Snell-Descartes² reliant les indices de réfraction de deux milieux adjacents 1 et 2 traversés par un rayonnement de longueur d'onde λ comme expliqué dans le schéma 1.

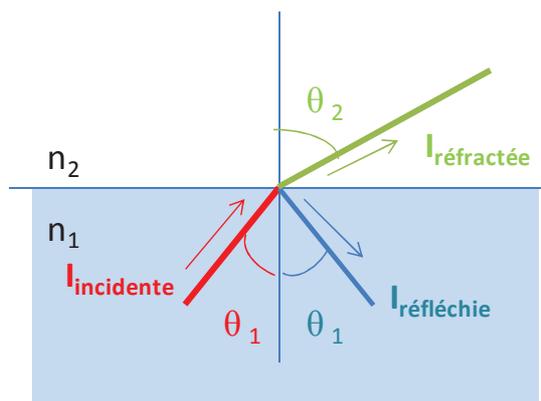


Schéma 1 : Loi de Snell- Descartes : $n_2 \sin \theta_2 = n_1 \sin \theta_1$ avec $n_1 > n_2$

La mesure de l'indice se fait à l'angle de réflexion totale ($\theta_2 = 90^\circ$). Dans ce cas, $\theta_1 = \theta_c$ et est appelé angle critique. Puis, n_1 étant connu, n_2 est alors calculé directement à partir de la relation :

$$n_2 = n_1 \sin (\theta_c)$$

A notre connaissance jusqu'en 2012, aucune étude n'avait décrit le suivi en temps réel de la variation de l'indice de réfraction par réfractométrie. Les exemples de mesure d'indice rencontrés concernaient les formulations avant ou après polymérisation³, ou bien à des temps d'avancement bien précis⁴. Ce n'est donc qu'en 2012 que Philipp *et al*⁵ ont publié une étude sur le suivi de l'indice de réfraction des résines réticulables par voie cationique par réfractométrie. Le réfractomètre utilisé permettait une mesure d'indice chaque minute. Néanmoins, cette méthode reste limitée aux cinétiques lentes et n'est donc pas adaptée au

suivi en temps réel des réactions de photopolymérisation des systèmes acryliques durcissant en quelques secondes.

I.2 Choix de l'appareil

Des deux techniques précédemment citées, la réfractométrie est la plus simple à utiliser : elle permet d'avoir une mesure directe de l'indice de réfraction en utilisant un montage simple. Cependant, pour être adapté au suivi cinétique des réactions rapides de photopolymérisation, le réfractomètre utilisé doit avoir la possibilité de réaliser des mesures avec des intervalles de temps d'acquisition très courts.

Parmi les appareils présents sur le marché, un réfractomètre nouvellement conçu et nommé 'ARAGO' (Cordouan, PESSAC, France) semblait a priori répondre à nos besoins. Bien que pas initialement conçu pour suivre l'évolution de l'indice de réfraction des échantillons durcissant sous UV, cet appareil permet en effet d'effectuer des mesures d'indice toutes les 2,3 secondes (cet intervalle temporel de mesure imposé par défaut dans l'appareil peut être modifié par le fournisseur), sur une longue durée (supérieure à 7 heures) et à des températures pouvant varier de 20 à 80°C.

I.2.1 Principe de mesure de l'indice de réfraction

Le principe de mesure de l'indice de réfraction par cet appareil repose sur la mesure de l'intensité d'un rayonnement laser à 660 nm qui est réfléchi par la surface d'un prisme en saphir (I_b) et par la surface de l'échantillon déposé sur ce saphir (I_a). Le rapport des intensités de ces deux rayonnements réfléchis est proportionnel au coefficient de réflexion

de l'échantillon (R). Connaissant l'indice de réfraction n_1 du prisme, l'indice de réfraction n_2 de l'échantillon peut être calculé comme suit (figure 3).

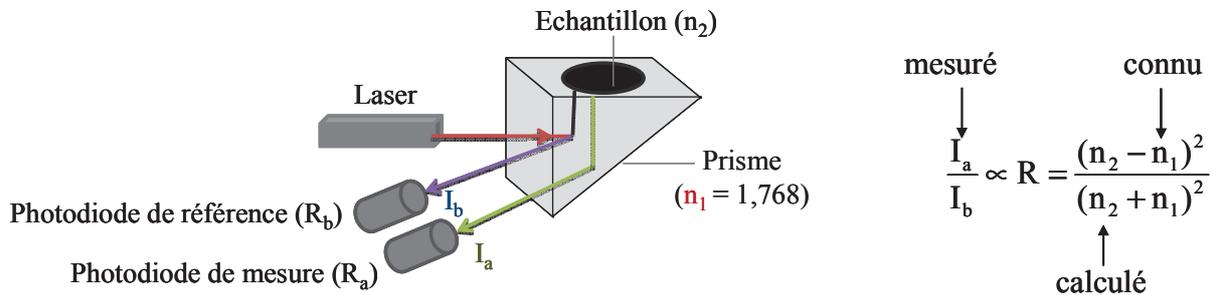


Figure 3 : Principe de mesure de l'indice de réfraction dans le réfractomètre ARAGO ⁶

I.2.2 Validation de la technique pour la mesure en temps réel de l'indice de réfraction durant une réaction de photopolymérisation

Avant d'adopter d'une façon définitive cet appareil pour la suite des manipulations, nous avons fait des tests de suivi de réactions de photopolymérisation chez le fabricant. La figure 4 montre les résultats de ces tests réalisés sur une formulation constituée de 75% en masse de diméthacrylate de glycidyle et de bisphénol A (Bis-GMA) et 25% en masse de diméthacrylate de triéthylèneglycol (TEGDMA). Le système photoamorceur utilisé (camphorquinone / diméthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle) a été introduit dans ce mélange à 1% en masse. La photopolymérisation a été réalisée sous irradiation monochromatique (LED à 465 nm – $I_0 = 40 \text{ mW.cm}^{-2}$). Des formulations sans charge et renfermant 70% en masse de ZrO_2 ont été irradiées (figure 4).

Les allures des courbes obtenues montrent la possibilité de suivre l'évolution de l'indice de réfraction de la formulation avec précision du début jusqu'à la fin de la réaction. En effet, aucun décollement n'est observé entre le saphir et la résine même après vitrification de cette dernière.

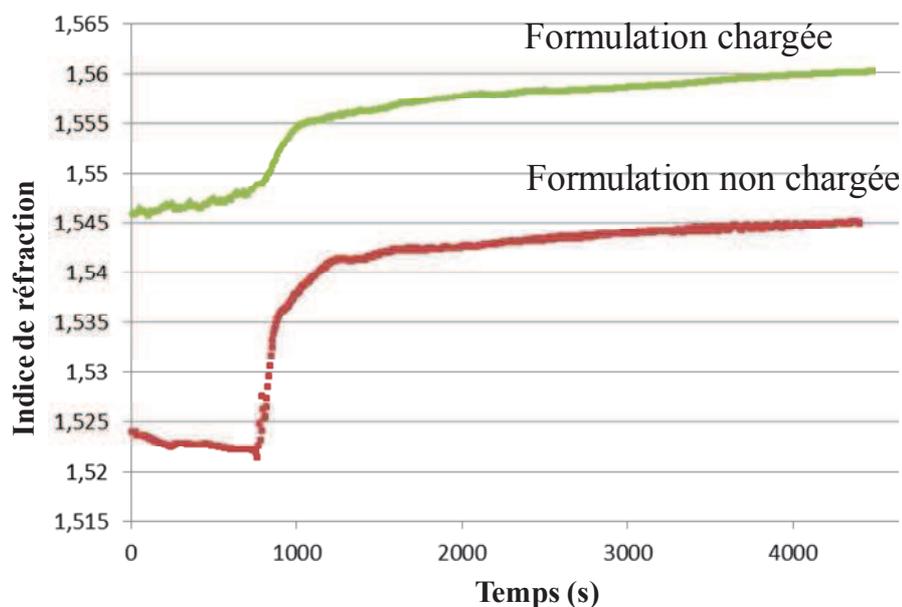


Figure 4 : Résultat des tests de mesure d'indice de réfraction par le réfractomètre ARAGO

Par ailleurs, les valeurs d'indices obtenues avant et après photopolymérisation sont identiques à celles relevées dans la littérature pour la même composition de formulation non chargée^{2,4}. Tout ceci nous a confortés dans notre choix d'adopter cette technique comme outil analytique pour la suite de ce travail.

II Choix des formulations photoréliculables

II.1 Choix des monomères

Le critère essentiel utilisé pour choisir les résines qui feront l'objet de cette étude étant leur indice de réfraction, nous nous sommes servis du réfractomètre ARAGO pour déterminer précisément l'indice de réfraction de résines commerciales. Ces résines ont ensuite été photopolymérisées dans les mêmes conditions de température et d'irradiation et

leur indice de réfraction a de nouveau été mesuré après polymérisation. Les résines analysées sont de deux types : (méth)acrylate et époxy (annexe 1).

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5 et montrent que :

- les résines acryliques ont un indice de réfraction à l'état liquide variant de 1,444 à 1,549 et entre 1,480 et 1,568 une fois polymérisées ;
- les monomères époxy ont un indice de réfraction variant de 1,483 à 1,602 tandis que celui des polymères varie entre 1,514 et 1,614.

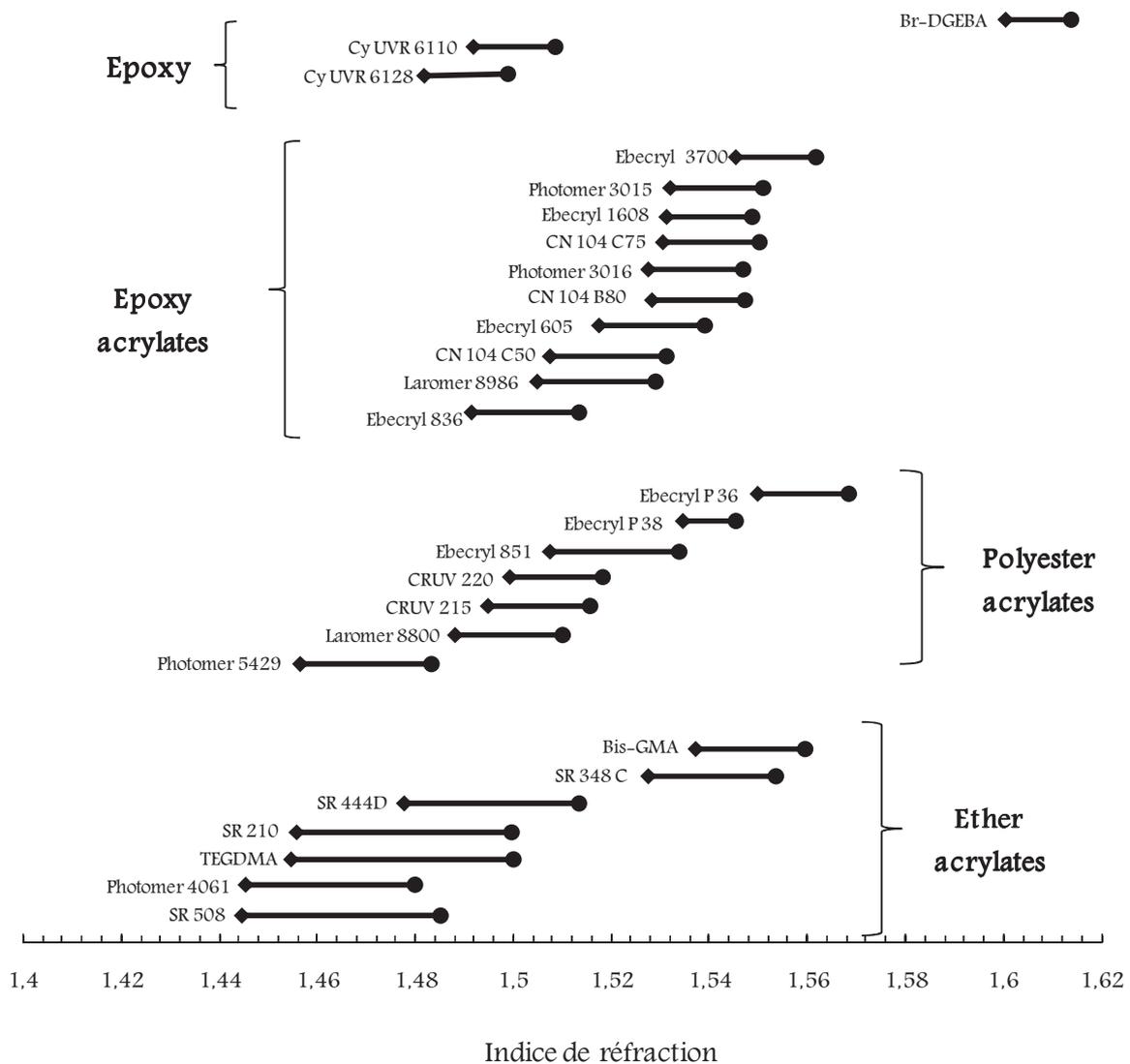
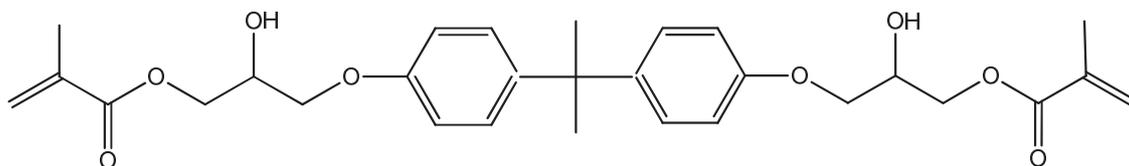


Figure 5 : Indices de réfraction des résines commerciales mesurés à 25°C (à 80°C pour la résine Br-DGEBA) (♦) avant et (●) après leur photopolymérisation

Globalement, les résines acryliques présentent des variations d'indice entre monomère et polymère plus importantes que les résines époxy. Au sein de la famille des résines acryliques, les étheracrylates ont des variations d'indice plus importantes que les époxyacrylates et polyester acrylates (0,05 contre 0,024 et 0,028 respectivement). De façon générale, on peut également remarquer que, plus la masse molaire de la résine est élevée, plus sa viscosité est importante, plus sa conversion finale est faible et plus la variation d'indice monomère–polymère est faible.

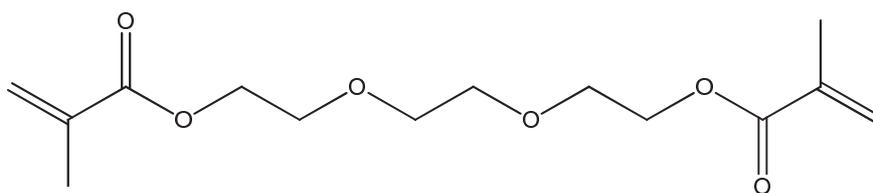
Parmi toutes ces résines photopolymérisables, nous en avons retenu trois pour la suite de l'étude. Deux résines acryliques ont été sélectionnées pour leurs variations d'indice relativement importantes au cours de leur photopolymérisation, pour leurs valeurs d'indice initial assez éloignées et en raison de leur miscibilité totale :

- le diméthacrylate de glycidyle et de bisphénol A connu sous l'abréviation Bis-GMA (Sigma-Aldrich) ; sa masse molaire est de 512 g/mol et son indice de réfraction varie de 1,537 à l'état liquide à 1,560 à l'état polymère.



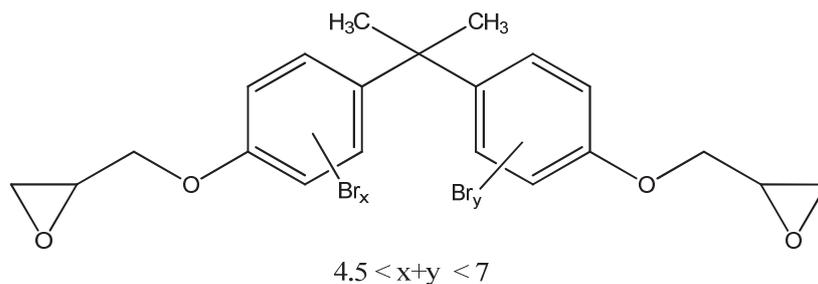
Diméthacrylate de glycidyle et de bisphénol A (Bis-GMA)

- le diméthacrylate de triéthylèneglycol connu sous l'abréviation TEGDMA (Sigma-Aldrich) ; sa masse molaire est de 286 g/mol et son indice de réfraction varie de 1,455 à l'état monomère à 1,500 une fois polymérisé.



Diméthacrylate de triéthylèneglycol (TEGDMA)

La troisième résine choisie est une résine époxy : le diglycidyl éther de bisphénol A bromé abrégé sous la forme Br-DGEBA (Sigma-Aldrich). Ce monomère a une masse molaire moyenne de 745 g/mol et un indice de réfraction initial de 1,625 à 25°C, donc beaucoup plus élevé que les résines acryliques précédemment choisies. Cette troisième résine va nous permettre d'élargir la gamme d'indice atteinte en fin de polymérisation.

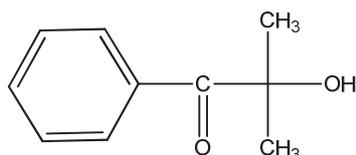


Diglycidyl éther de bisphénol A bromé (Br-DGEBA)

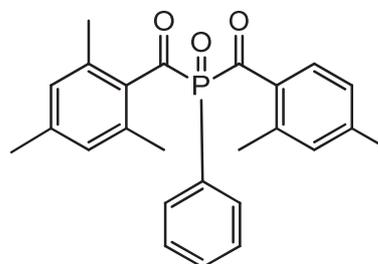
II.2 Choix des photoamorceurs

Les photoamorceurs utilisés au cours de cette étude sont, selon la nature de la résine photopolymérisée, de type radicalaire ou cationique. Trois photoamorceurs radicalaires ont ainsi été choisis :

- deux photoamorceurs de type I : le Darocur 1173 ® (BASF) et l'Irgacure 819 ® (BASF) utilisés avec une LED émettant à 365 nm.

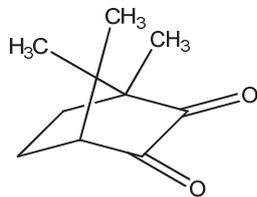


Darocur 1173 ® (BASF)

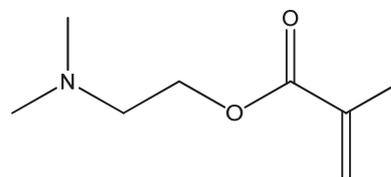


Irgacure 819 ® (BASF)

- un photoamorceur de type II : la camphorquinone (CQ) (Sigma-Aldrich) associée en proportions stœchiométriques au méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (DMAEMA) (Sigma-Aldrich) et utilisé avec une LED émettant à 465 nm.



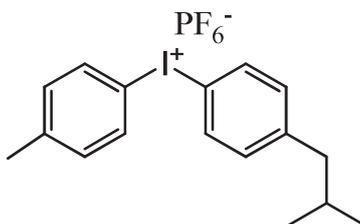
Camphorquinone (CQ)



Méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (DMAEMA)

Ces photoamorceurs radicalaires ont été introduits à 1% en masse par rapport à la quantité de résine.

Un photoamorceur cationique a également été choisi. Il s'agit de l'Irgacure 250 ® (BASF) qui est un sel d'iodonium.



Irgacure 250 ® (BASF)

L'Irgacure 250 (hexafluorophosphate de (4-méthylphényl)[4-(2-méthylpropyl)-phényl]-iodonium en solution dans le carbonate de propylène) a été utilisé à 3% en masse par rapport à la quantité de résine et utilisé avec une LED émettant à 365 nm.

III Mise au point des conditions de suivi de la réaction de photopolymérisation

III.1 En spectroscopie RTIR

Le suivi de la réaction de photopolymérisation par spectroscopie RTIR est réalisé à l'aide d'un spectromètre Brüker Vertex 70 utilisé en mode ATR (ATR MK II Golden Gate,

Specac, Eurolabo). L'échantillon à analyser est recouvert d'un film de polyéthylène et d'un cristal de quartz pour le protéger du contact avec l'atmosphère ambiante et obtenir un film d'épaisseur uniforme. La LED est placée au dessus de l'échantillon à une distance réglable. Dans le cas d'une irradiation à 365 nm, l'intensité du rayonnement est mesurée à l'aide d'un radiomètre (Intraspec Oriol VLX-3W). Dans le cas d'une irradiation à 465 nm, l'intensité du rayonnement est mesurée à l'aide d'un luxmètre (HME 6310). La grandeur photométrique mesurée (en Lux) est ensuite transformée en grandeur radiométrique (en mW.cm^{-2}) par calcul (annexe 3). La température de la surface ATR de l'appareil est programmable et mesurée à l'aide d'un thermocouple. Vu que les échantillons analysés sont de faible épaisseur (50–200 μm), nous considérerons dans toute cette étude que la température de l'échantillon est égale à la température programmée⁷.

Le signal des doubles liaisons de la fonction acrylique des monomères Bis-GMA et TEGDMA apparaît à 1636 cm^{-1} (annexe 2). Pour calculer la conversion des fonctions acrylate en fonction du temps d'irradiation, la décroissance de l'absorbance de ce pic par rapport à un pic de référence a été suivie par RTIR. Dans le cas du Bis-GMA, le pic de référence correspond au signal du noyau aromatique à 1607 cm^{-1} (annexe 2). Dans le cas du TEGDMA, le pic de référence est celui correspondant aux liaisons C-O à 1452 cm^{-1} (annexe 2). Dans le cas de la résine Br-DGEBA, nous avons suivi l'évolution de l'absorbance du signal à 911 cm^{-1} correspondant à la fonction époxy. Le pic correspondant aux liaisons C-C du noyau aromatique à 1535 cm^{-1} est pris comme pic de référence (annexe 2).

Dans tous les cas, la conversion à l'instant (t) est alors donnée par la relation :

$$\chi(t) = \frac{\frac{A_0^{\text{fonction}}}{A_0^{\text{ref}}} - \frac{A_t^{\text{fonction}}}{A_t^{\text{ref}}}}{\frac{A_0^{\text{fonction}}}{A_0^{\text{ref}}}} \times 100$$

où A_0 est l'absorbance (hauteur du signal) à t_0 et A_t est l'absorbance (hauteur du signal) à t.

III.2 En réfractométrie

Afin de pouvoir irradier l'échantillon durant la mesure, une fenêtre a été percée dans le couvercle de la cellule réfractométrique. Les conditions opératoires de photopolymérisation (épaisseur de l'échantillon, température et intensité du rayonnement incident) sont identiques à celles utilisées en spectroscopie RTIR. Les courbes de variation de l'indice de réfraction en fonction du temps sont directement obtenues.

IV Etude des résines acryliques

Comme déjà expliqué dans le chapitre bibliographique, la variation de l'indice de réfraction des polymères est le résultat de la variation de la conversion des fonctions réactives durant la réticulation. On peut donc établir un lien entre la cinétique chimique et l'évolution temporelle des propriétés optiques du matériau. Disposant des techniques d'analyse permettant de mesurer la conversion et l'indice de réfraction du milieu, nous nous sommes intéressés à déterminer la relation qui relie ces deux grandeurs et à voir si celle-ci dépend d'autres paramètres comme la nature du monomère, le mécanisme de photopolymérisation ...

IV.1 Relation Indice–Conversion

Les figures 6 et 7 représentent la variation de l'indice de réfraction et de la conversion en doubles liaisons acryliques en fonction du temps pour les résines TEGDMA et Bis-GMA photopolymérisées à 30°C en présence de 1% en masse de Darocur 1173 et sous un rayonnement incident de 400 mW.cm^{-2} à 365 nm. Ces conditions expérimentales nous permettent d'obtenir les conversions maximales des deux résines à 30°C.

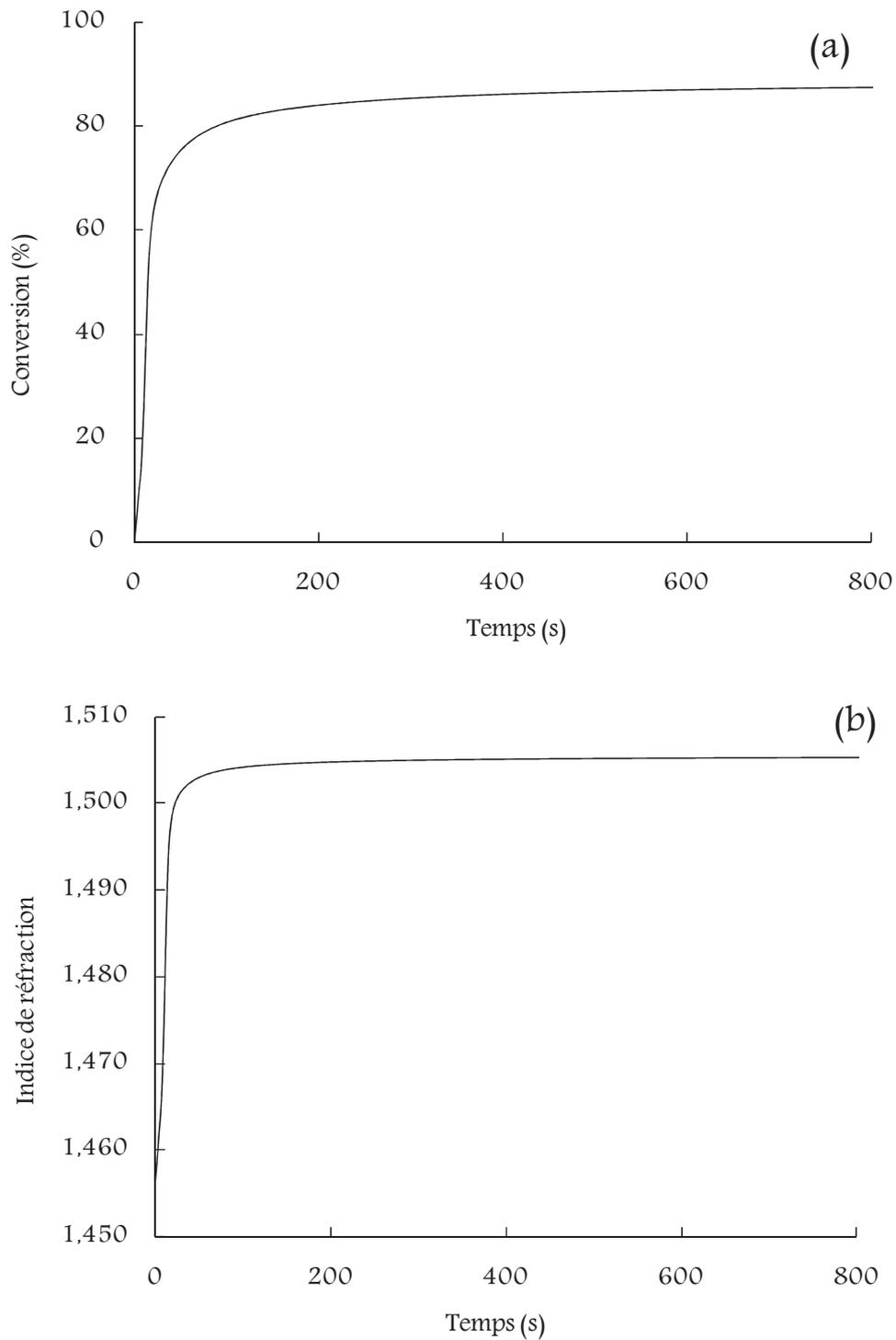


Figure 6 : Suivi cinétique de la photopolymérisation du TEGDMA (a) par spectroscopie RTIR et (b) par réfractométrie – T = 30°C – $I_0 = 400 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Darocur 1173

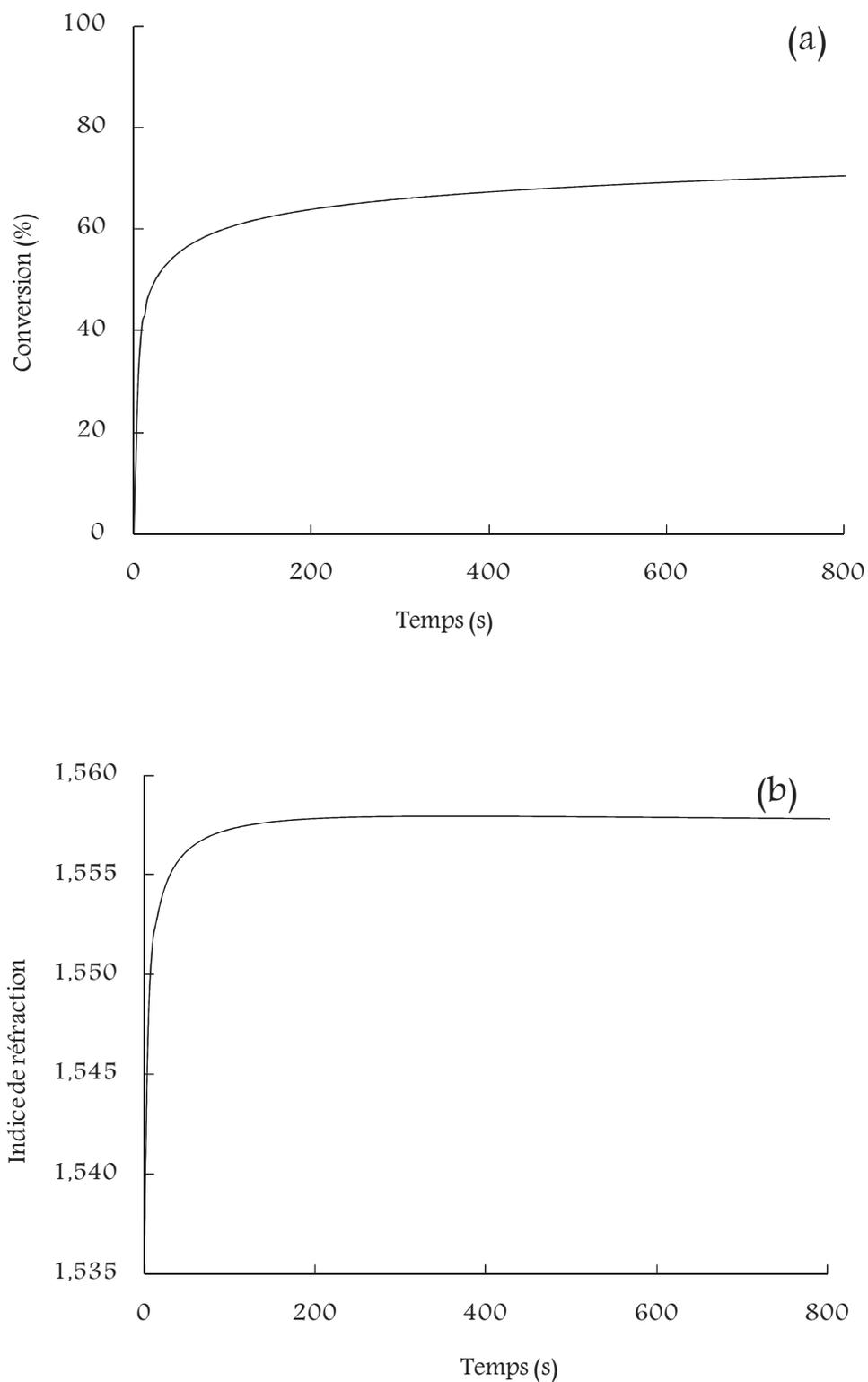


Figure 7 : Suivi cinétique de la photopolymérisation du Bis-GMA (a) par spectroscopie RTIR et (b) par réfractométrie – $T = 30^{\circ}\text{C}$ – $I_0 = 400 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm - 1% Darocur 1173

En éliminant la variable temps entre les deux courbes (a) et (b), nous pouvons tracer l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la conversion pour chaque résine (figure 8). On observe alors que l'indice de réfraction augmente linéairement avec la conversion sur un large domaine de conversion. L'écart à la linéarité observé aux fortes valeurs de conversion sera discuté dans le paragraphe IV.3.

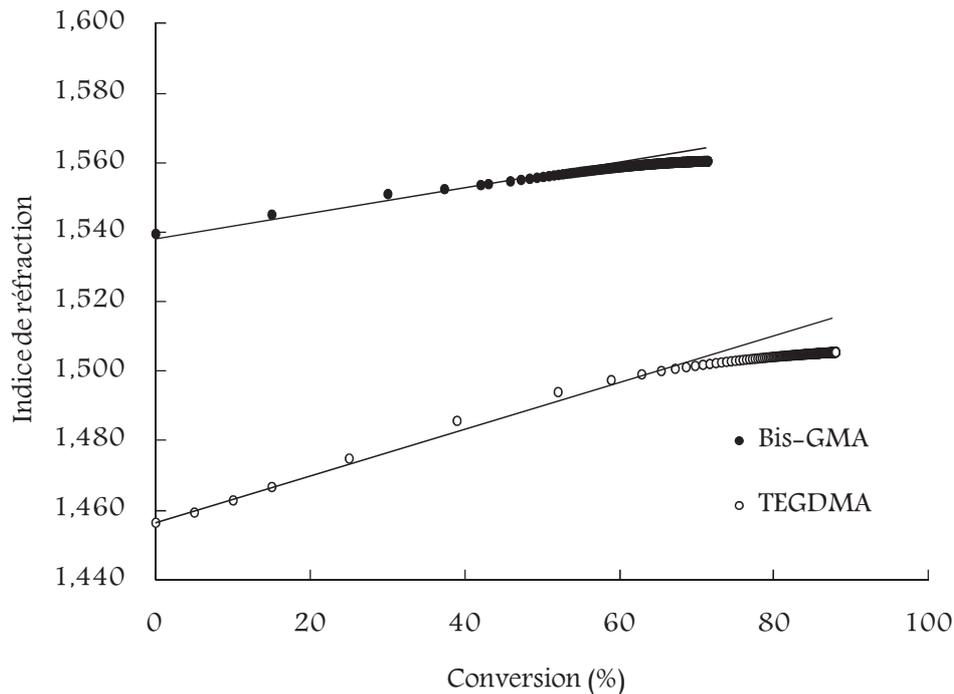


Figure 8 : Courbes indice–conversion des résines Bis-GMA et TEGDMA à 30°C

IV.2 Influence des paramètres intrinsèques à la formulation sur la relation Indice–Conversion

IV.2.1 Influence de la nature du photoamorceur

L'étude a été élargie à deux autres systèmes amorceurs : l'Irgacure 819, et la camphorquinone (CQ) associée au composé donneur d'hydrogène, le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (DMAEMA).

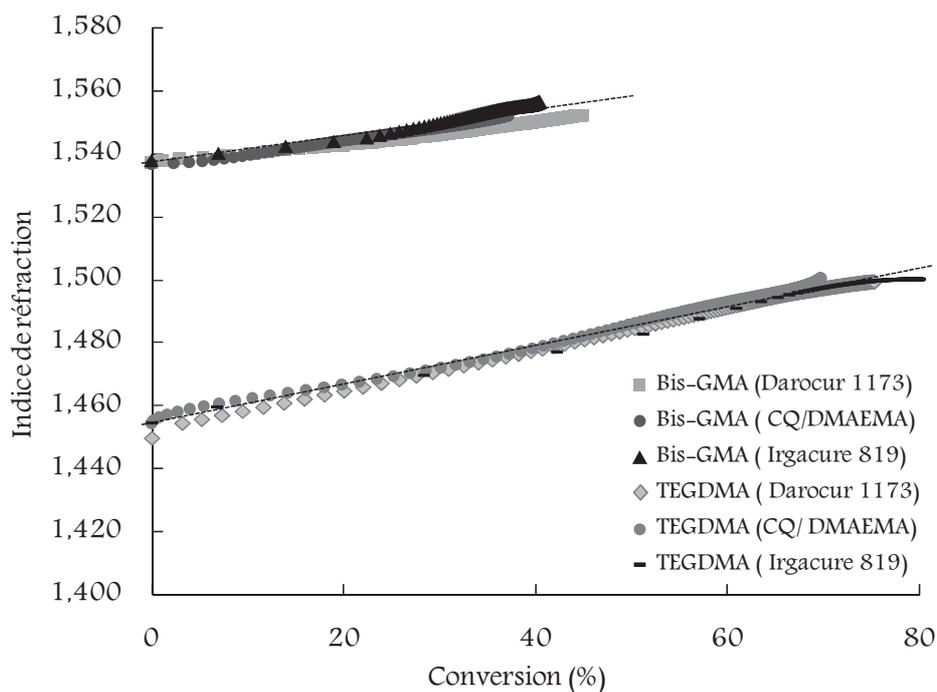


Figure 9 : Relations Indice–Conversion du TEGDMA et du Bis-GMA en fonction du photoamorceur utilisé – T = 30°C – $I_0 = 20 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm - 1% photoamorceur

La figure 9 montre que, quel que soit le photoamorceur utilisé, la relation indice–conversion est identique. Seules les conversions finales diffèrent selon la nature du photoamorceur.

Les mesures d'indice de réfraction s'effectuant à 660 nm, il nous a semblé naturel de poursuivre l'étude avec le photoamorceur possédant un domaine d'absorption le plus proche de cette longueur d'onde, à savoir la camphorquinone. L'autre intérêt de ce photoamorceur est qu'il limite la réaction à des conversions telles que la linéarité de la relation indice–conversion est observée tout au long de la réaction.

IV.2.2 Influence de la composition de la formulation

IV.2.2.1 Sur l'indice de réfraction avant et après polymérisation

Des formulations renfermant les résines Bis-GMA et TEGDMA en proportions variables ont été préparées. L'indice de réfraction de ces formulations a été mesuré avant irradiation et après photopolymérisation à 30°C en présence de 1% en masse du système CQ / DMAEMA sous un rayonnement d'intensité $I_0 = 20 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 465 nm. Les figures 10 et 11 présentent respectivement les valeurs d'indice de réfraction mesurées en fonction des pourcentages massique et molaire en Bis-GMA. Les valeurs notées au-dessus des points représentatifs des polymères correspondent aux conversions finales, mesurées par spectroscopie infrarouge, des matériaux photopolymérisés.

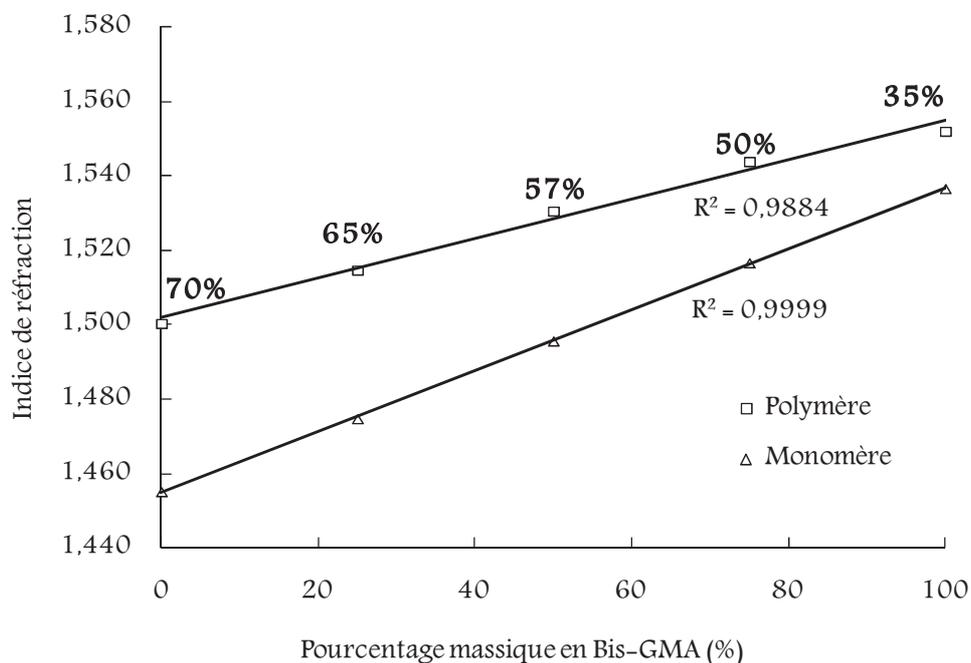


Figure 10 : Indice de réfraction du mélange Bis-GMA / TEGDMA à 30°C en fonction de la composition massique en Bis-GMA

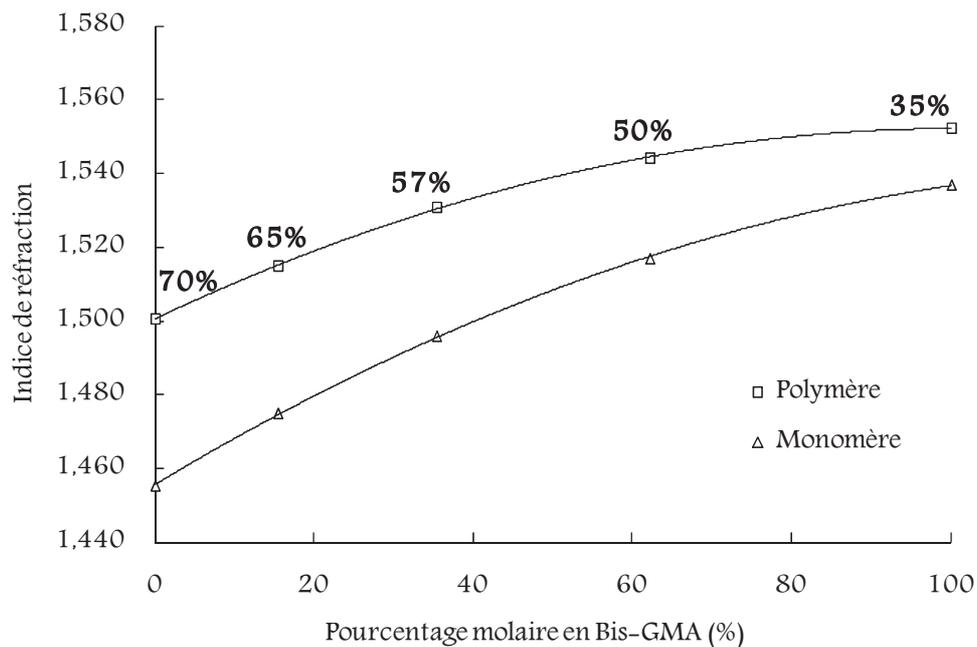


Figure 11 : Indice de réfraction du mélange Bis-GMA / TEGDMA à 30°C en fonction de la composition molaire en Bis-GMA

Tout d'abord, comme cela a déjà été mentionné dans la littérature⁸, nous constatons qu'il existe une proportionnalité entre le pourcentage massique et l'indice du mélange à l'état monomère. De façon beaucoup plus surprenante, nous observons cette même linéarité à l'état polymérisé alors que les matériaux sont issus de compositions différentes et présentent des conversions finales différentes. Il est à noter que si l'on considère des pourcentages molaires, la relation est plutôt du type polynôme d'ordre 2.

IV.2.2.2 Sur l'évolution de l'indice de réfraction durant la photopolymérisation

Les formulations renfermant différentes proportions massiques en Bis-GMA et TEGDMA ont été photopolymérisées de la même manière que les résines prises séparément

et l'évolution de l'indice de réfraction et de la conversion a été suivie au cours de la réaction (figure 12). Le même type d'évolution linéaire indice–conversion a été obtenu mais avec des pentes légèrement différentes et intermédiaires entre les valeurs extrêmes des pentes obtenues avec les résines polymérisées séparément. De façon générale, la variation d'indice est plus importante quand la proportion de TEGDMA augmente.

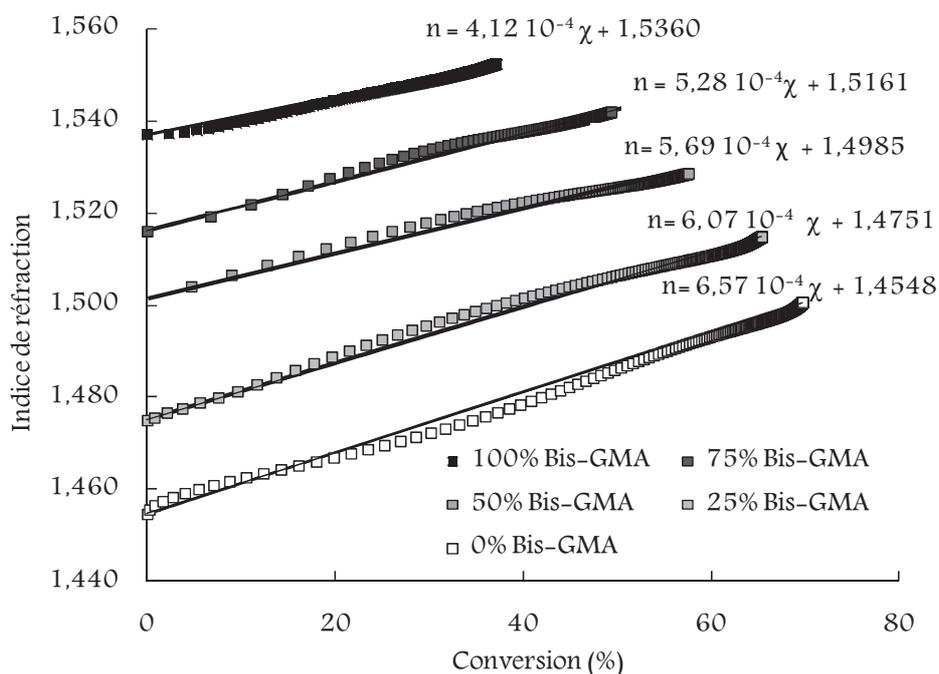


Figure 12 : Relation indice–conversion à 30°C en fonction de la composition massique des mélanges Bis–GMA / TEGDMA

IV.3 Interprétation de l'allure des courbes Indice–Conversion

Selon l'équation de Lorentz–Lorenz, la densité et la polarisabilité du milieu sont les deux grandeurs qui peuvent faire varier l'indice de réfraction. Durant la photopolymérisation, la conversion des doubles liaisons entraîne, d'une part, une diminution de la polarisabilité (passage de la double à deux simples liaisons), et d'autre part, une

augmentation de la densité du milieu^{1,2,4}. Il y a donc compétition entre ces deux grandeurs qui modifient de façon antagoniste l'indice de réfraction du milieu. Les résultats expérimentaux montrent que l'indice de réfraction de l'échantillon augmente avec la conversion, ce qui permet d'en conclure que c'est l'évolution du paramètre densité qui est prépondérante sur celle de l'indice.

Par ailleurs, on peut remarquer que la variation d'indice est moins importante pour le Bis-GMA que pour le TEGDMA. Les deux molécules ayant la même fonctionnalité (2), cette variation pourrait s'expliquer par la plus forte masse molaire du Bis-GMA (512 g/mol) par rapport à celle du TEGDMA (286 g/mol). En effet, la contraction de volume est plus forte dans le cas des 'petites' molécules par rapport aux 'grandes' molécules⁹. Il en résulte une augmentation de densité plus grande pour les molécules de petite taille donc une variation d'indice de réfraction plus importante pour le TEGDMA.

Enfin, on observe que l'indice de réfraction augmente linéairement avec la conversion jusqu'à la valeur de 55% pour le Bis-GMA et de 60-70% pour le TEGDMA. Au-delà de ces conversions, la valeur de l'indice tend à se stabiliser alors que la conversion continue à augmenter. Pour mieux analyser ces comportements, des mesures de densité et/ou de polarisabilité seraient utiles.

Toutefois, n'ayant pas le matériel nécessaire au suivi de l'évolution de ces deux grandeurs au cours de la photopolymérisation des résines, nous nous sommes appuyés sur les études de la littérature pour interpréter de façon plus poussée nos résultats. Deux hypothèses sont ressorties de ces travaux.

IV.3.1 Première hypothèse

Dans le cadre d'une étude sur les composites dentaires réalisée en 2010 par Hadis *et al*², le suivi de la photopolymérisation de formulations acryliques à base de Bis-GMA et de TEGDMA par interférométrie semble montrer que la contraction de volume, qui est liée à la densité, varie linéairement avec l'indice de réfraction uniquement dans les premiers stades de la réaction, c'est-à-dire jusqu'à 15% de conversion pour la formulation renfermant 85% de TEGDMA, et 35% de conversion pour celle renfermant 10% de TEGDMA (figure 13). Au-delà de ces valeurs, cette contraction du volume évolue plus lentement que l'indice de réfraction. Des résultats similaires ont été obtenus par Boer *et al*¹ dans le cas du Bis-GMA pur pour lequel un écart à la linéarité est observé à partir de 15% de conversion. Selon ces études, il n'y aurait donc pas de linéarité entre la variation de la densité et la variation de l'indice de réfraction.

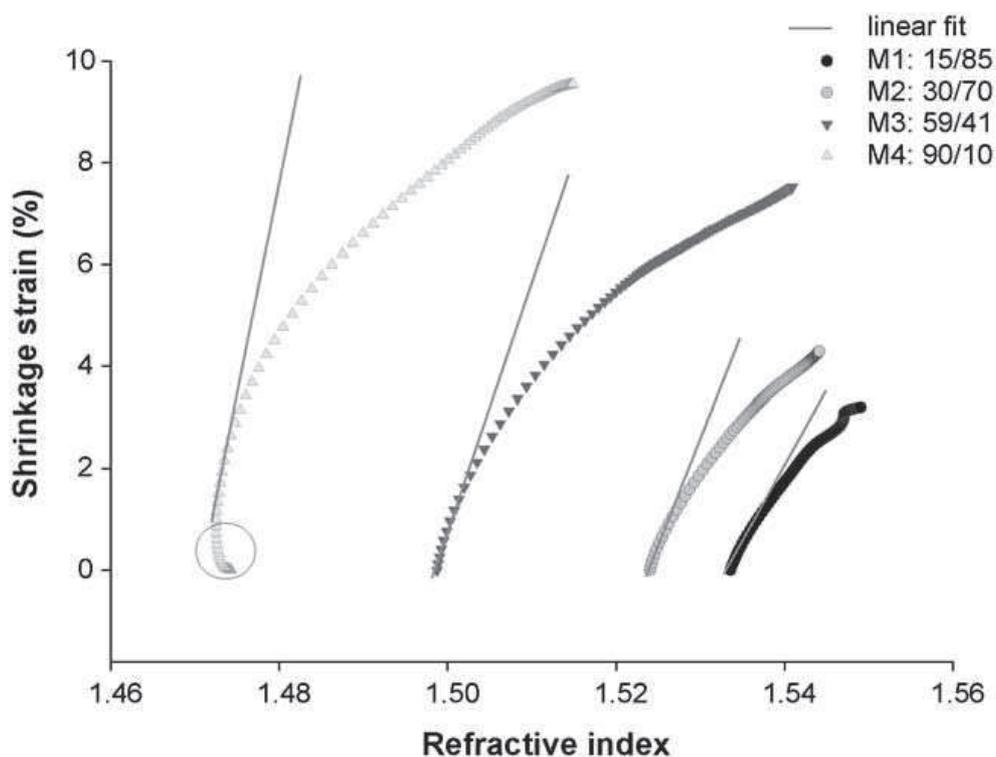


Figure 13 : Contraction de volume de formulations à base de Bis-GMA et de TEGDMA en fonction de leur indice de réfraction²

IV.3.2 Deuxième hypothèse

Une étude plus récente¹⁰ portant sur la photopolymérisation de diverses résines acryliques montre en revanche que la contraction de volume suit linéairement la conversion sur quasiment tout le temps que dure la réaction (figure 14). D'après cette étude, la densité augmenterait donc, cette fois, linéairement avec la conversion jusqu'à des conversions élevées.

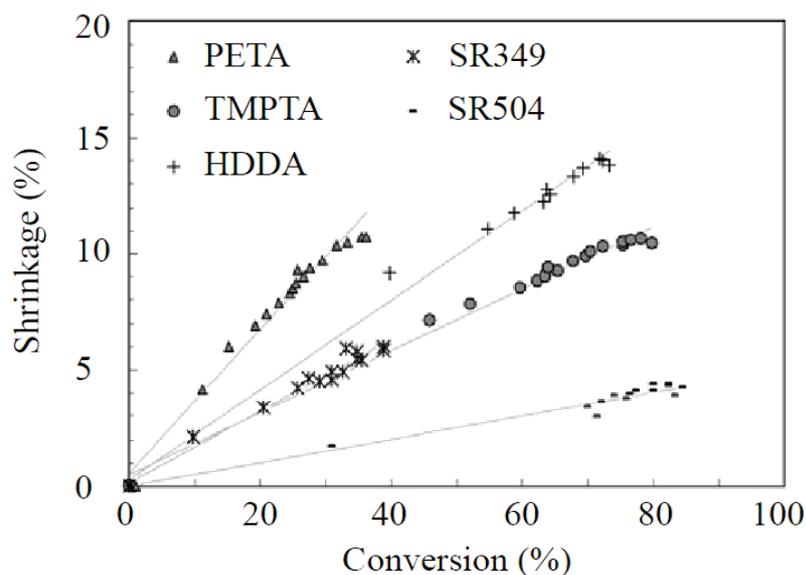


Figure 14 : Contraction de volume de divers monomères acryliques en fonction de leur conversion¹⁰

IV.3.3 Conclusion

Bien que les travaux mentionnés précédemment portent tous sur des résines de même nature (acryliques), les résultats obtenus sont très différents. Ces différences pourraient peut-être s'expliquer par la méthode de mesure utilisée. En effet, Watts *et al*¹¹ ont montré l'influence de la géométrie de l'échantillon sur les valeurs de contraction de volume mesurées. Or, Koseki *et al*¹⁰ ont travaillé sur des échantillons minces de quelques

μm d'épaisseur, tandis que Hadis *et al*² ont mesuré la contraction de volume par interférométrie sur des échantillons de forme circulaire de 2 mm d'épaisseur et 12 mm de diamètre.

A ce stade de l'étude, il est donc difficile de donner une interprétation fiable à nos résultats. Comme dit précédemment, il serait intéressant de faire des mesures de variation de la densité au cours de la photopolymérisation sur nos échantillons avec leur géométrie propre. Dans tous les cas, la stabilisation de l'indice de réfraction observée aux fortes valeurs de conversion peut toutefois vraisemblablement être attribuée à une stabilisation de la densité du réseau polymère vraisemblablement en raison de la vitrification du matériau.

V Etude d'une résine époxy

V.1 Relation Indice–Conversion

Cette résine se présente à l'état solide à température ambiante ($T_f = 55\text{--}65^\circ\text{C}$) (annexe 3). De ce fait, sa polymérisation est très lente à basse température. Nous avons donc choisi d'étudier la réaction à 80°C en présence de 3% en masse d'Irgacure 250. Par ailleurs, afin d'accélérer la cinétique de réaction, nous avons choisi une intensité d'irradiation élevée ($400 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 365 nm).

Malgré le choix de ces conditions, le suivi cinétique présenté figure 15 montre que la vitesse de la réaction est beaucoup plus lente que celles des résines acryliques (figures 6 et 7). Ceci est dû à la forte viscosité de cette molécule même à l'état fondu et à la plus faible vitesse de la réaction cationique par rapport à la réaction radicalaire^{9,12}. En éliminant la variable temps, nous obtenons la courbe d'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la conversion présentée figure 16.

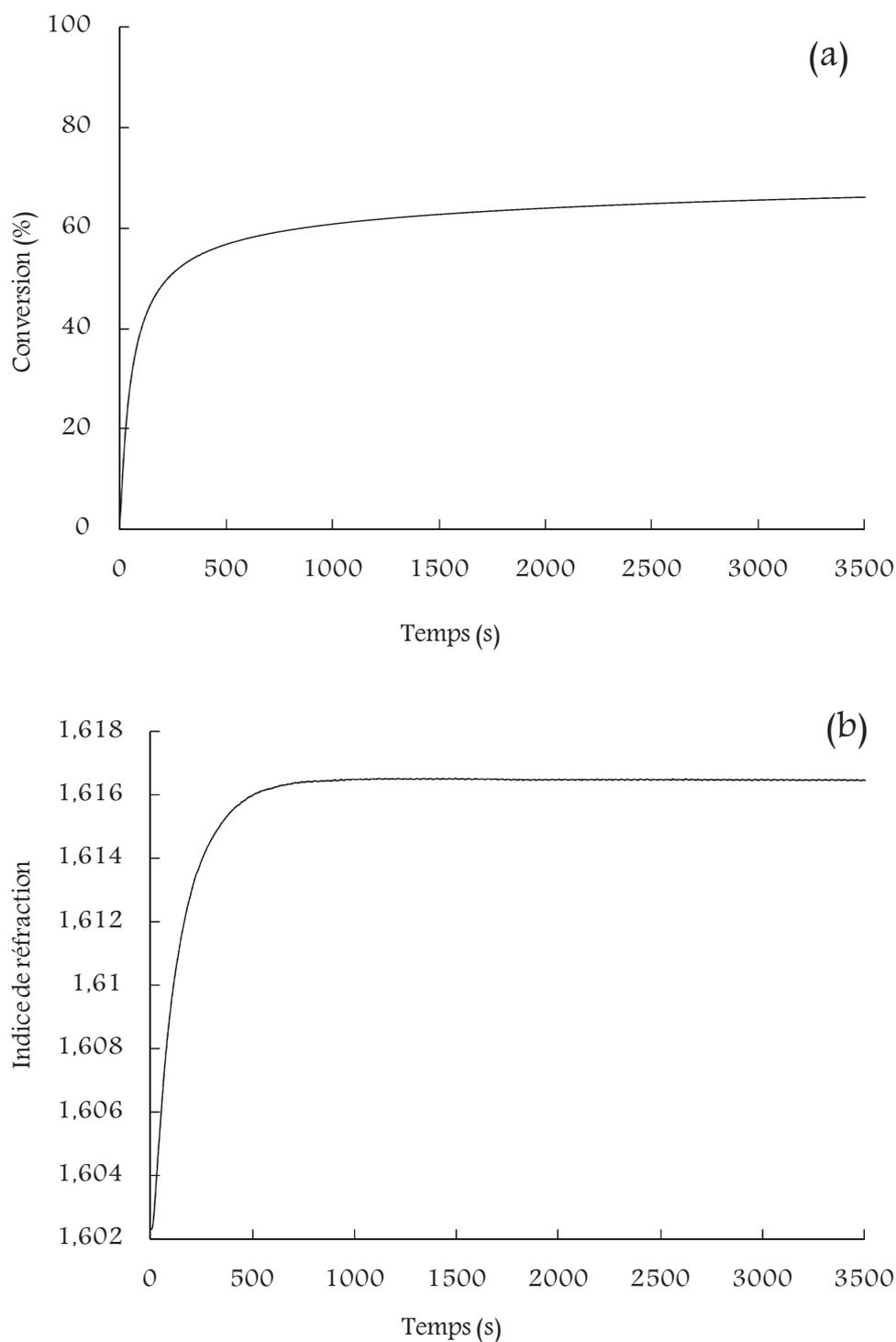


Figure 15 : Suivi cinétique de la photopolymérisation de la résine Br-DGEBA (a) par spectroscopie FTIR et (b) par réfractométrie – $T = 80^{\circ}\text{C}$ – $I_0 = 400 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 365 nm – 3% Irgacure 250

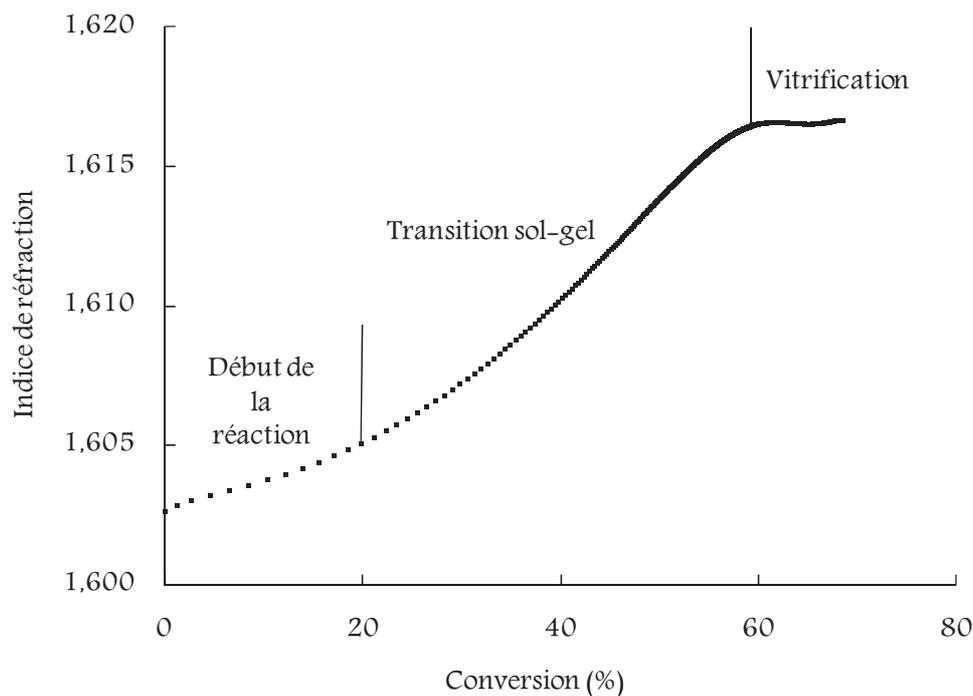


Figure 16 : Courbe indice–conversion de la résine Br-DGEBA à 80°C

V.2 Interprétation de l'allure de la courbe Indice–Conversion

Lors de l'étude de la réaction de polycondensation de la résine DGEBA avec la diéthylènetriamine, Philipp *et al*⁵ ont obtenu une courbe de variation de l'indice de réfraction du milieu au cours de la réaction présentant une allure identique à celle de la figure 16. En s'appuyant sur ces travaux et les interprétations données par ces auteurs, l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la conversion de la résine Br-DGEBA peut être décomposée en trois phases :

- une première phase au début de la réaction (jusqu'à environ 20% de conversion) où l'indice de réfraction varie linéairement avec la conversion ;

- une deuxième phase correspondant à la gélification du milieu et durant laquelle l'augmentation d'indice est plus importante que dans la première phase ; cette augmentation pourrait s'expliquer, selon Philipp *et al*, par un 'excès de polarisabilité' résultant des

interactions inter-chaînes et de la variation de la conformation des chaînes polymères qui apparaît lors de l'étape de gélification. En effet, la variation de la réfraction molaire ou de la polarisabilité de la molécule provenant de l'ouverture du cycle époxy est très faible durant la polymérisation. Par ailleurs, il semblerait que, selon Holst *et al*¹³, pour les résines époxy, la densité augmente linéairement en fonction de la conversion jusqu'à l'étape de vitrification (figure 17).

- une troisième phase (au-delà de 60% de conversion) correspondant à la vitrification du milieu, et durant laquelle on observe une stabilisation de l'indice liée à la stabilisation de la densité une fois le réseau du polymère figé.

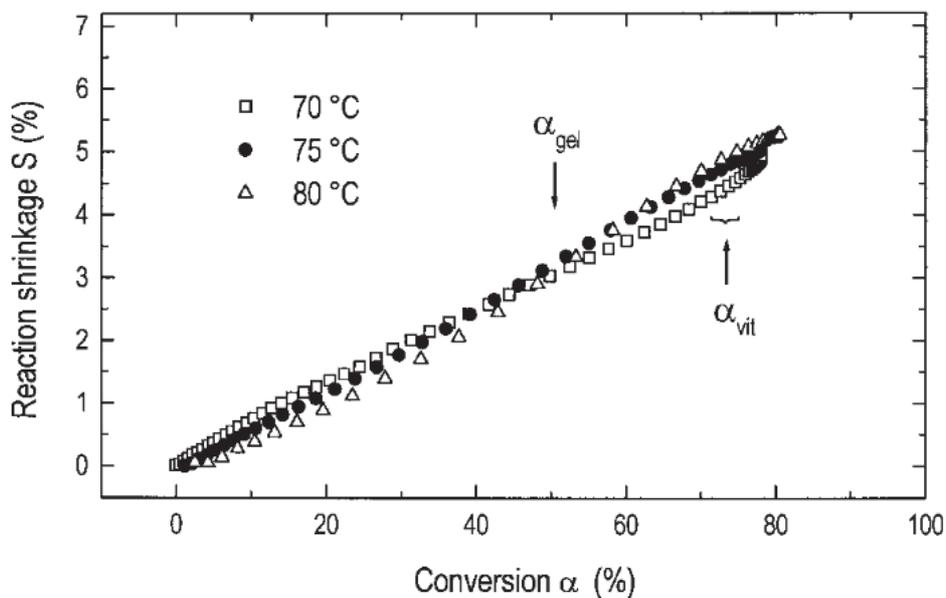


Figure 17 : Contraction de volume d'une résine DGEBA (diluée dans l'anhydride hexahydrophthalique (HHPA)) en fonction de la conversion¹³

VI Etude d'un système hybride acrylate / époxy

En général, dans les formulations photoréticulables, les mélanges de monomères portant des groupements fonctionnels différents sont utilisés pour combiner les propriétés apportées par chaque polymère dans le matériau final. Il s'agit surtout de propriétés esthétiques, mécaniques ...

On peut néanmoins se poser la question de l'effet de mélanger différents types de résines (par exemple époxy et acrylate) en termes de propriétés optiques. En particulier, l'indice de réfraction du matériau final résulte-t-il d'une combinaison des indices de réfraction des deux polymères qui le constituent ?

Ayant déterminé précédemment la nature de la relation indice–conversion caractérisant la photopolymérisation des résines acryliques et époxy prises séparément, nous allons nous intéresser maintenant aux limites de validité de ces relations, et voir si elles restent vérifiées en cas de présence d'un deuxième monomère de nature différente.

La démarche suivie pour cette étude sera la suivante. Nous étudierons, dans un premier temps, la photopolymérisation de chaque résine individuellement en présence de l'autre résine non photopolymérisée puis, nous nous intéresserons à la photopolymérisation simultanée des deux résines. A chaque fois, nous essayerons de déterminer le type de relation existant entre l'indice de réfraction et la conversion.

VI.1 Choix de la nature du système étudié

Le TEGDMA n'étant pas miscible au Br-DGEBA, nous avons travaillé avec le système Bis-GMA / Br-DGEBA. Dans le cas de ce mélange, la proportionnalité entre l'indice de réfraction et la composition massique n'est pas parfaitement vérifiée comme pour le

mélange Bis-GMA / TEGDMA (figure 18). La relation est plutôt du type polynôme d'ordre 2. En revanche, c'est cette fois la proportionnalité entre l'indice de réfraction et la composition molaire qui est vérifiée. Cette différence de comportement pourrait peut-être s'expliquer par l'absence de liaisons hydrogène dans le cas du mélange Bis-GMA / Br-DGEBA, contrairement au cas du mélange Bis-GMA / TEGDMA.

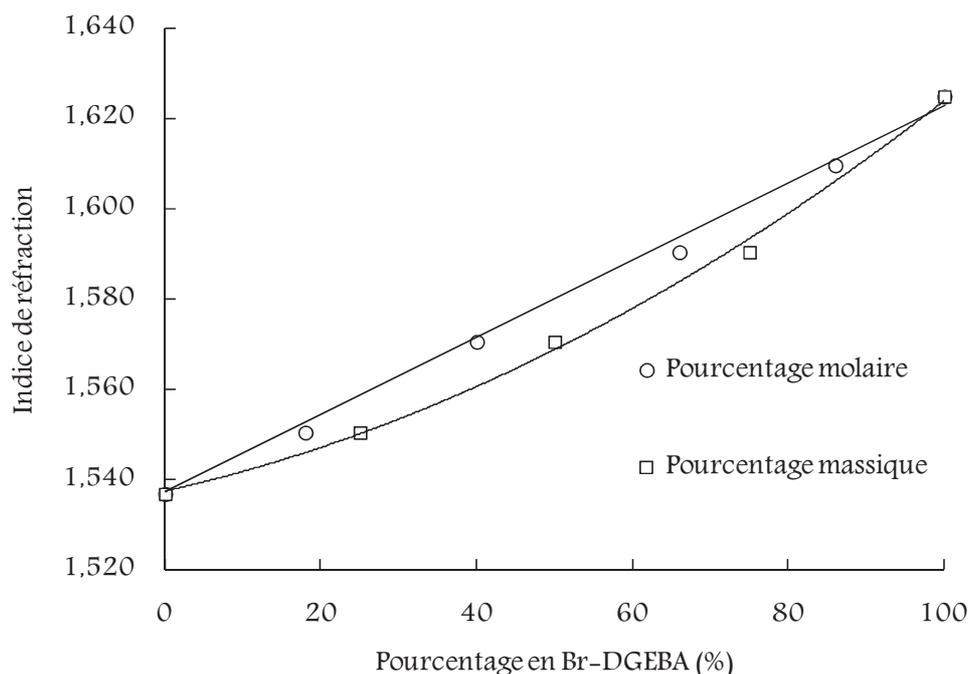


Figure 18 : Indice de réfraction de la formulation Bis-GMA / Br-DGEBA en fonction de la composition en Br-DGEBA à 30°C

VI.2 Choix de la composition du système étudié

Par spectroscopie RTIR, il est possible de suivre séparément la décroissance du signal de la fonction acrylate à 1636 cm^{-1} et celle de la fonction époxy à 911 cm^{-1} . Nous avons toutefois remarqué que, pour les proportions supérieures à 50% en masse de Bis-GMA, le suivi de la décroissance du signal de la fonction époxy devient difficile vu la rapidité de la formation du réseau acrylique. Nous avons donc choisi de travailler avec la composition

massique 25% Bis-GMA / 75% Br-DGEBA correspondant à 33% Bis-GMA / 66% Br-DGEBA en mole.

VI.3 Influence de la présence de la résine époxy sur la cinétique de photopolymérisation de la résine acrylique

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la photopolymérisation de la résine acrylique Bis-GMA seule en présence de la résine époxy Br-DGEBA. Afin de polymériser d'une manière sélective la résine acrylique sans toucher à la fonction époxy du Br-DGEBA, nous avons utilisé l'Irgacure 819 qui ne génère que des radicaux. Par ailleurs, ce photoamorceur présente un domaine de longueur d'onde d'absorption commun avec celui du photoamorceur cationique qui sera utilisé par la suite. L'Irgacure 819 a été introduit dans la formulation à raison de 1% en masse par rapport au Bis-GMA.

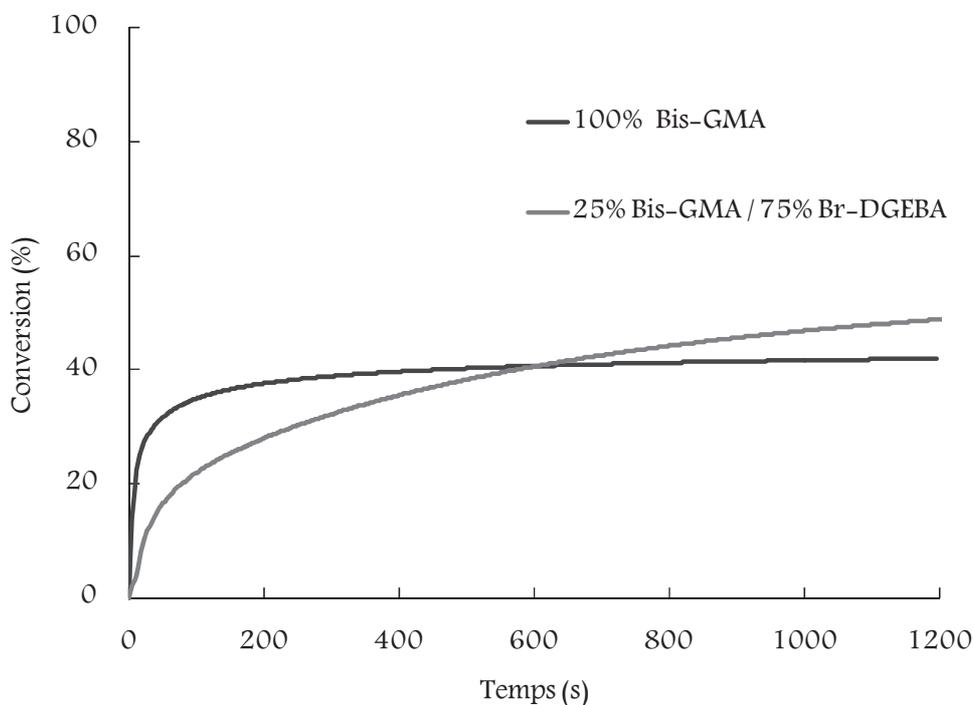


Figure 19 : Cinétiques de conversion des fonctions acryliques du Bis-GMA pur et dilué dans 75% en masse de Br-DGEBA – T = 30°C – I₀ = 200 mW.cm⁻² à 365 nm – 1% Irgacure 819

La comparaison des courbes de conversion des fonctions acryliques du Bis-GMA pur ou dilué dans 75% en masse de Br-DGEBA et en présence d'Irgacure 819 (figure 19), montre, qu'en début de réaction, la cinétique de conversion du Bis-GMA est plus lente en présence de la résine époxy. La diminution de la vitesse initiale de la réaction peut s'expliquer par l'augmentation de la viscosité de la formulation et la diminution de la concentration en fonctions méthacrylate induite par l'ajout de la résine époxy. Cependant, la résine époxy ne photopolymérise pas au cours de la réaction, celle-ci agit ensuite comme un diluant permettant d'atteindre une conversion finale en fonctions acryliques supérieure dans le cas du mélange par rapport au Bis-GMA seul où la gélification du polymère limite la conversion finale ($T_{\alpha} = 55^{\circ}\text{C}$ dans le cas du polymère à base de 25% Bis-GMA / 75% Br-DGEBA).

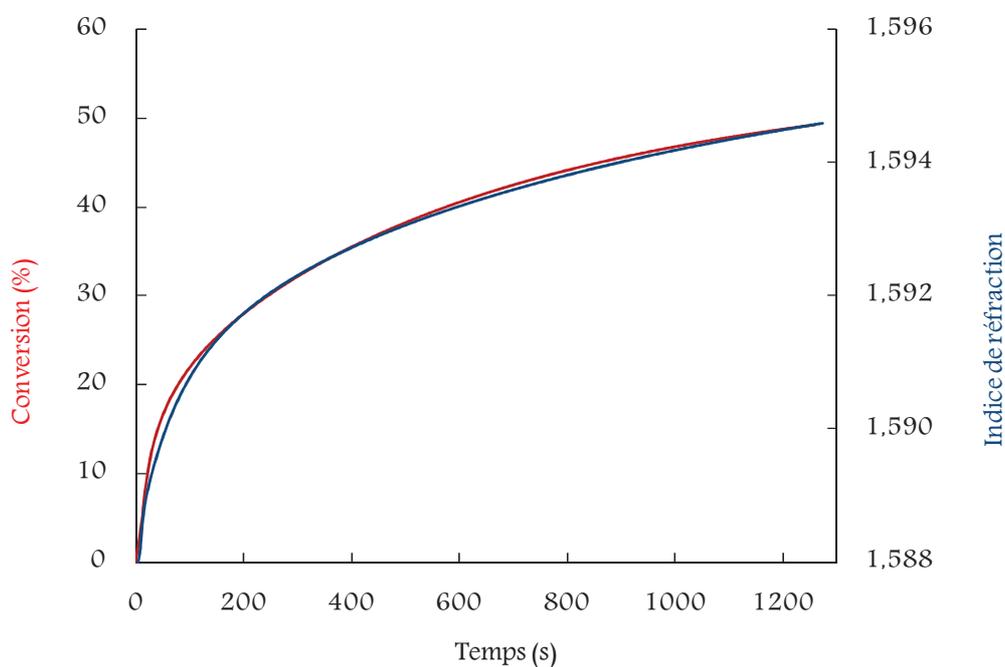


Figure 20 : Cinétique de conversion des fonctions acryliques du Bis-GMA en présence de 75% en masse de Br-DGEBA – $T = 30^{\circ}\text{C}$ – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Irgacure 819

La figure 20 présente l'évolution superposée de la conversion en fonctions acryliques et de l'indice de réfraction du mélange 25% Bis-GMA / 75% Br-DGEBA en fonction du temps. La figure 21 montre, quant à elle, la relation indice–conversion obtenue par élimination du facteur temps entre les deux courbes précédentes. Cette relation est linéaire et présente une pente de $1,4 \cdot 10^{-4}$, ce qui correspond à 33% de la pente de la droite obtenue pour la formulation à 100% de Bis-GMA (voir figure 14).

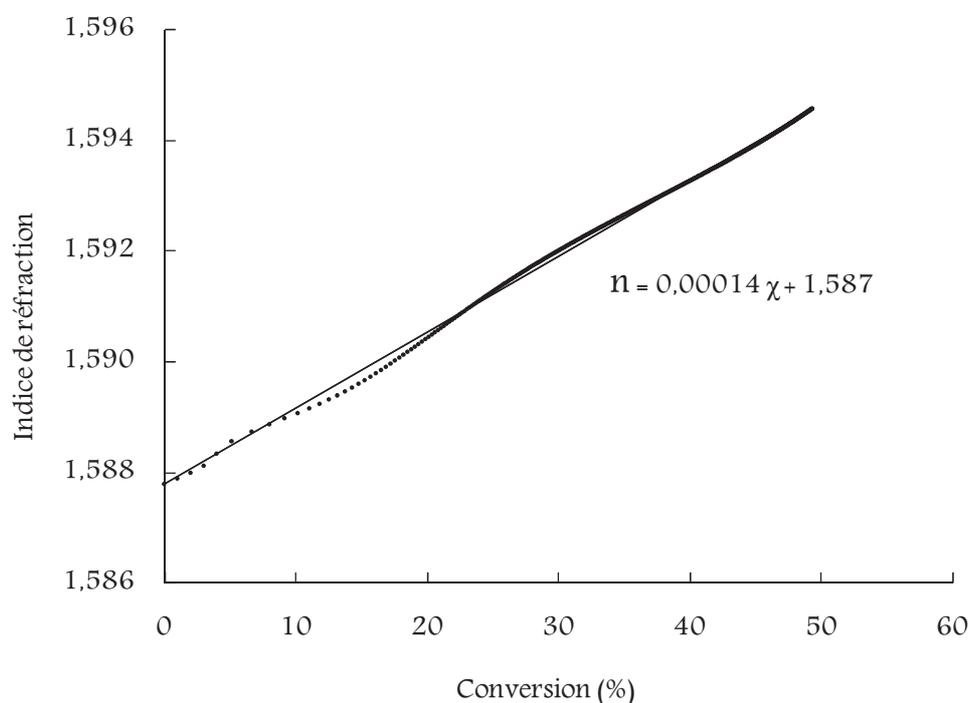


Figure 21 : Relation indice–conversion des fonctions acrylate du mélange 25% Bis-GMA / 75% Br-DGEBA – T = 30°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Irgacure 819

La linéarité de la relation indice–conversion est donc bien vérifiée lorsque la résine Bis-GMA est polymérisée en milieu dilué non réactif.

VI.4 Influence de la présence de la résine acrylique sur la cinétique de photopolymérisation de la résine époxy

Nous nous sommes intéressés ensuite à la photopolymérisation de la résine Br-DGEBA seule en présence du Bis-GMA dans le mélange 25% Bis-GMA / 75% Br-DGEBA. Seul le photomorceur cationique (Irgacure 250) a été ajouté au mélange à raison de 3% en masse par rapport à la quantité du Br-DGEBA. L'ensemble a ensuite été irradié à 80°C à l'aide d'un rayonnement d'intensité $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm.

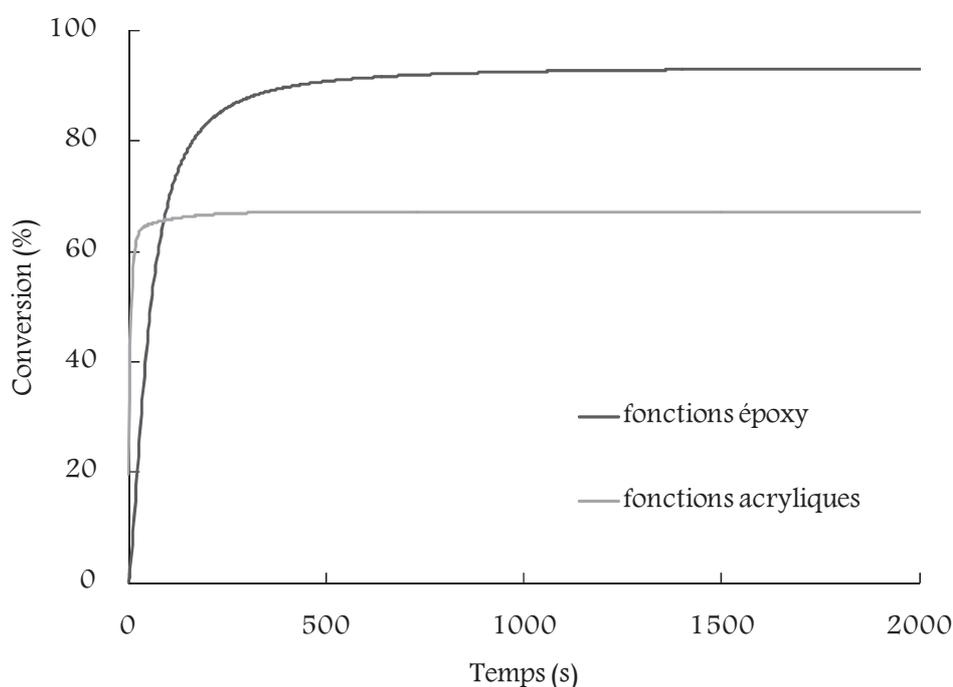
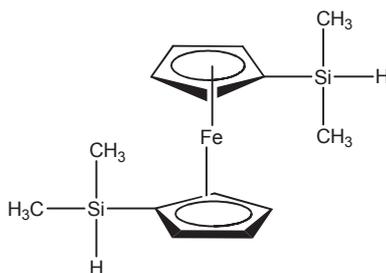


Figure 22 : Cinétique de conversion des fonctions acrylate et époxy du mélange 25% Bis-GMA / 75% Br-DGEBA – T = 80°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 3% Irgacure 250

Le suivi de la réaction par spectroscopie RTIR (figure 22) montre que, malgré l'absence de photoamorceur radicalaire, le Bis-GMA a photopolymérisé en même temps que la résine époxy. Ceci a déjà été observé dans la littérature¹² et peut s'expliquer par le mécanisme de décomposition du sel d'iodonium utilisé qui induit la formation de radicaux.

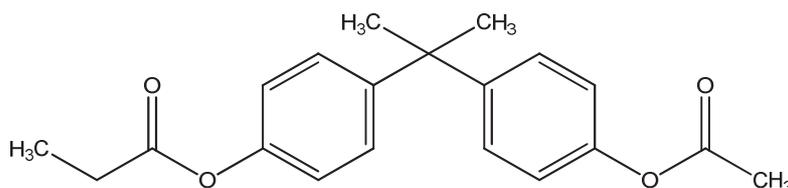
Par ailleurs, on peut remarquer que les cinétique et conversion de la fonction époxy en présence du Bis-GMA sont supérieures à celles obtenues quand la résine Br-DGEBA est seule. On atteint une conversion en fonctions époxy presque totale (supérieure à 90%), alors qu'elle ne dépasse pas 70% dans le cas de la résine Br-DGEBA pure (figure 15). Il semble donc que le Bis-GMA agisse comme un diluant réactif vis-à-vis du Br-DGEBA. Ceci est très surprenant car le réseau époxy se forme alors dans un milieu où la mobilité des espèces réactives est très restreinte suite à la formation quasi-complète du réseau acrylique.

D'autres tests ont été effectués avec un dérivé du ferrocène, le 1,1-Bis(diméthylsilyl)ferrocène (Sigma-Aldrich) mais une photopolymérisation radicalaire du Bis-GMA a également été observée.



Le 1,1-Bis(diméthylsilyl)ferrocène

Ne trouvant pas de système photoamorceur « purement » cationique, nous avons décidé de modifier notre stratégie et de changer la résine au lieu de changer le photoamorceur. Ainsi, la résine Bis-GMA a été substituée par une autre résine de structure voisine mais qui ne possède pas de fonctions susceptibles de réagir. Il s'agit de l'acétate propionate de Bisphénol A (Sigma-Aldrich), abrégé sous le nom APBA :



Acétate propionate de Bisphénol A (APBA) ($n_{30^{\circ}\text{C}} = 1,536$)

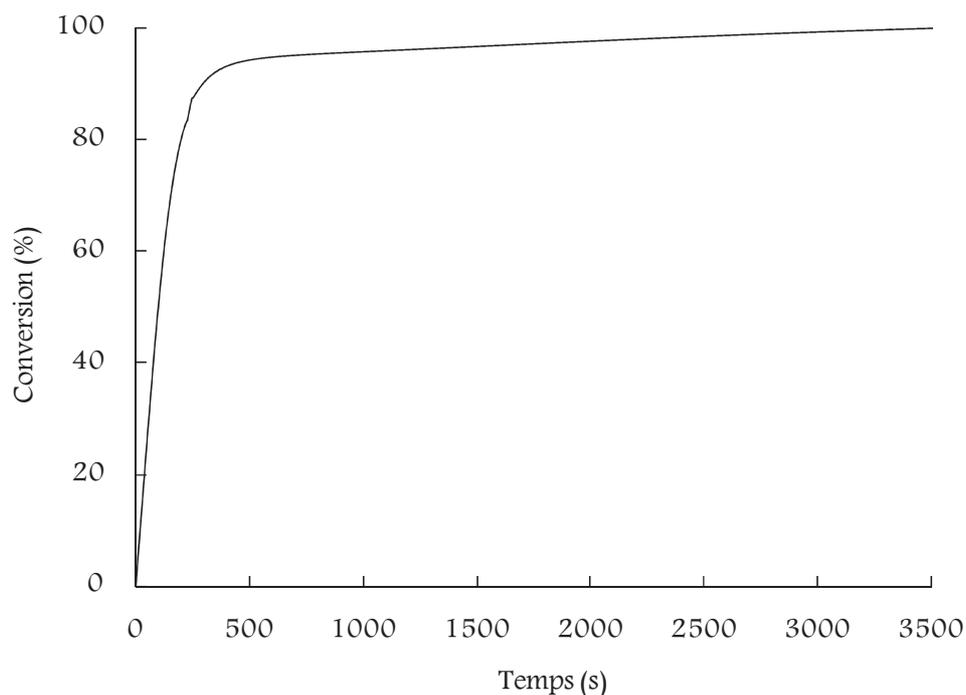


Figure 23 : Cinétique de conversion des fonctions époxy de la résine Br-DGEBA en présence de 10% d'APBA – $T = 80^{\circ}\text{C}$ – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 3% Irgacure 250

Nous avons vu précédemment que la conversion du Br-DGEBA en présence de 25% en masse de Bis-GMA est de 95%. Le suivi cinétique par RTIR présenté figure 23 montre que l'ajout de seulement 10% en masse (soit 20% en mole) d'APBA au Br-DGEBA permet d'atteindre une conversion en fonctions époxy équivalente. Cette faible quantité s'explique par le fait que l'ABPA ne réagit pas et joue donc son rôle de diluant de façon plus prononcée.

Par ailleurs, conformément à l'hypothèse formulée précédemment dans le cas du mélange BisGMA / BrGEBA, l'absence de liaisons hydrogène entre les constituants de la formulation Br-DGEBA / APBA conduit à une variation linéaire de l'indice de réfraction du mélange avec la composition molaire comme le montre la figure 24.

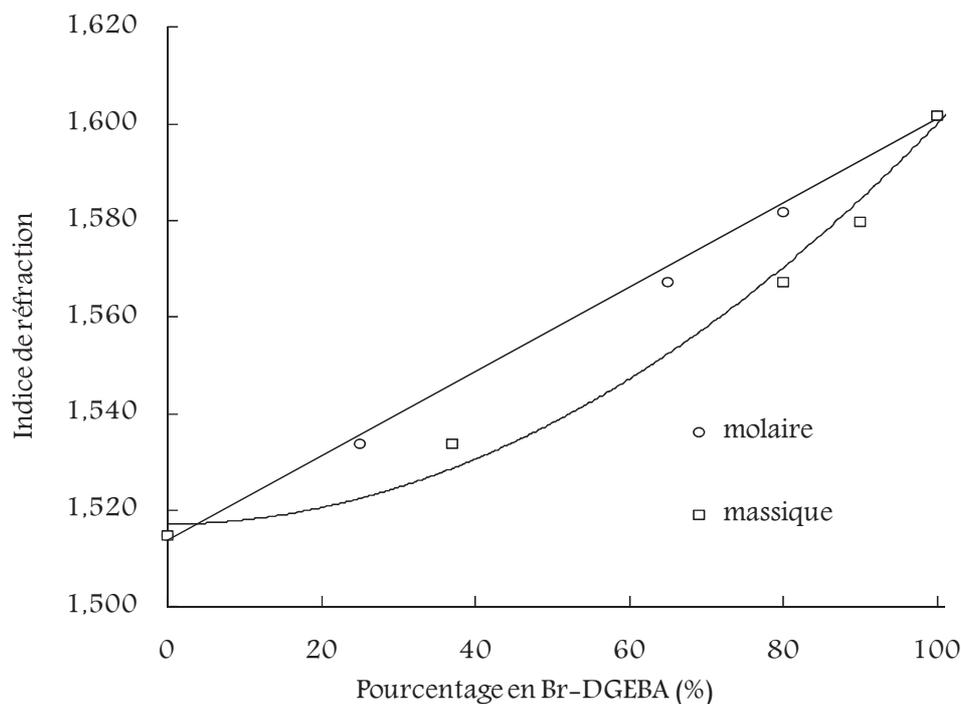


Figure 24 : Variation de l'indice de réfraction à 80°C du mélange Br-DGEBA / APBA

La variation de l'indice de réfraction du mélange a ensuite été mesurée par réfractométrie tout le long de la réaction (figure 25). Cette variation résulte uniquement de la polymérisation de la résine Br-DGEBA puisque l'APBA ne réagit pas.

La courbe indice–conversion du mélange est donnée figure 26. En pondérant cette courbe par la fraction molaire en Br-DGEBA, on retrouve bien les pentes des courbes correspondant aux différents stades de la réaction (début et transition sol–gel) obtenues dans le cas de la résine Br-DGEBA pure pour des conversions ne dépassant pas 60% (figure 27).

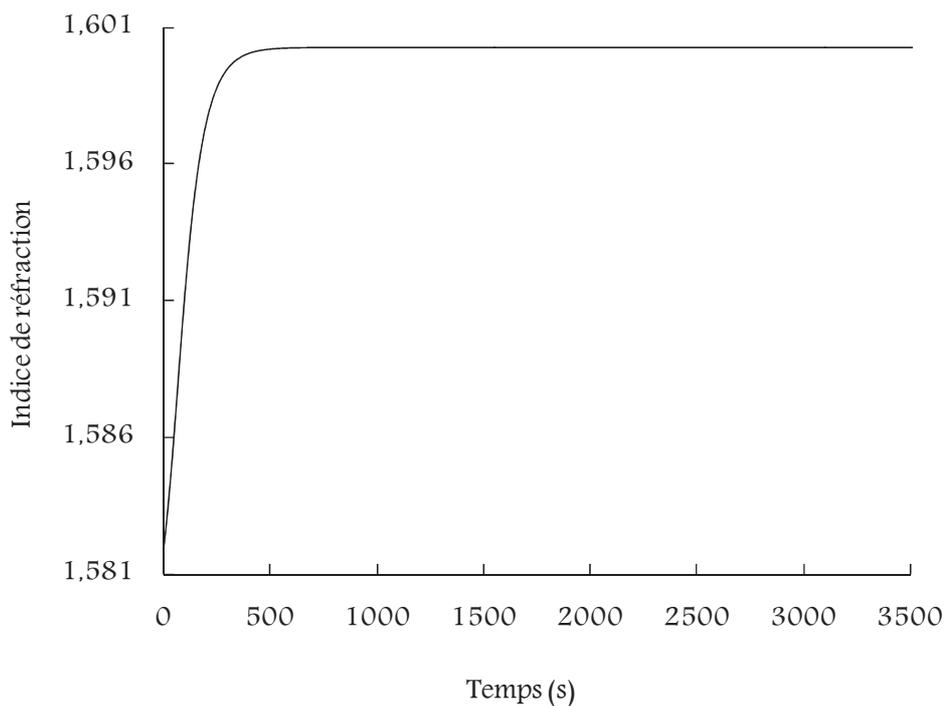


Figure 25 : Evolution temporelle de l'indice de réfraction de la résine Br-DGEBA en présence de 10% d'APBA – $T = 80^{\circ}\text{C}$ – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 3% Irgacure 250

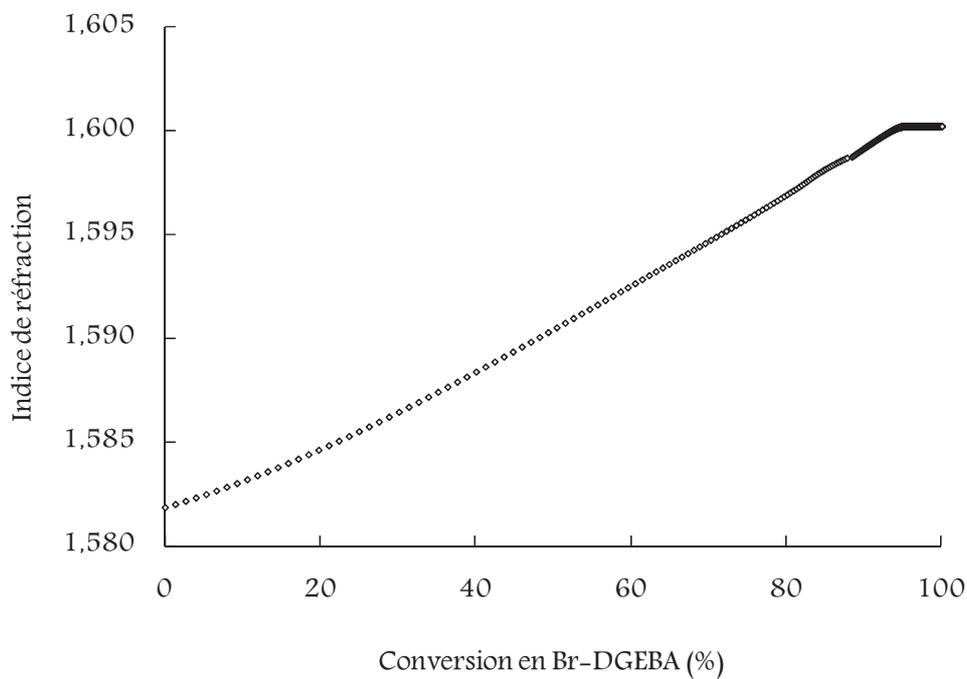


Figure 26 : Courbe Indice–conversion à 80°C du mélange Br-DGEBA / ABPA

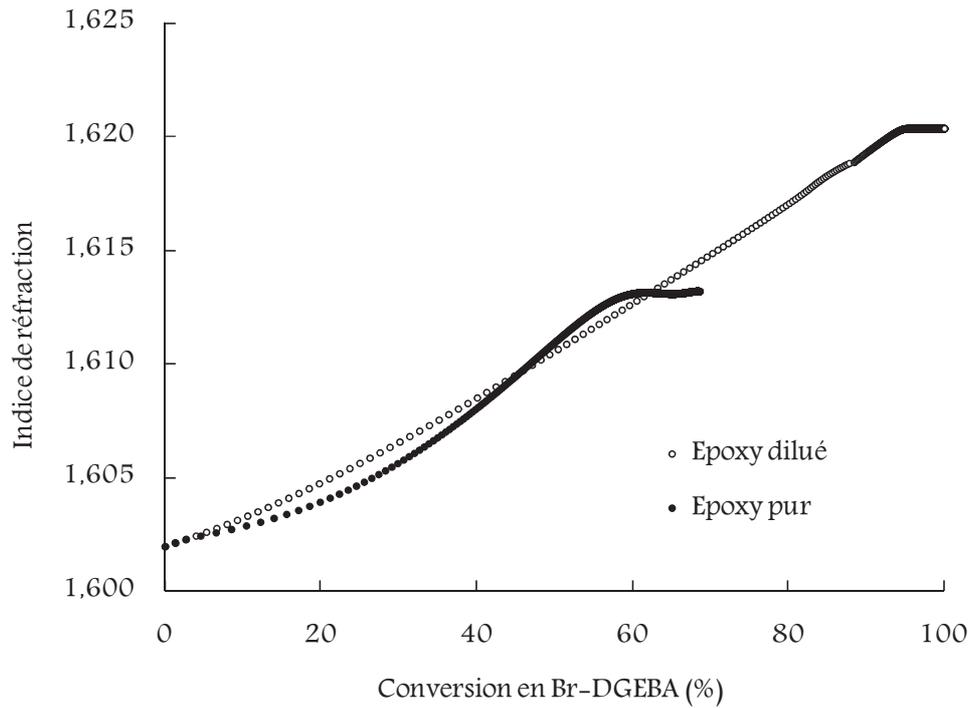


Figure 27 : Courbe indice–conversion à 80°C de la résine Br-DGEBA pure et en milieu dilué

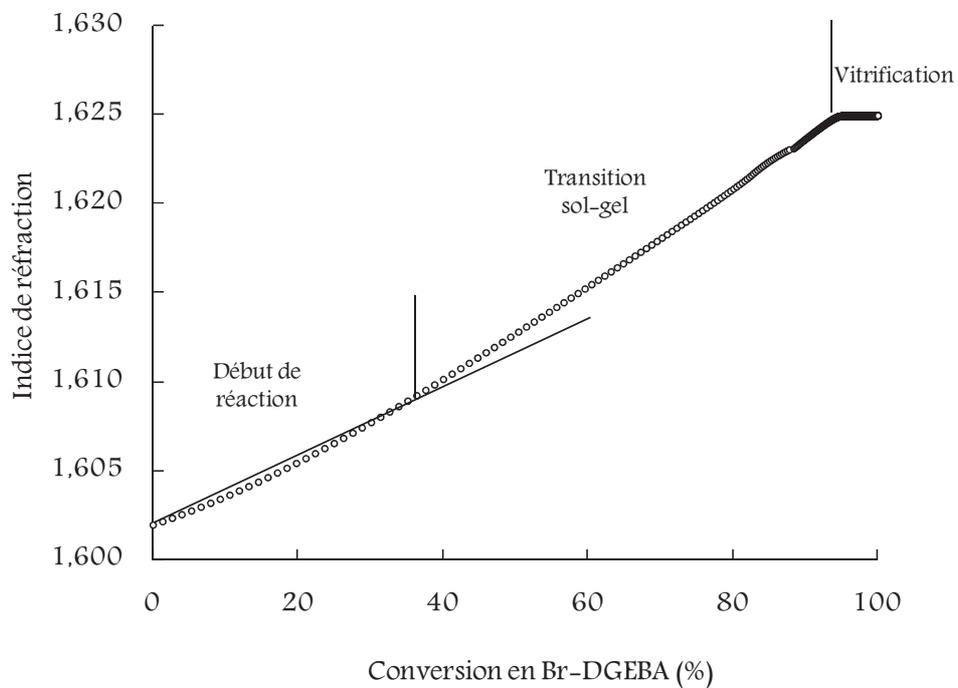


Figure 28 : Les trois phases de la courbe indice–conversion de la résine Br-DGEBA photopolymérisée en milieu dilué à 80°C

L'augmentation de la conversion en fonctions époxy en milieu dilué a permis d'avoir une variation d'indice plus importante et par conséquent les étapes de transition sol-gel et de vitrification sont retardées comme le montre la figure 28.

En conclusion, pour un monomère donné dilué ou non, la relation linéaire indice-conversion est toujours vérifiée. La présence d'un diluant n'a que pour effet d'accélérer la cinétique de polymérisation et d'augmenter la conversion, ce qui est bien connu.

VI.5 Photopolymérisation simultanée des deux résines

La cinétique de photopolymérisation de la résine Br-DGEBA étant très lente à 30°C, nous avons choisi de mener cette étude à 80°C.

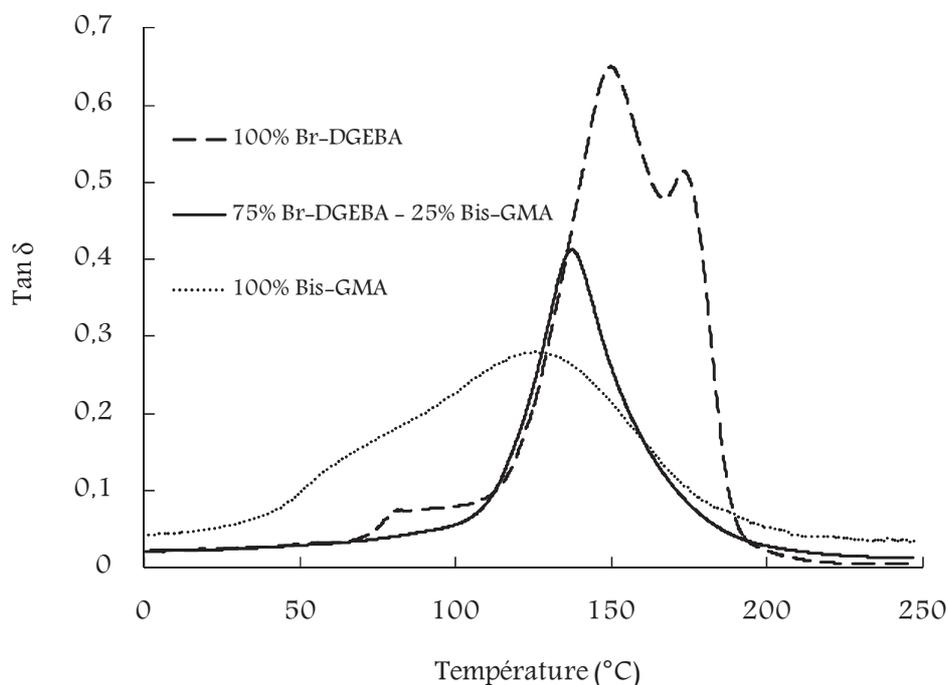


Figure 29 : Courbe de variation de $\tan \delta$ en fonction de la température du polymère formé à 80°C – Vitesse de montée en température = 2 °C.min⁻¹

La photopolymérisation du mélange 25% Bis-GMA / 75% Br-DGEBA en présence de 3% d'Irgacure 250 à 80°C donne naissance à un réseau parfaitement interpénétré comme l'indique l'analyse dynamique mécanique du matériau formé qui montre un pic de $\tan \delta$ unique, relativement étroit et dont le maximum est intermédiaire entre les deux maxima des courbes de $\tan \delta$ des résines polymérisées séparément (figure 29). L'analyse RTIR montre, par ailleurs, que les deux réseaux ne sont pas liés chimiquement puisque la fonction alcool du Bis-GMA n'a pas réagi avec les fonctions époxy.

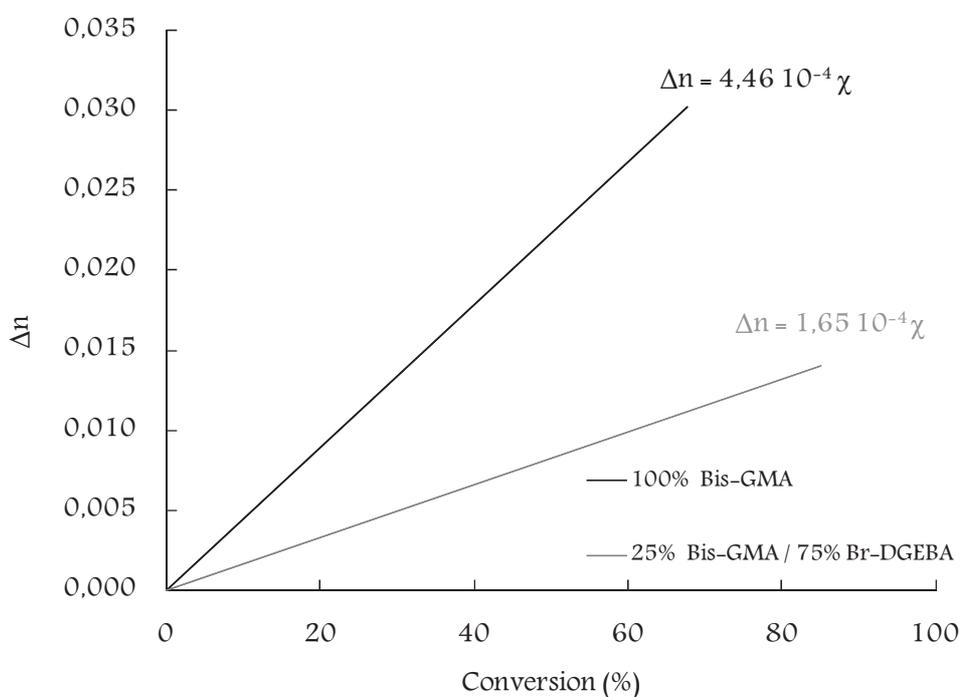


Figure 30 : Relation indice–conversion des fonctions acrylate du Bis-GMA pur et du mélange 25% Bis-GMA / 75% Br-DGEBA – T = 80°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1%

Irgacure 819

Nous avons vu précédemment que les relations linéaires indice–conversion pour la résine Bis-GMA photopolymérisée en masse à 30°C et la résine Br-DGEBA photopolymérisée en masse à 80°C restent valables lorsque ces résines sont polymérisées en milieu dilué non réactif. Nous avons vérifié que cette relation linéaire reste valable à 80°C pour la résine Bis-GMA. En effet, la pente de la courbe indice–conversion du Bis-GMA en milieu dilué est le tiers de celle de la résine pure à 80°C (figure 30).

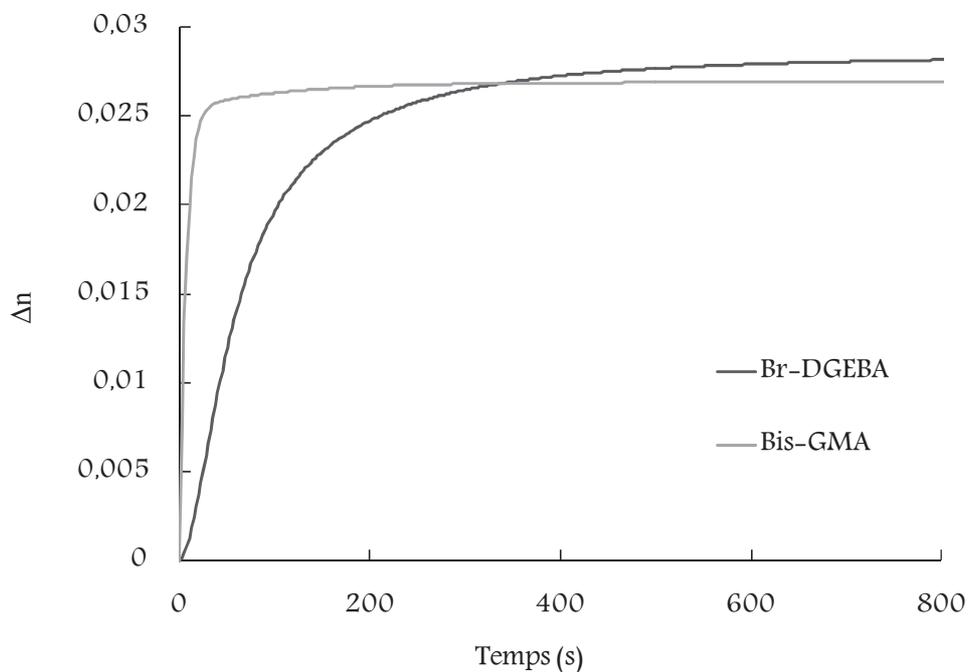


Figure 31 : Evolution temporelle calculée de la variation d'indice de réfraction associée à chaque réseau dans le mélange 75% Br-DGEBA / 25% Bis-GMA – T = 80°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 3% Irgacure 250 (par rapport à Br-DGEBA)

Connaissant les conversions respectives du Bis-GMA et du Br-DGEBA dans le mélange (figure 22) et disposant des relations indice–conversion des deux résines à 80°C, nous pouvons calculer l'évolution temporelle de la variation d'indice de réfraction associée à

chaque réseau polymère dans le matériau hybride (figure 31), puis celle du matériau proprement dit qui est alors la somme de ces variations d'indice pondérées par la fraction molaire comme suit :

$$\Delta n_{\text{mélange}}^{\text{calculée}}(t) = 0,33 \cdot \Delta n_{\text{Bis-GMA}}(t) + 0,66 \cdot \Delta n_{\text{Br-DGEBA}}(t)$$

La variation d'indice calculée en fonction du temps a été comparée à la variation d'indice du mélange mesurée expérimentalement (figure 32).

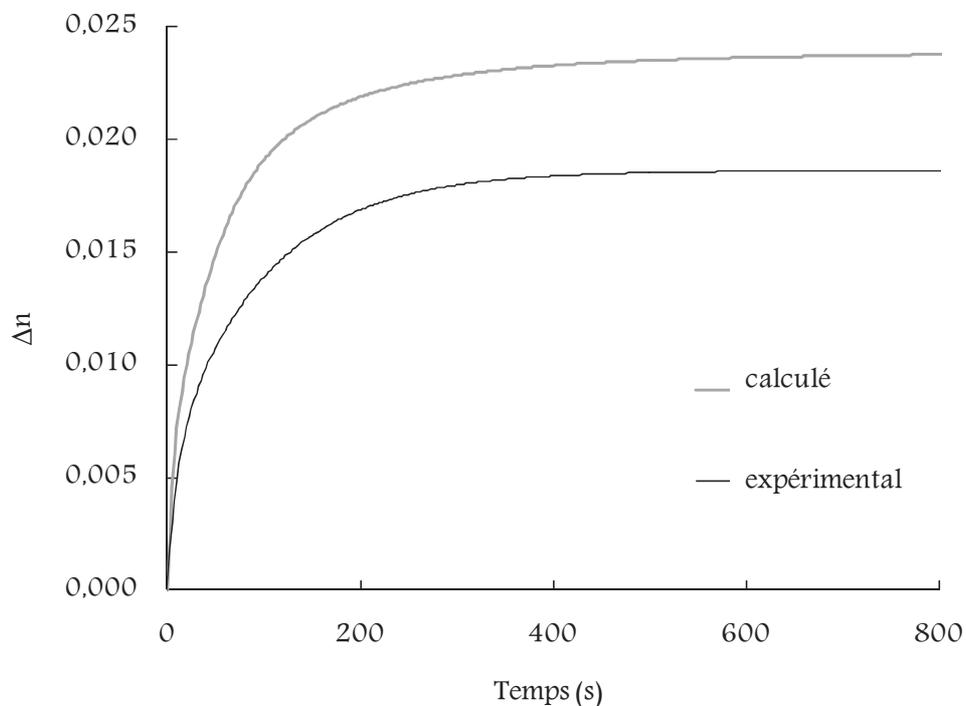


Figure 32 : Comparaison entre les évolutions temporelles des variations d'indice de réfraction calculée et expérimentale du mélange 25% Bis-GMA / 75% Br-DGEBA à 80°C

La figure 32 montre que les deux courbes ne se superposent pas. En réalité, la cinétique de polymérisation de la résine acrylique étant beaucoup plus rapide que celle de l'époxy, celle-ci profite de l'effet diluant apporté par la résine époxy non polymérisée alors

que la formation du réseau époxy est fortement contrainte par la présence du réseau acrylique déjà formé. La contraction du réseau époxy est donc par la suite réduite à cause de la présence du réseau acrylique polymérisé. L'augmentation de la densité, et par conséquent de l'indice de réfraction, est par conséquent limitée et inférieure à celle obtenue par le calcul.

Conclusion

L'utilisation combinée de la réfractométrie et de la spectrométrie infrarouge pour suivre les cinétiques de photopolymérisation nous a permis de relier l'évolution de l'indice de réfraction à la conversion des résines étudiées. Dans le cas des résines acryliques, une augmentation linéaire de l'indice a été obtenue sur un important domaine de conversion. Un écart à la linéarité a été observé pour les forts taux de conversion, écart vraisemblablement attribuable à la vitrification du réseau. Dans le cas de la résine époxy étudiée, l'augmentation de l'indice est d'autant plus importante que la conversion augmente, et cela jusqu'au phénomène de vitrification du milieu. Les relations indice–conversion établies se sont révélées être indépendantes de la nature du photoamorceur et de la composition en monomères. Ces relations sont également vérifiées en milieu dilué et dans le cas des réseaux interpénétrés.

Après avoir étudié l'influence des paramètres intrinsèques à la formulation (composition et nature des réactifs) sur son indice de réfraction et son évolution au cours de sa photopolymérisation, nous allons maintenant nous intéresser à l'influence des conditions opératoires de photopolymérisation sur cet indice.

Références bibliographiques

- ¹ J. de Boer, R.J. Visser, G.P. Melis, *Time-resolved determination of volume shrinkage and refractive index change of thin polymer films during photopolymerization*, *Polymer*, **33**, 1123–1126, 1992.
- ² M.A. Hadis, P.H. Tomlins, A.C. Shortall, W.M. Palin, *Dynamic monitoring of refractive index change through photoactive resins*, *Dent. Mater.*, **26**, 1106–1112, 2010.
- ³ A.C. Shortall, W.M. Palin, P. Burtscher, *Refractive Index Mismatch and Monomer Reactivity Influence Composite Curing Depth*, *J. Dent. Res.*, **87**, 1, 84–88, 2008.
- ⁴ B. Howard, D.N. Wilson, S.M. Newman, C.S. Pfeifer, J.W. Stansbury, *Relationships between conversion, temperature and optical properties during composite photopolymerization*, *Acta Biomaterialia*, **6**, 2053–2059, 2010.
- ⁵ M. Philipp, U. Muller, P.-C. Gervais, C. Wehlack, W. Possart, R. Sanctury, J.E. Klee, J.K. Kruger, *Influence of nanoparticles on coupling between optical dipoles in epoxy-silica nanoparticles during network formation*, *The journal of adhesion*, **88**, 566–588, 2012.
- ⁶ Notice technique du réfractomètre Arago
- ⁷ N. Hayki, L. Lecamp, N. Desilles, et P. Lebaudy, *Kinetic Study of Photoinitiated Frontal Polymerization. Influence of UV Light Intensity Variations on the Conversion Profiles*. *Macromolecules*, **43**, 177–184, 2010
- ⁸ H. Suzuki, M. Taira, K. Wakasa, M. Yamaki, *Refractive-index-adjustable fillers of visible light-cured dental resin composites: Preparation of TiO₂-SiO₂ glass powder by sol-gel process*, *J. Dent. Res.*, **70** (5), 883–888, 1991.
- ⁹ J. Vreven, A. Raskin, J. Sabbagh, G. Vermeersch, G. Leloup. *Résines Composites. EMC (Elsevier SAS, Paris), Odontologie*, 23-065-E-10, 2005.

- ¹⁰ K. Koseki, S. Hiroki, K. Jeong, *In situ measurement of shrinkage behavior of photopolymers*, *J. Photopol. Sci. Technol.*, **26**, 567–572, 2013.
- ¹¹ D.C. Watts, A.S. Marouf, *Optimal specimen geometry in bonded-disk shrinkage-strain measurements on light-cured biomaterials*, *Dent. Mater.*, **16**, 447–451, 2000.
- ¹² L. Lecamp, C. Pavillon, P. Lebaudy, C. Bunel, *Influence of temperature and nature of photoinitiator on the formation kinetics of an interpenetrating network photocured from an epoxide/methacrylate system*, *Eur. Polym. J.*, **41**, 169–176, 2005.
- ¹³ M. Holst, K. Schanzlin, M. Wenzel, J. Xu, D. Lellinger, I. Alig, *Time-resolved method of the measurement of volume changes during polymerization*, *J. Polym. Sci.*, **43**, 2314–2325, 2005.

Chapitre 3

Influence des facteurs cinétiques sur la
relation indice–conversion

Introduction

Il est connu que l'augmentation de la température et/ou de l'intensité du rayonnement amorçant la réaction de polymérisation permet d'augmenter la vitesse de la réaction et que, selon la théorie du volume libre¹, l'augmentation de la vitesse favorise l'obtention de conversions finales plus élevées. En revanche, à notre connaissance, aucune étude ne mentionne à ce jour l'effet de ces facteurs cinétiques sur l'indice de réfraction des matériaux obtenus.

Pour les résines acryliques étudiées, nous avons vu que la nature du monomère et du photoamorceur ne modifie pas le type de relation indice–conversion au cours de la photopolymérisation. Par conséquent, l'étude de l'influence des facteurs cinétiques pourra être réalisée sur n'importe quelle formulation à base de Bis–GMA et/ou de TEGDMA. Nous avons donc choisi de travailler avec les résines Bis–GMA et TEGDMA pures et/ou avec la formulation 75% Bis–GMA / 25% TEGDMA (composition massique) en présence de 1% (en masse) du système CQ / DMAEMA (1/1). Nous rappelons qu'avec ce système photoamorceur, l'indice de réfraction du milieu varie de façon linéaire avec la conversion de la (ou des) résine(s) à 30°C, cette conversion n'excédant pas les 60–70%.

Dans le cas de la résine époxy Br–DGEBA, le photoamorceur cationique Irgacure 250 a été utilisé à raison de 3% en masse comme précédemment.

I Influence de la variation de l'intensité du rayonnement sur la relation indice–conversion

I.1 Dans le cas de la formulation 75% Bis–GMA / 25% TEGDMA

L'évolution de la conversion et de l'indice de réfraction de la formulation 75% Bis–GMA / 25% TEGDMA a été suivie au cours de sa photopolymérisation à température

constante (30°C). La figure 1 présente les cinétiques de photopolymérisation obtenues à différentes intensités d'éclairement.

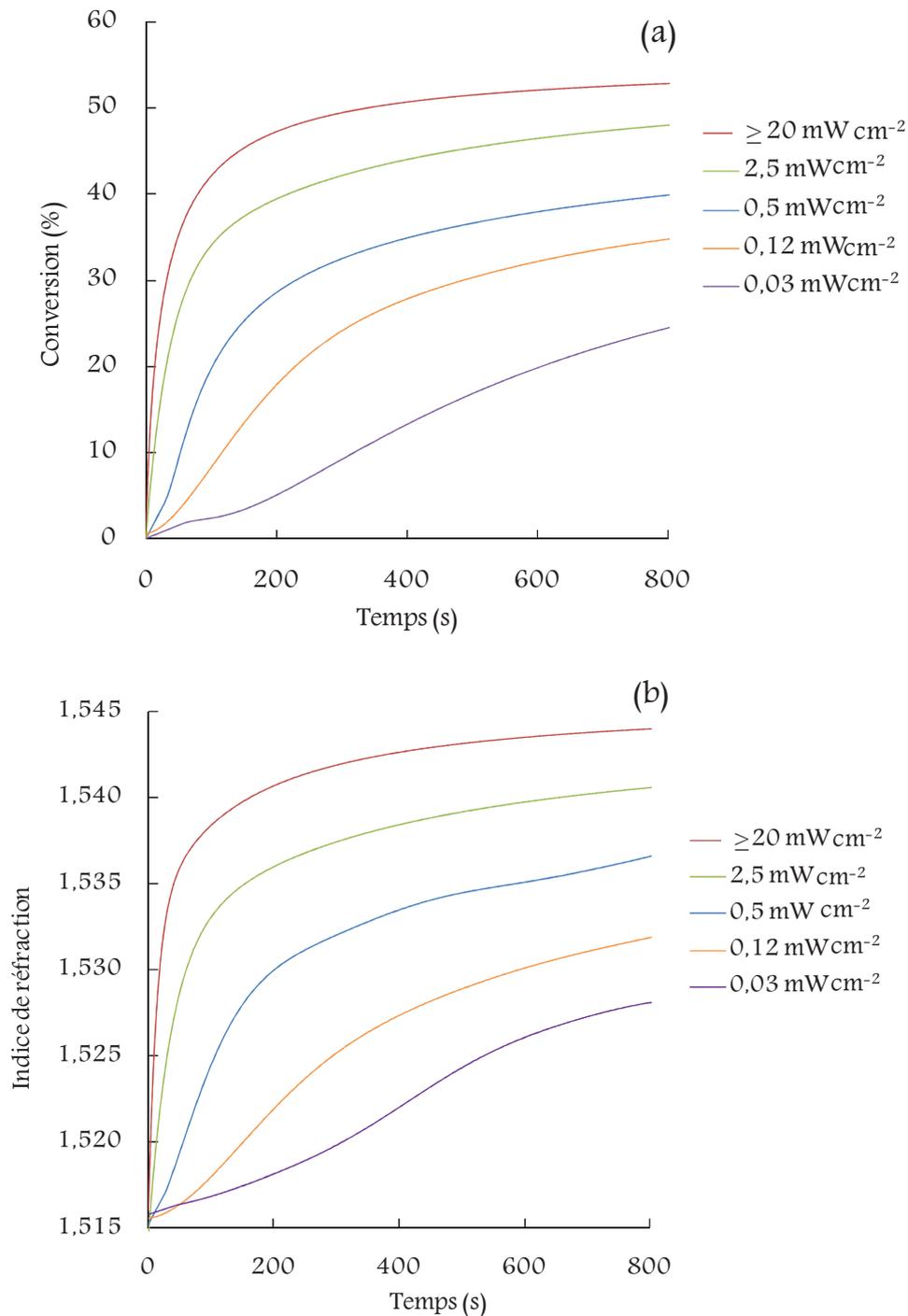


Figure 1 : Cinétiques de photopolymérisation de la formulation 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA mesurées à différentes intensités I_0 à 465 nm par (a) spectrométrie RTIR et (b) réfractométrie – T = 30°C – 1% CQ / DMAEMA

Les résultats obtenus montrent, comme attendu, que la cinétique de photopolymérisation est ralentie à faible intensité d’irradiation que ce soit en conversion ou en indice de réfraction. Cependant, quelle que soit l’intensité d’irradiation, on n’observe pas, aux erreurs expérimentales près, de différence notable entre la variation d’indice Δn et la conversion (figure 2). La variation d’indice Δn est donc directement proportionnelle à la conversion χ : $\Delta n = 5.10^{-4} \chi$.

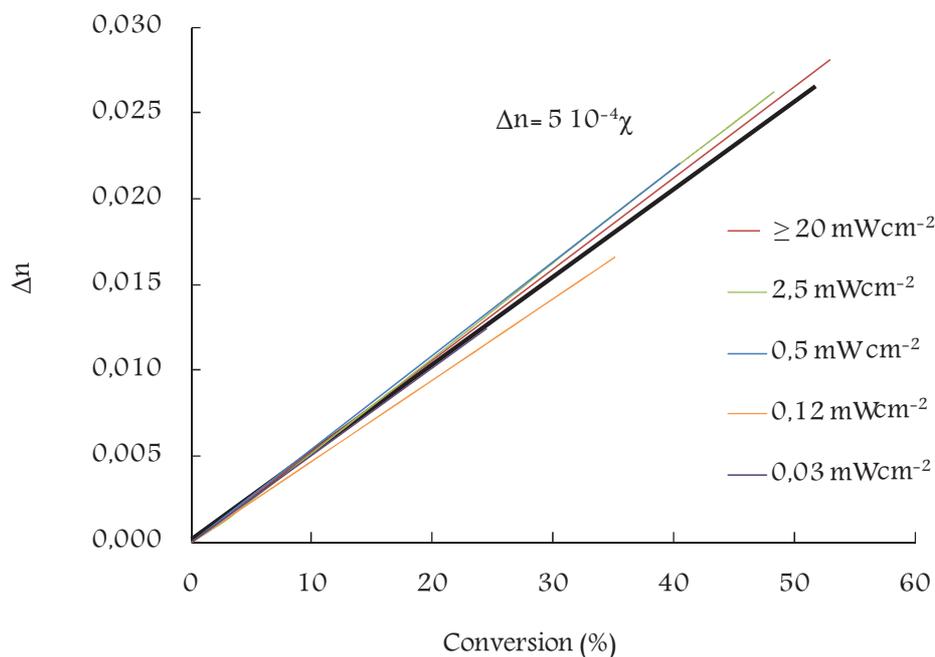


Figure 2 : Courbes Δn -conversion de la formulation 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA à différentes intensités I_0 à 465 nm – T = 30°C – 1% CQ / DMAEMA

I.2 Dans le cas de la résine Br-DGEBA

L’effet de la variation de l’intensité du rayonnement durant la photopolymérisation de la résine époxy a été étudié de la même manière. La figure 3 montre que les courbes Δn -conversion présentent, en fin de réaction, un palier caractérisant la stabilisation de la densité du réseau lors de l’étape de vitrification. Plus l’intensité du rayonnement incident est élevée,

plus ce palier apparaît à forte conversion. Compte tenu des incertitudes de mesure, on peut admettre que les courbes obtenues se superposent avant le phénomène de vitrification.

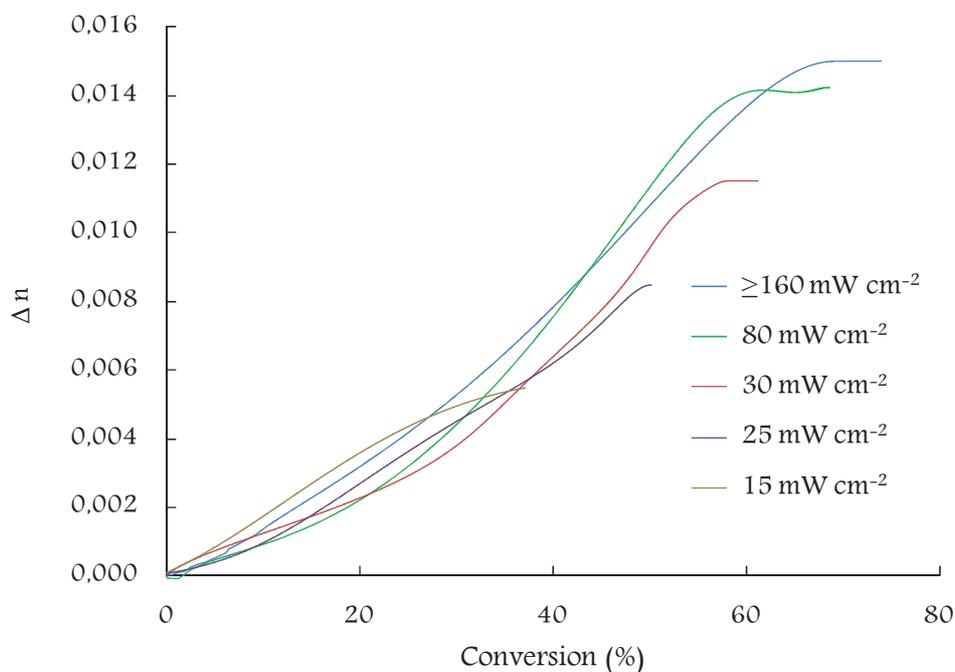


Figure 3 : Courbes variation d'indice-conversion de la résine Br-DGEBA pour différentes intensités I_0 à 365 nm – T = 80°C – 3% Irgacure 250

I.3 Conclusion

La superposition des relations indice-conversion obtenues aux différentes valeurs d'intensité de rayonnement utilisé pour photopolymériser les diverses formulations étudiées laisse donc supposer que, quelle que soit la valeur de cette intensité, le réseau polymère formé est de même nature (même densité pour une même conversion), et ce tant que celui-ci n'est pas contraint par le phénomène de vitrification.

II Influence de la température dans le cas de la formulation Bis-GMA / TEGDMA

II.1 Sur la relation indice-conversion

Les cinétiques de conversion et les variations d'indice de réfraction des résines Bis-GMA et TEGDMA pures ou mélangées (1% CQ / 1% DMAEMA) ont été mesurées à différentes températures de réaction ($T_{\text{réaction}}$) pour une intensité de rayonnement incident de 20 mW.cm^{-2} à 465 nm. Les figures 4 et 5 présentent, par exemple, les courbes obtenues dans le cas du mélange 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA.

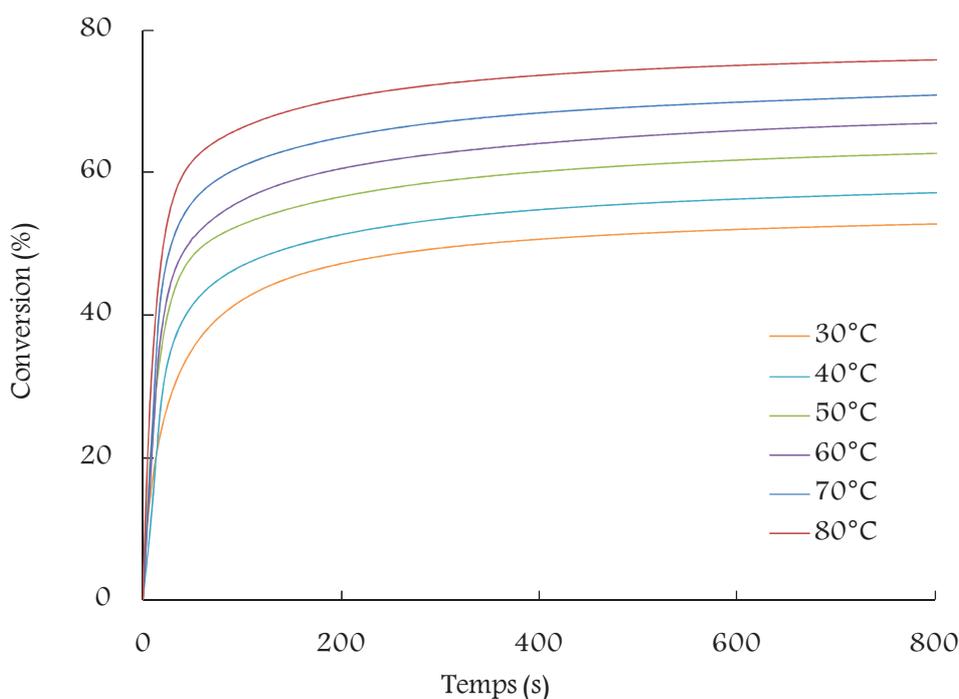


Figure 4 : Cinétiques de photopolymérisation de la formulation 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA à différentes températures – $I_0 = 20 \text{ mW cm}^{-2}$ à 465 nm – 1% CQ / DMAEMA

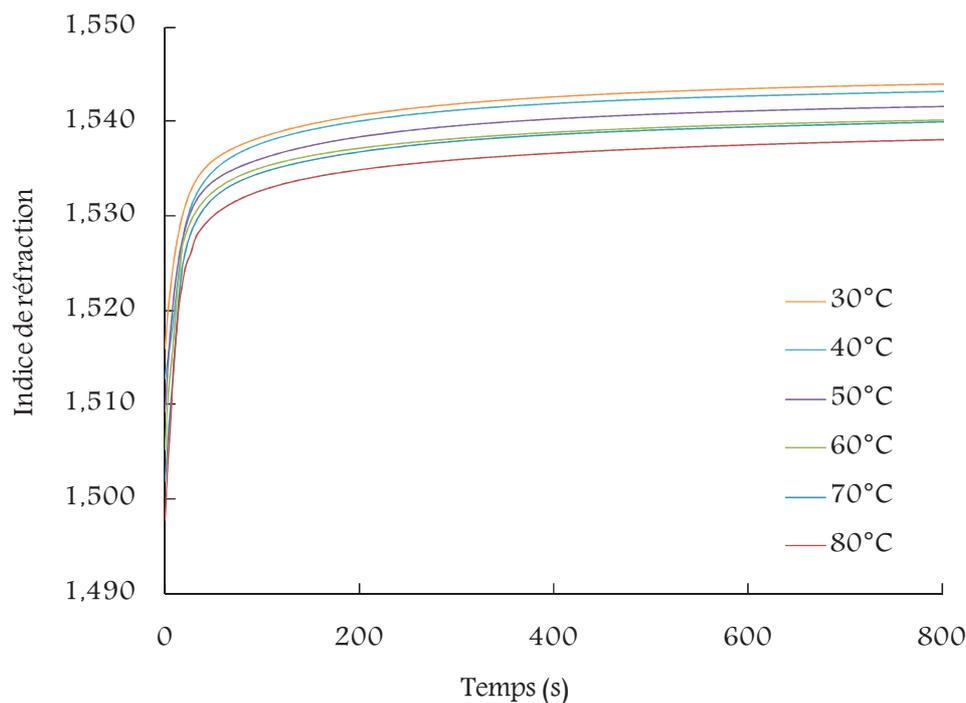


Figure 5 : Evolution de l'indice de réfraction de la formulation 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA au cours de sa photopolymérisation à différentes températures – $I_0 = 20 \text{ mW cm}^{-2}$ à 465 nm – 1% CQ / DMAEMA

Quelle que soit la formulation étudiée, le suivi cinétique par spectroscopie infrarouge confirme tout d'abord que l'augmentation de la vitesse de la réaction est favorisée à haute température et, par conséquent, que la conversion finale augmente avec la température. Celle-ci reste toutefois inférieure à 100% en raison de la vitrification du milieu qui a lieu à conversion d'autant plus élevée que la température de réaction est élevée. En effet, plus la conversion augmente, plus la densité de réticulation augmente et plus la T_g du matériau augmente. Ceci est confirmé par les valeurs de température de transition mécanique (T_α) mesurées par DMA (annexe 3) et la baisse de l'amplitude de $\tan \delta$ avec l'augmentation de la conversion (tableau 1).

Formulation	T _{réaction} (°C)	T _α (°C)	tan δ
100% Bis-GMA	30	55	0,47
	80	126	0,28
75% Bis-GMA / 25% TEGDMA	30	95	0,27
	80	130	0,24
100% TEGDMA	30	120	0,15
	80	160	0,17

Tableau 1 : Valeurs de température de transition mécanique (T_α) et de tan δ en fonction de la température de réaction (T_{réaction}) et de la composition des matériaux

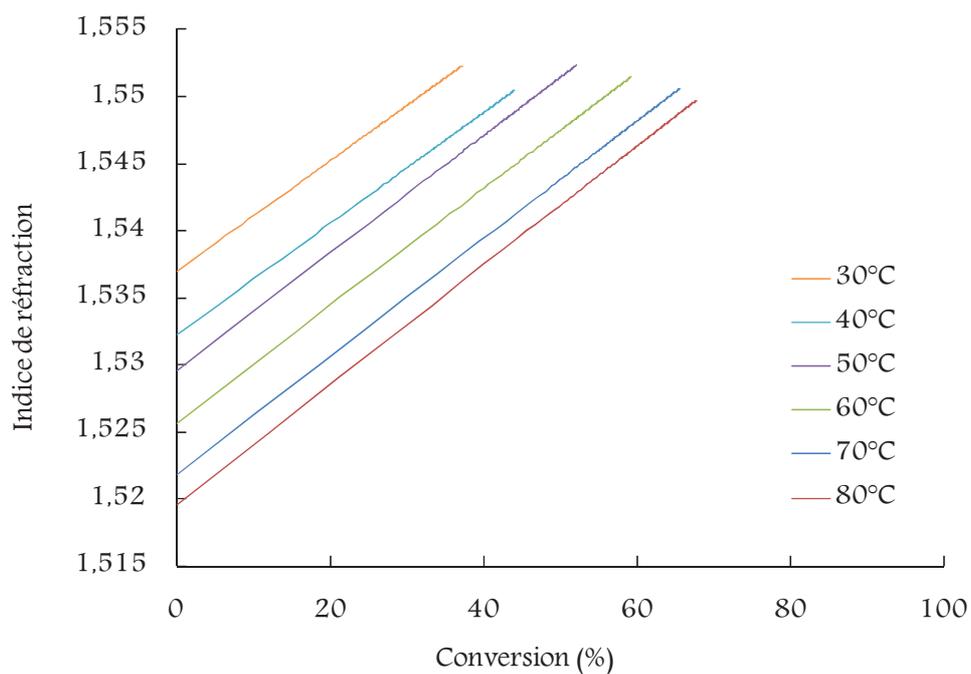


Figure 6 : Courbes indice-conversion de la résine Bis-GMA à différentes températures de réaction – I₀ = 20 mW.cm⁻² à 465 nm – 1% CQ / DMAEMA

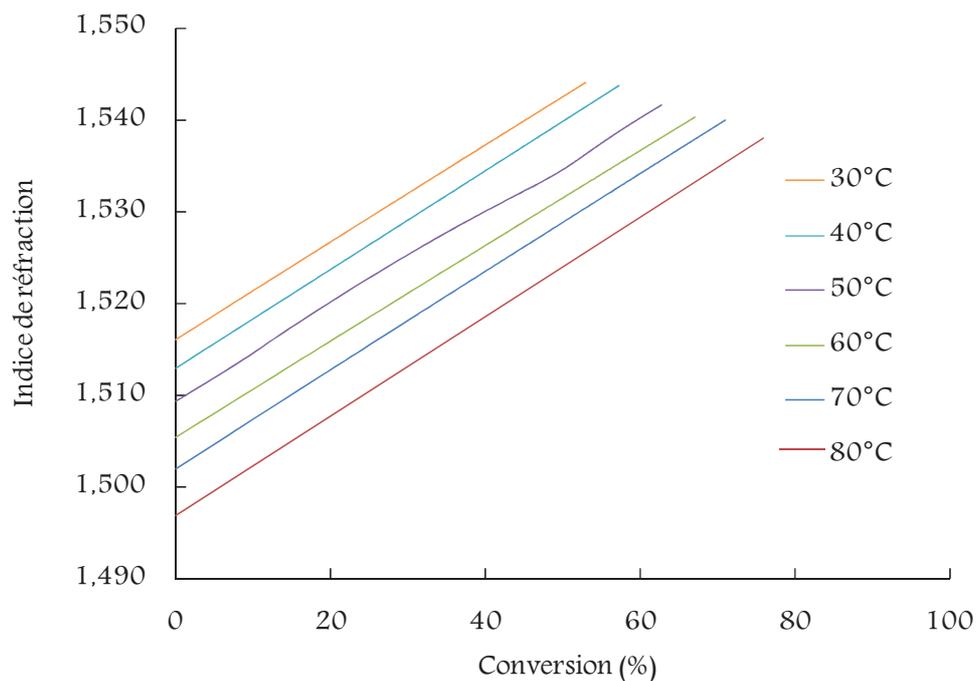


Figure 7 : Courbes indice-conversion de la formulation 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA à différentes températures de réaction – $I_0 = 20 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 465 nm – 1% CQ / DMAEMA

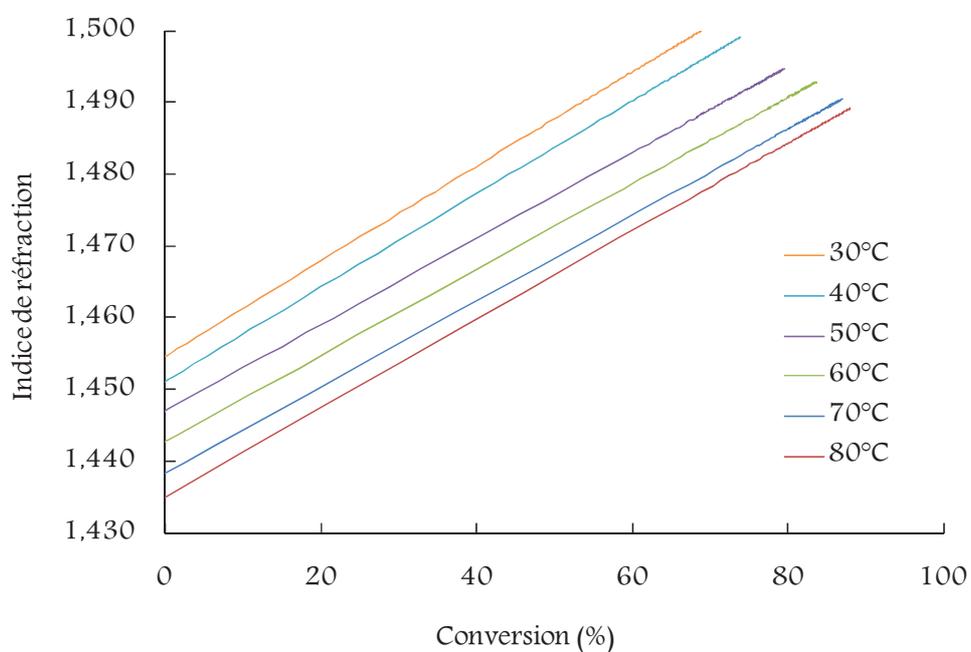


Figure 8 : Courbes indice-conversion de la résine TEGDMA à différentes températures de réaction – $I_0 = 20 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 465 nm – 1% CQ / DMAEMA

Le tracé de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la conversion montre (figures 6 à 8) que celle-ci suit toujours une loi linéaire quelles que soient la température à laquelle a été faite la réaction et la formulation étudiée. Par ailleurs, pour une conversion donnée, on peut remarquer que l'indice de réfraction augmente lorsque la température de réaction diminue. Ceci s'explique logiquement par le fait que la densité d'un matériau polymère augmente quand sa température diminue.

II.2 Sur l'indice de réfraction du matériau à conversion finale

Nous avons vu précédemment que la densité d'un échantillon étant fonction de sa température, celle-ci doit nécessairement influencer la valeur de son indice de réfraction. Afin de pouvoir comparer l'indice de réfraction des polymères synthétisés à des températures ($T_{\text{réaction}}$) comprises entre 30 et 80°C entre eux, ceux-ci ont été refroidis à 30°C.

Les figures 9 à 11 présentent la variation de l'indice de réfraction des polymères formés à ces différentes températures de réaction durant l'étape de refroidissement de $T_{\text{réaction}}$ à 30°C, ainsi que celle des formulations à l'état liquide (non irradiées) lors de leur refroidissement de 80 à 30°C. On observe ainsi, par exemple, dans le cas du mélange 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA (figure 10), que le polymère formé à 80°C voit son indice augmenter de 1,539 à 1,547 par refroidissement à 30°C tandis que celui formé à 40°C a un indice qui varie très peu, de 1,545 à 1,547 par retour à 30°C.

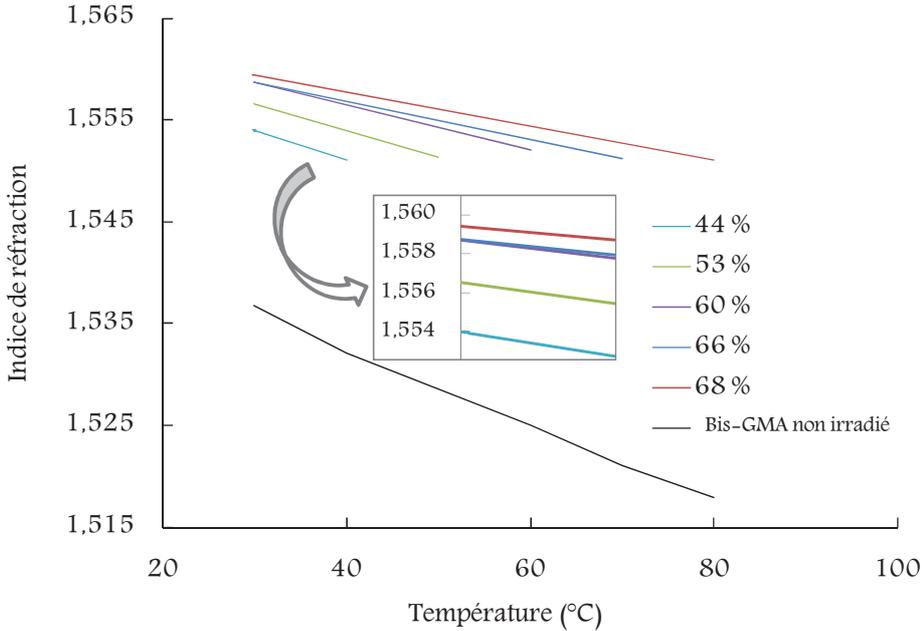


Figure 9 : Variation de l'indice de réfraction des polyBis-GMA formés à différentes températures et du Bis-GMA non polymérisé lors de leur refroidissement à 30°C

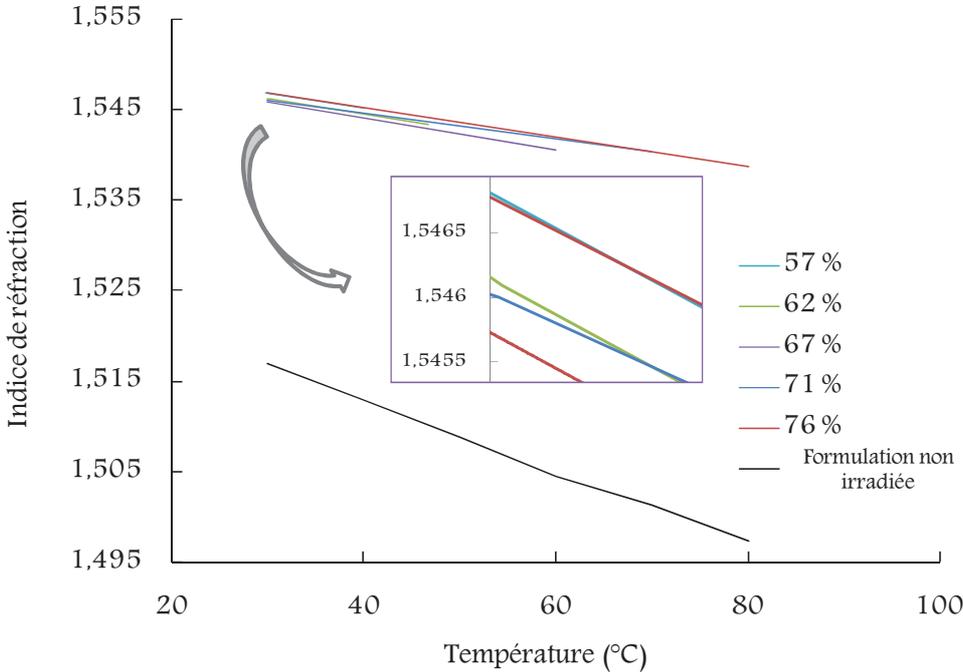


Figure 10 : Variation de l'indice de réfraction et de la formulation 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA avant et après photopolymérisation à différentes températures lors de leur refroidissement à 30°C

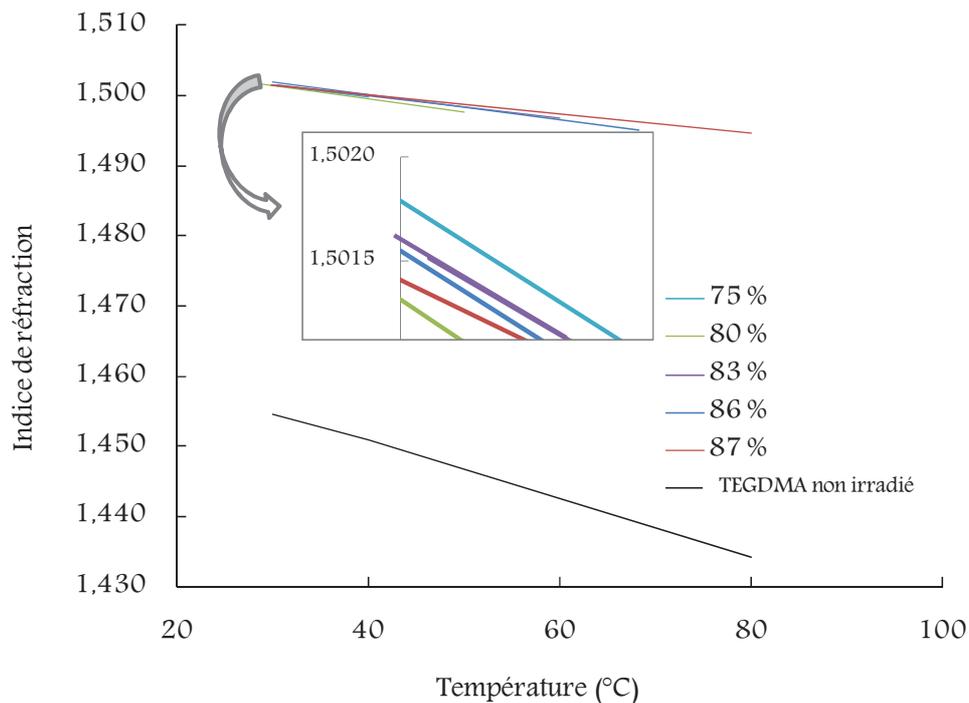


Figure 11 : Variation de l'indice de réfraction des polyTEGDMA formés à différentes températures et du TEGDMA non polymérisé lors de leur refroidissement à 30°C

La figure 12 présente, par ailleurs, la variation de l'indice de réfraction à 30°C (différence entre la valeur de l'indice du polymère après refroidissement et la valeur de l'indice du monomère à 30°C) en fonction de la conversion finale de chacune des trois formulations étudiées :

$$\Delta n (30^{\circ}\text{C}) = n_{\text{polymère}} (30^{\circ}\text{C}) - n_{\text{monomère}} (30^{\circ}\text{C})$$

Les premières observations que nous pouvons faire à partir de ces résultats sont que l'indice de réfraction augmente de façon linéaire lorsque la température de l'échantillon diminue et que la variation d'indice des polymères est beaucoup plus faible que celle des monomères. Ceci est en accord avec le fait que la dilatation thermique des polymères est inférieure à celle des monomères, comme déjà mentionné dans la littérature².

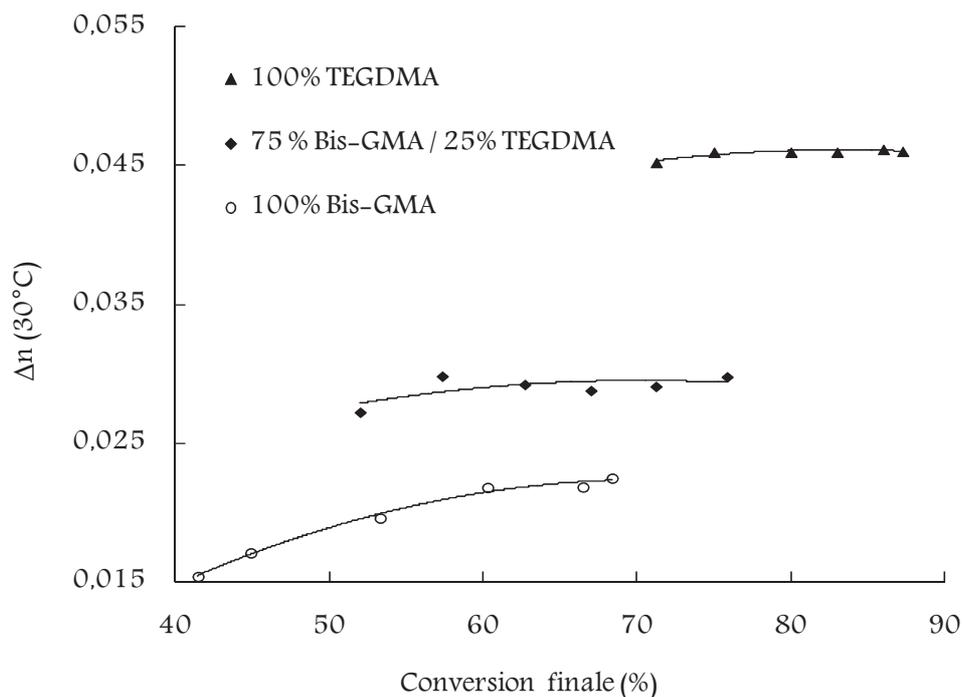


Figure 12 : $\Delta n (30^\circ\text{C})$ en fonction de la conversion finale atteinte à $T_{\text{réaction}}$ pour les trois formulations étudiées

Le deuxième point que nous pouvons relever est que, dans le cas du polyBis-GMA, l'augmentation de la température de réaction de 40 à 80°C fait évoluer la conversion finale des matériaux de 44 à 68%. Par ailleurs, plus la conversion finale est élevée, plus la variation d'indice de réfraction consécutive au refroidissement est faible et plus l'indice mesuré à 30°C est élevé. La dilatation thermique des polymères diminue donc avec l'augmentation de la conversion finale. Dans le cas des matériaux à base de 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA et de 100% TEGDMA, la conversion finale est plus élevée et évolue respectivement de 57 à 76%, et de 75 à 87%. En outre, l'indice de réfraction des matériaux évolue sensiblement de la même manière au cours du refroidissement quel que soit le degré de conversion final. En revanche, les indices mesurés à 30°C tendent vers une valeur unique, ce qui n'est pas le cas pour le système à base de Bis-GMA. Il semblerait donc que, pour une même composition

chimique, lorsque les matériaux présentent une conversion finale approchant la valeur maximale accessible dans les conditions de photopolymérisation appliquées, la dilatation thermique de ces matériaux soit comparable, ce qui supposerait des réseaux formés comparables.

II.3 Sur l'indice de réfraction de la formulation à conversion constante

Les cinétiques de conversion obtenues par spectrométrie infrarouge à une température et une intensité d'irradiation données nous ont permis de déterminer le temps d'irradiation nécessaire à l'obtention d'une conversion donnée. Ces temps d'irradiation appliqués aux mesures réfractométriques nous ont permis d'arrêter la réaction de photopolymérisation aux valeurs de conversion voulues (par exemple, 40% et 50%). Les échantillons partiellement convertis ont ensuite été refroidis à 30°C afin de comparer leur indice de réfraction à celui d'un échantillon présentant le même taux de conversion mais obtenu par photopolymérisation à 30°C.

La figure 13 reporte les droites indice–conversion obtenues lors de la photopolymérisation de la formulation 75% Bis-GMA / 25% TEGDMA à 30°C et à 50°C et présentées figure 7. En prenant l'exemple d'un échantillon photopolymérisé à 50°C et converti à 40%, celui-ci voit son indice augmenter de 1,529 à 1,538 lors de son refroidissement à 30°C, valeur proche de celle d'un échantillon converti à 40% par photopolymérisation à 30°C.

Ainsi, à conversion identique, l'indice de réfraction de l'échantillon mesuré à 30°C est le même quelle que soit la température à laquelle il a été photopolymérisé. La température de photopolymérisation n'a donc pas d'effet direct sur l'indice de réfraction. Nous pouvons donc à nouveau supposer que, comme dans le cas d'une photopolymérisation

réalisée à différentes intensités de rayonnement, le réseau polymère acrylique formé à différentes températures est de même nature (même densité pour une même conversion à même température).

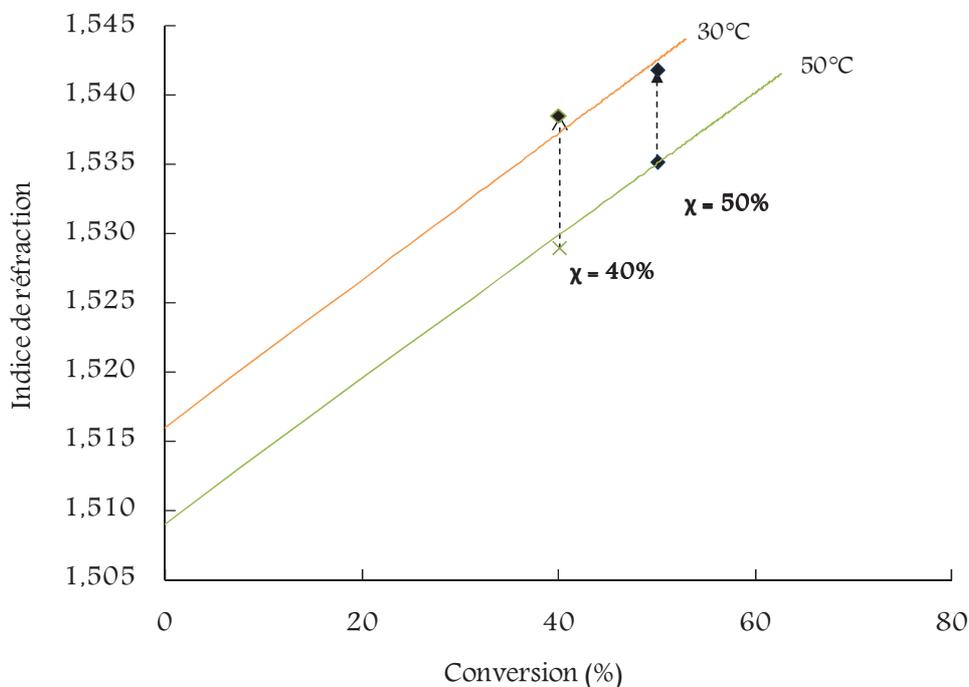


Figure 13 : Refroidissement à 30°C des matériaux photopolymérisés à 50°C et convertis à 40% et 50%

III Influence de la température dans le cas de la résine Br-DGEBA

III.1 Sur la relation indice-conversion

La résine époxy Br-DGEBA a été photopolymérisée en présence de 3% d'Irgacure 250 avec une intensité incidente de 200 mW.cm^{-2} à 365 nm en variant la température de la réaction de 40°C à 80°C. Les courbes indice-conversion obtenues ont des allures similaires, avec un plateau en fin de réaction qui apparaît à conversion d'autant plus basse que la température de réaction est basse (figure 14).

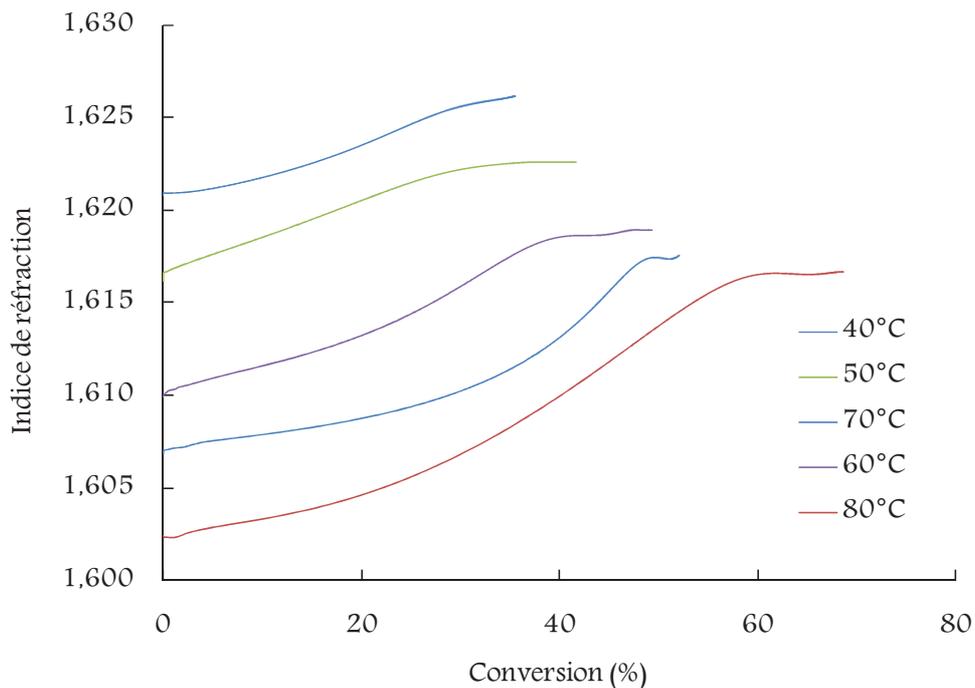


Figure 14 : Courbes indice-conversion de la résine époxy photopolymérisée à différentes températures de réaction – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 3% Irgacure 250

III.2 Sur l'indice de réfraction du matériau à conversion finale

Comme cela a été fait pour les acrylates, les matériaux époxy obtenus à $T_{\text{réaction}}$ ont été refroidis à 30°C et la variation d'indice a été suivie par réfractométrie au cours du refroidissement (figure 15).

Comme dans le cas des acrylates, l'indice de réfraction augmente de façon linéaire lorsque la température de l'échantillon diminue et la variation d'indice des polymères est beaucoup plus faible que celle du monomère. De même, pour une conversion finale inférieure à 50%, plus celle-ci est élevée, plus la variation d'indice de réfraction consécutive au refroidissement est faible et plus l'indice mesuré à 30°C est élevé. La dilatation thermique des polymères diminue donc, comme pour les acrylates, avec l'augmentation de la conversion finale. Pour des conversions finales supérieures à 50%, les indices de réfraction

des matériaux évoluent sensiblement de la même manière au cours du refroidissement et tendent vers une valeur unique à 30°C, traduisant à nouveau une dilatation thermique de ces matériaux comparable.

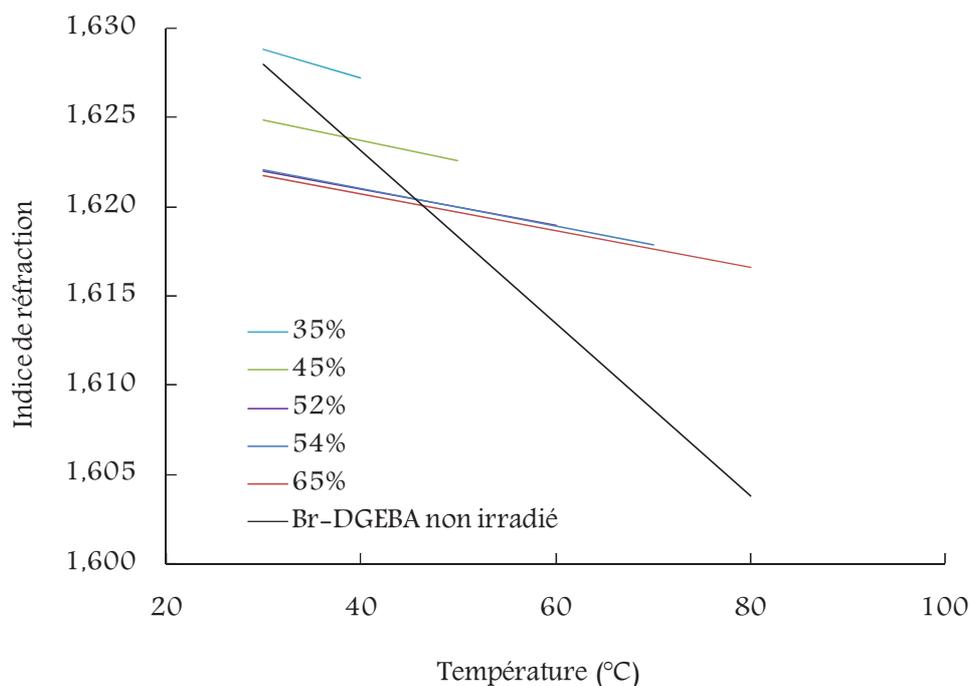


Figure 15 : Variation de l'indice de réfraction des polymères formés à différentes températures de réaction et de la résine Br-DGEBA non polymérisée lors de leur refroidissement à 30°C

En revanche, le calcul de la variation d'indice Δn (30°C) (figure 16), réalisé de la même façon que pour les acrylates, montre que, cette fois-ci, Δn (30°C) diminue quand la conversion finale en époxy augmente jusqu'à environ 50% et tend ensuite à se stabiliser. Dans la plupart des cas, Δn (30°C) est négatif.

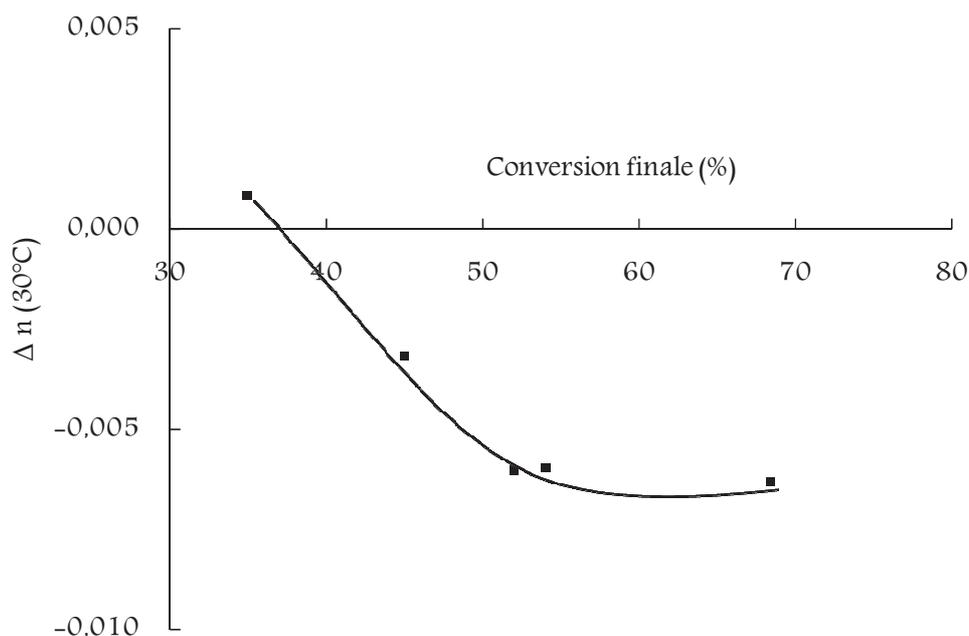


Figure 16 : $\Delta n (30^\circ\text{C})$ en fonction de la conversion finale en fonctions époxy

Cette décroissance indique que l'augmentation de l'indice de réfraction résultant de la polymérisation du monomère est, dans la plupart des cas, moins importante que la diminution d'indice induite par l'élévation de température. Ceci signifierait, en d'autres termes, qu'un réseau à base de Br-DGEBA formé à haute température est plus réticulé mais moins dense qu'un réseau formé à plus basse température. Des mesures de propriétés mécaniques et de densité permettraient d'étayer cette conclusion qui est très originale.

III.3 Sur l'indice de réfraction de la formulation à conversion constante

De la même façon que pour les systèmes acryliques, la résine Br-DGEBA a été polymérisée à 80°C à des conversions de 25% et 35% et refroidie sur le réfractomètre jusqu'à la température de 40°C . Les valeurs d'indice de réfraction mesurées lors du

refroidissement de 80°C à 40°C ont été comparées à chaque fois aux valeurs d'indice obtenues pour les matériaux polymérisés à 25% (figure 17) et 35% (figure 18) à des températures de réaction allant de 40°C à 80°C.

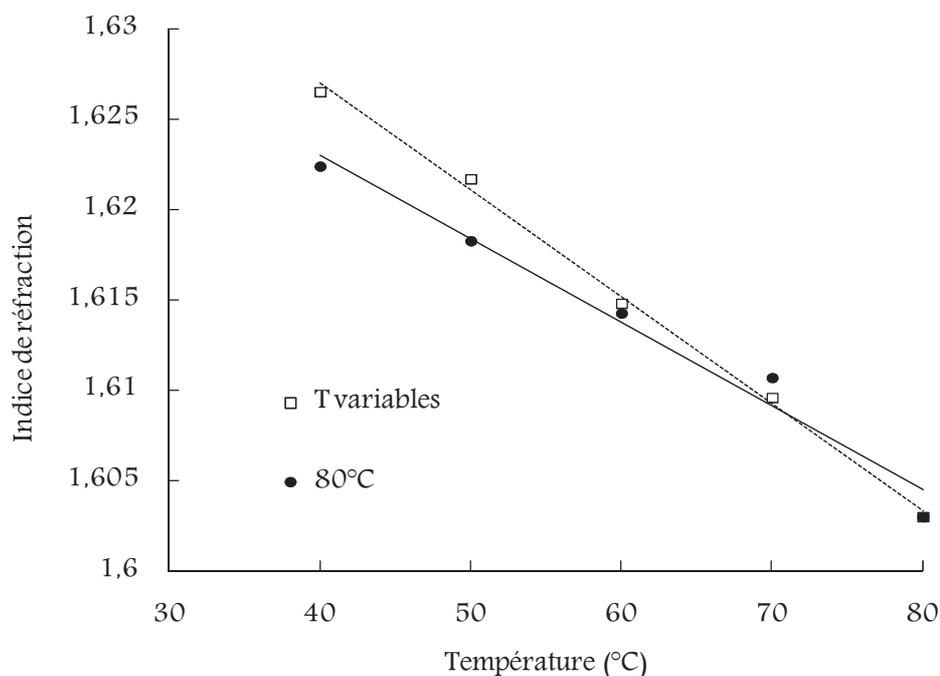


Figure 17 : Comparaison des indices de réfraction de la résine époxy convertie à 25% par photopolymérisation à 80°C ou à $T_{\text{réaction}}$

Les résultats obtenus montrent que, à conversion identique, les indices de réfraction de la résine polymérisée à 80°C et ensuite refroidie sont globalement tous inférieurs à ceux obtenus à $T_{\text{réaction}}$ donnée, confirmant ainsi la conclusion précédemment énoncée.

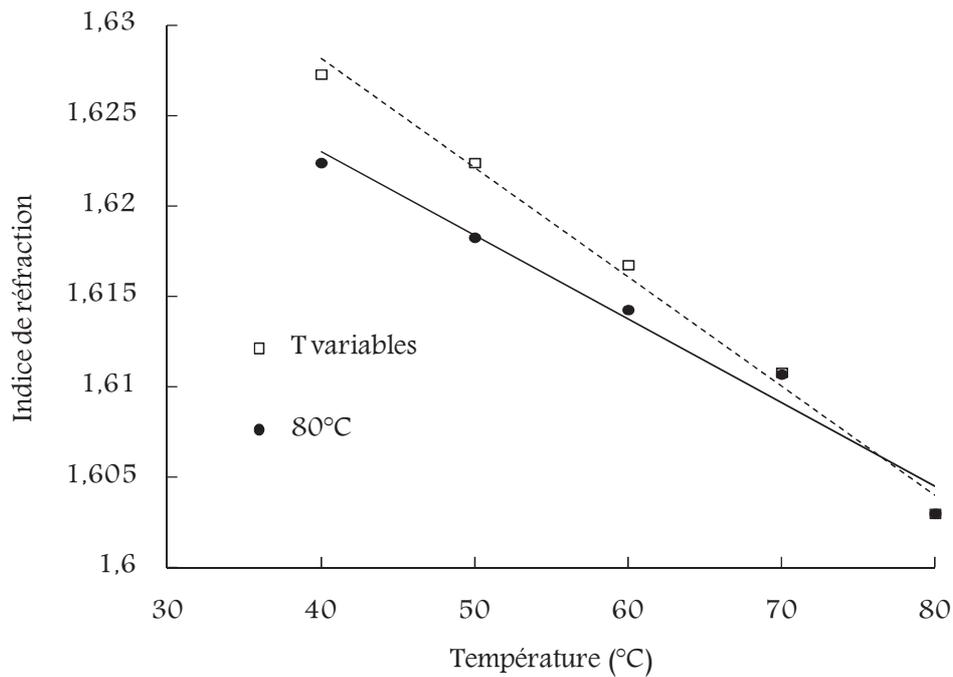


Figure 18 : Comparaison des indices de réfraction de la résine époxy convertie à 35% par photopolymérisation à 80°C ou à $T_{réaction}$

IV Influence de la température dans le cas de la formulation Bis-GMA / Br-DGEBA

L'effet de la température sur le mélange 75% Br-DGEBA / 25% Bis-GMA photopolymérisé en présence de 3% d'Irgacure 250 a enfin été étudié. Les figures 19 à 22 présentent les cinétiques de conversion des fonctions acryliques et époxy à différentes températures de réaction et la figure 23 montre l'évolution des conversions finales des deux fonctions réactives en fonction de $T_{réaction}$.

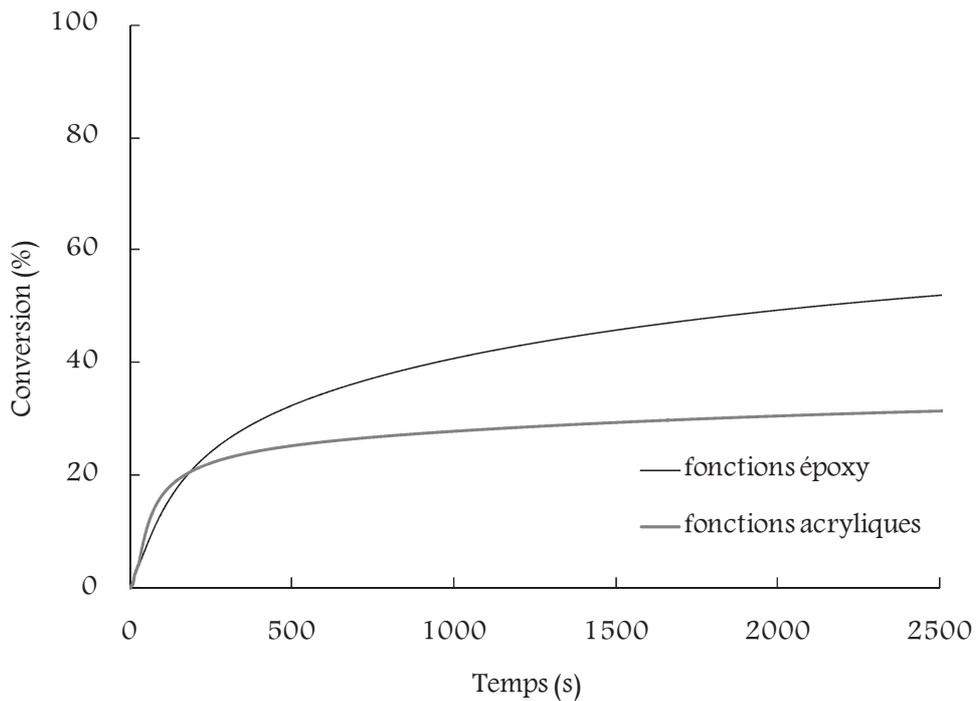


Figure 19 : Cinétiques de conversion des fonctions acryliques et époxy dans la formulation 75% Br-DGEBA / 25% Bis-GMA à 40°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 3% Irgacure 250

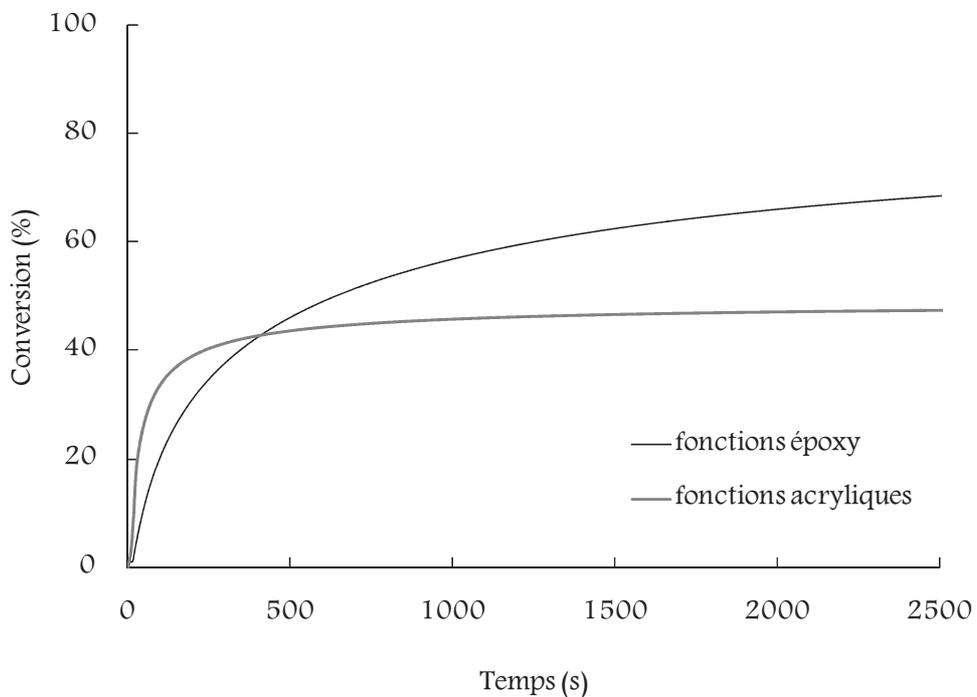


Figure 20 : Cinétiques de conversion des fonctions acryliques et époxy dans la formulation 75% Br-DGEBA / 25% Bis-GMA à 50°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 3% Irgacure 250

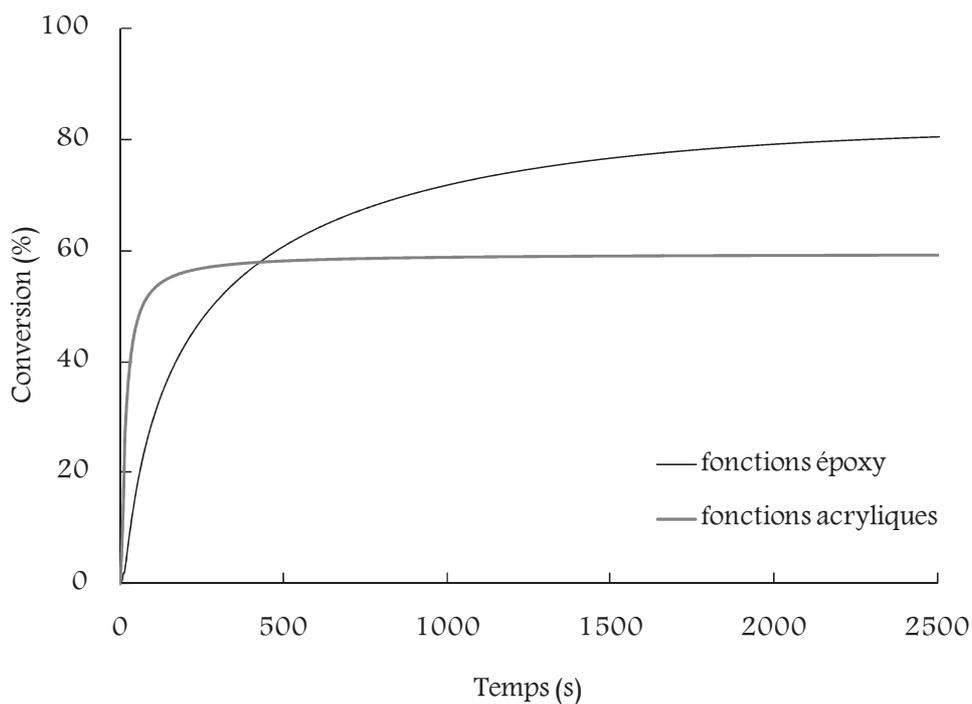


Figure 21 : Cinétiques de conversion des fonctions acryliques et époxy dans la formulation 75% Br-DGEBA / 25% Bis-GMA à 60°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 3% Irgacure 250

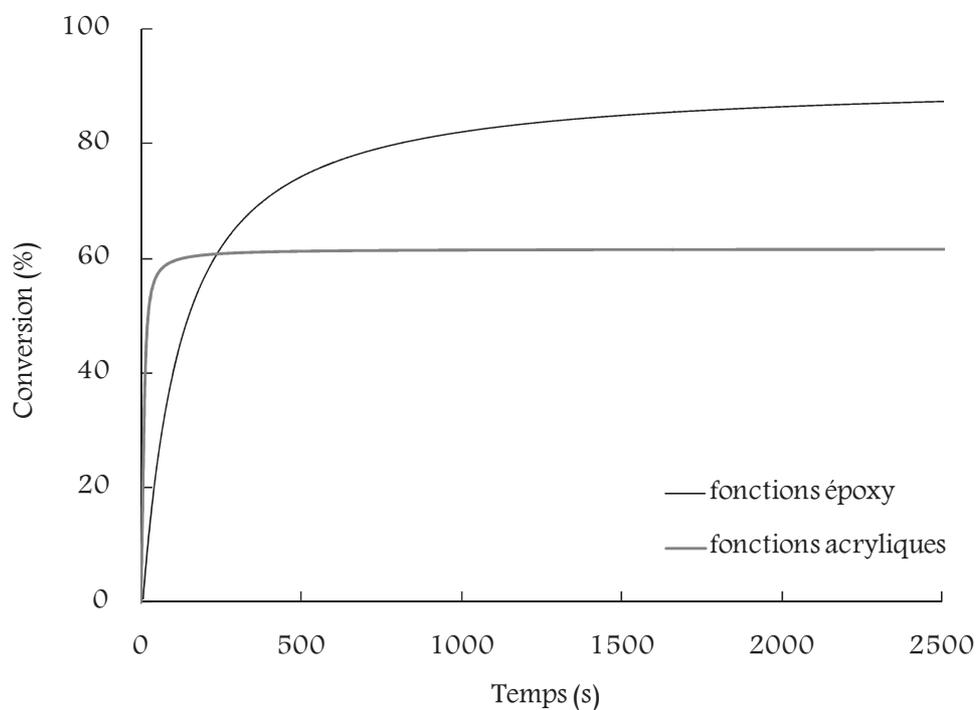


Figure 22 : Cinétiques de conversion des fonctions acryliques et époxy dans la formulation 75% Br-DGEBA / 25% Bis-GMA à 70°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 3% Irgacure 250

L'augmentation de la température de la réaction conduit logiquement à l'augmentation des cinétiques de conversion et des conversions finales en fonctions acryliques et époxy dans le mélange Bis-GMA / Br-DGEBA. Il est par ailleurs intéressant de noter que plus la température de réaction est élevée, plus l'écart entre les cinétiques de conversion des fonctions acryliques et époxy est grand. Ainsi, si à 40°C, la formation des deux réseaux se fait de façon quasi-simultanée, à 80°C, la formation du réseau acrylique est terminée (conversion maximale de 60% atteinte au bout de 60 s.) alors que celle du réseau époxy est encore en cours (conversion de 25% en 60 s. de réaction).

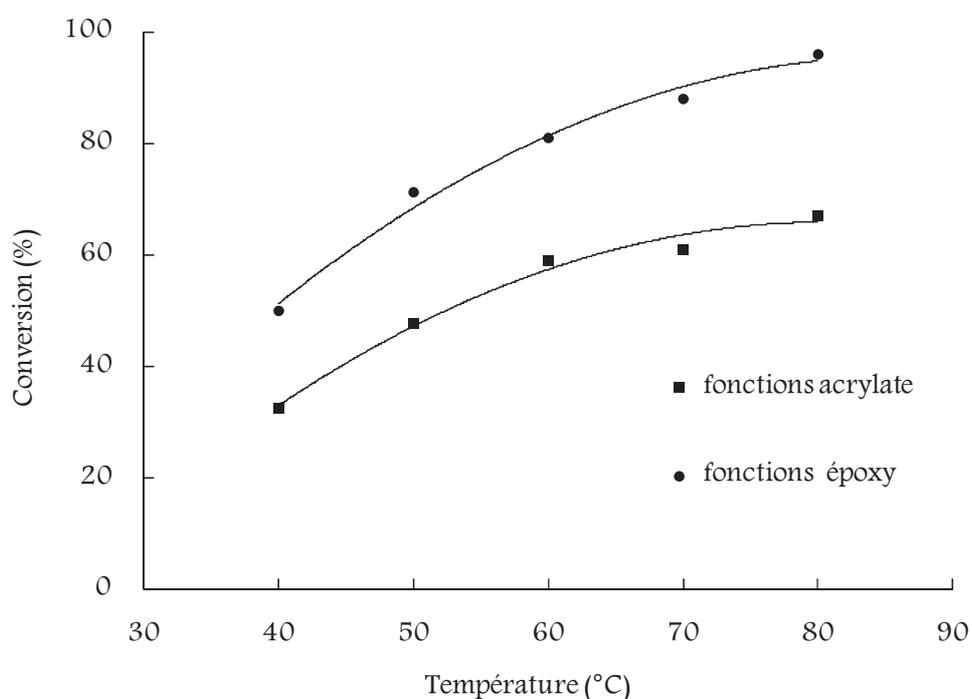


Figure 23 : Conversions finales en époxy et en acrylate après photopolymérisation du mélange 75% Br-DGEBA / 25% Bis-GMA à différentes températures de réaction – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 3% Irgacure 250

Le tableau 2 présente les conversions finales en fonctions réactives et la variation d'indice de réfraction résultant de la photopolymérisation à différentes températures des

résines Br-DGEBA et Bis-GMA pures et du mélange 75% Br-DGEBA / 25% Bis-GMA. Le $\Delta n_{\text{mélange}}$ a été mesuré après photopolymérisation des deux résines époxy et acrylique du mélange 75% Br-DGEBA/ 25% Bis-GMA.

$T_{\text{réaction}}$ (°C)	100% Br-DGEBA		100% Bis-GMA		75% Br-DGEBA / 25% Bis-GMA		
	Conversion des fonctions époxy (%) $\chi_{\text{époxy}}^{\text{Br-DGEBA}}$	$\Delta n_{\text{Br-DGEBA}}$	Conversion des fonctions acrylate (%) $\chi_{\text{acrylate}}^{\text{Bis-GMA}}$	$\Delta n_{\text{Bis-GMA}}$	Conversion des fonctions époxy (%) $\chi_{\text{époxy}}^{\text{mélange}}$	Conversion des fonctions acrylate (%) $\chi_{\text{acrylate}}^{\text{mélange}}$	$\Delta n_{\text{mélange}}$
40	35	0,005	50	0,019	50	33	0,010
50	45	0,006	55	0,024	72	48	0,011
60	52	0,009	60	0,025	81	59	0,012
70	54	0,011	68	0,027	88	61	0,014
80	65	0,014	68	0,031	96	67	0,018

Tableau 2 : Conversions et Δn du Br-DGEBA, du Bis-GMA et du mélange 75% Br-DGEBA / 25% Bis-GMA en fonction de la température de réaction

Connaissant la variation d'indice Δn résultant de la photopolymérisation séparée des résines Br-DGEBA et Bis-GMA seules, nous avons calculé l'indice de réfraction du mélange des résines photopolymérisées simultanément à chaque température de réaction par la relation :

$$\Delta n_{\text{mélange}}^{\text{calculé}} = x_{\text{Br-DGEBA}} \Delta n_{\text{Br-DGEBA}}^{\text{mélange}} + x_{\text{Bis-GMA}} \Delta n_{\text{Bis-GMA}}^{\text{mélange}}$$

$$\text{avec } \Delta n_{\text{Bis-GMA}}^{\text{mélange}} = \frac{\chi_{\text{acrylate}}^{\text{mélange}}}{\chi_{\text{acrylate}}} \Delta n_{\text{Bis-GMA}} \quad \text{et} \quad \Delta n_{\text{Br-DGEBA}}^{\text{mélange}} = \frac{\chi_{\text{époxy}}^{\text{mélange}}}{\chi_{\text{époxy}}} \Delta n_{\text{Br-DGEBA}}$$

Les valeurs calculée et expérimentale de variation d'indice de réfraction en fonction de la température sont reportées figure 24.

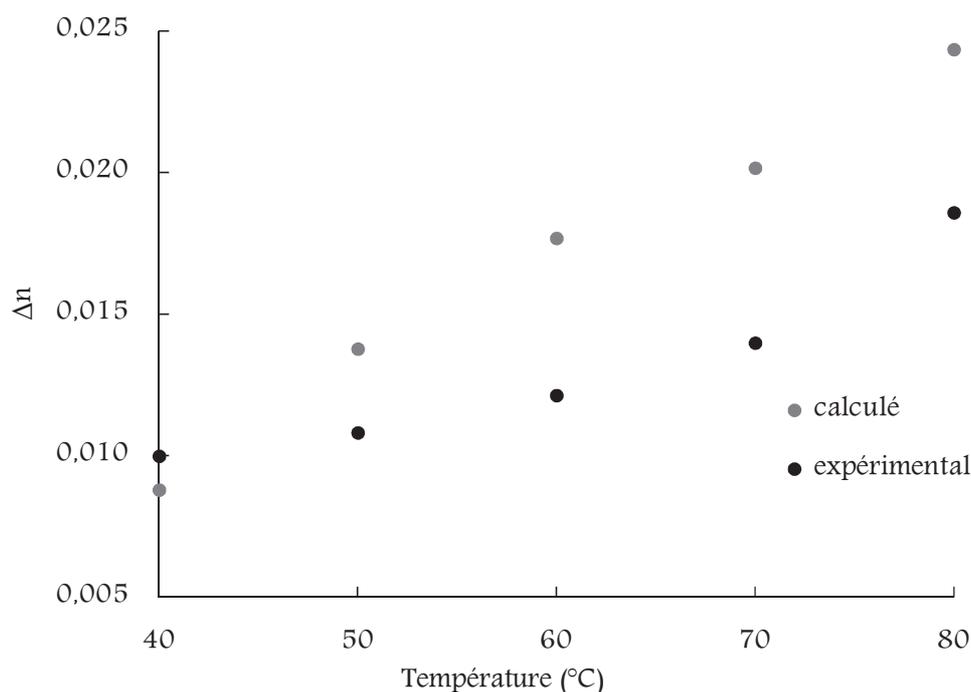


Figure 24 : Comparaison des variations d'indice obtenues expérimentalement et par calcul suite à la photopolymérisation de la formulation 75% Br-DGEBA / 25% Bis-GMA à différentes températures de réaction

Comme on pouvait s'y attendre, les valeurs de Δn calculée et expérimentale ne se superposent pas. L'écart entre ces deux valeurs s'accroît lorsque la température de la réaction augmente. En effet, comme cela a été mentionné précédemment, plus la température de réaction est élevée, plus la résine acrylique polymérise vite par rapport à la

résine époxy, donc plus celle-ci bénéficie aux faibles valeurs de conversion de l'effet diluant apporté par l'époxy alors que la polymérisation de la résine époxy est contrainte par la présence du réseau acrylique déjà formé. Il en résulte un Δn expérimental inférieur au Δn calculé et d'autant plus important que le matériau est photopolymérisé à haute température.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la variation des facteurs cinétiques (intensité du rayonnement et température de la réaction) sur les relations indice–conversion établies dans le chapitre précédent. Nous avons ainsi montré que, quelles que soient l'intensité du rayonnement et la température utilisées pour photopolymériser une formulation acrylique, deux matériaux à la même température, de même composition et présentant une conversion identique et non limitée par le phénomène de vitrification ont le même indice de conversion. Les mêmes conclusions s'appliquent dans le cas de la résine époxy en ce qui concerne l'intensité du rayonnement. En revanche, pour ce qui est de l'influence de la température de réaction, la dilatation thermique du monomère étant beaucoup plus importante que celle des polymères, les réseaux obtenus à différentes températures ne présentent pas, à même conversion et même température, les mêmes propriétés : plus le réseau est obtenu à haute température, moins il est dense et plus son indice de réfraction est faible. Ceci constitue le résultat le plus original et inattendu de ce chapitre.

Références bibliographiques

- ¹ J.G. Kloosterboer, G.M.M. Van de Hei, G.R.G. Gossink, G.C.M. Dortant, *The effects of volume relaxation and thermal mobilization of trapped radicals on the final conversion of photopolymerized diacrylates*. Polym. Commun., **25(11)**, 322–325, 1984.

- ² B. Howard, D.N. Wilson, S.M. Newman, C.S. Pfeifer, J.W. Stansbury, *Relationships between conversion, temperature and optical properties during composite photopolymerization*. Acta Biomaterialia, **6**, 2053–2059, 2010.

Chapitre 4

Propriétés optiques de formulations chargées

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la variation des propriétés optiques d'une formulation chargée au cours de sa photopolymérisation. Comme nous l'avons mentionné précédemment, ces propriétés optiques dépendent de la différence d'indice de réfraction entre la charge et la matrice. Plus cette différence est élevée, plus la diffusion de la lumière par le milieu est importante.

Deux cas de figure peuvent alors a priori se présenter :

- une égalité des indices de réfraction entre la charge et la matrice en début de réaction se traduisant par un système initialement transparent et devenant diffusant donc opaque par variation de l'indice de réfraction de la matrice organique suite à sa photopolymérisation

- une égalité des indices de réfraction entre la charge et la matrice en fin de réaction se traduisant par un système initialement opaque (matrice et charge présentant des indices de réfraction différents) et devenant transparent suite à la photopolymérisation de la matrice.

Ces deux cas de figure peuvent présenter certains avantages d'un point de vue application. Dans le premier cas, on peut envisager que la transparence initiale du système permette de photopolymériser une épaisseur plus importante. Dans le second cas, nous pouvons obtenir des matériaux transparents présentant des propriétés mécaniques accrues par la présence de charges.

Afin de pouvoir évaluer ces changements de propriétés optiques, il est nécessaire de disposer d'une technique expérimentale permettant d'évaluer la transparence du milieu. La première partie de ce chapitre sera donc consacrée à la mise au point de cette technique.

Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à des formulations renfermant un monomère et son polymère en guise de charge. En effet, dans ce cas, nous connaissons parfaitement les valeurs d'indice de réfraction du monomère et du polymère et, surtout, nous devons en toute logique obtenir un matériau transparent en fin de réaction puisque matrice et charge auront le même indice.

Dans un second temps, nous avons utilisé cette technique pour caractériser la transparence de formulations renfermant des charges minérales présentant différentes valeurs d'indice de réfraction et l'évolution de cette transparence lors de la photopolymérisation du milieu.

I Mise au point de la technique de mesure de la transparence d'un système monomère + polymère

I.1 Influence de l'écart d'indice de réfraction entre le monomère et le polymère

Nous avons choisi de travailler sur les résines Bis-GMA et TEGDMA pures, ces dernières présentent un écart d'indice de réfraction entre l'état monomère et l'état polymère allant du simple au double ($2 \cdot 10^{-2}$ pour le Bis-GMA et $4,5 \cdot 10^{-2}$ pour le TEGDMA).

Ces résines ont été photopolymérisées à température ambiante, en présence de 1% en masse du système amorceur CQ / DMAEMA (1/1), et entre deux filtres de quartz séparés par un joint torique de 2 mm d'épaisseur et de 1,5 cm de diamètre. Les deux faces des échantillons ainsi formés ont été exposées 5 minutes à un rayonnement d'intensité $I_0 = 40 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 465 nm. Les polymères obtenus ont ensuite été broyés afin d'obtenir une poudre.

Les formulations liquides précédemment utilisées ont ensuite été chargées à 50% en masse de poudre du polymère correspondant (polyBis-GMA ou polyTEGDMA). La photopolymérisation a été réalisée selon les mêmes conditions opératoires que précédemment. L'aspect visuel des échantillons avant et après photopolymérisation est présenté tableau 1.

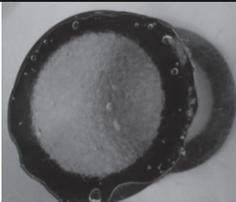
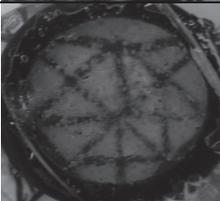
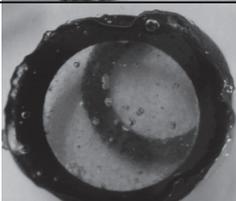
Formulation	Bis-GMA + poudre de polyBis-GMA	TEGDMA + poudre de polyTEGDMA
Avant photopolymérisation		
Après photopolymérisation		

Tableau 1 : Aspect visuel des formulations monomère + poudre de polymère avant et après photopolymérisation – $T = 20^{\circ}\text{C}$ – $I_0 = 40 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 465 nm – 1% CQ / DMAEMA

Comme on pouvait s'y attendre, on peut tout d'abord remarquer que le mélange initial Bis-GMA / poudre de polyBis-GMA semble moins opaque que celui à base de TEGDMA. Ceci s'explique par le plus faible écart entre les indices de réfraction de la poudre de polymère et du monomère dans le cas du Bis-GMA comparé au TEGDMA.

En revanche, une fois photopolymérisées, les deux formulations conduisent à des matériaux présentant visuellement une transparence équivalente. Ces premiers résultats

confirment bien que l'égalisation des indices de réfraction en fin de polymérisation permet d'améliorer la transparence des matériaux.

Toutefois, compte tenu de la subjectivité de l'appréciation visuelle de la transparence, nous avons mis au point une technique expérimentale permettant de mesurer la transmission d'un rayon laser à travers un échantillon de 1 mm d'épaisseur exposé au rayonnement permettant d'amorcer la polymérisation (schéma 1). Afin de ne mesurer que l'intensité du rayonnement collimaté (et donc de s'affranchir du rayonnement diffus), la distance entre l'échantillon et la cellule de mesure d'un spectromètre (Ocean Optics – annexe 2) a été fixée à 1 mètre.

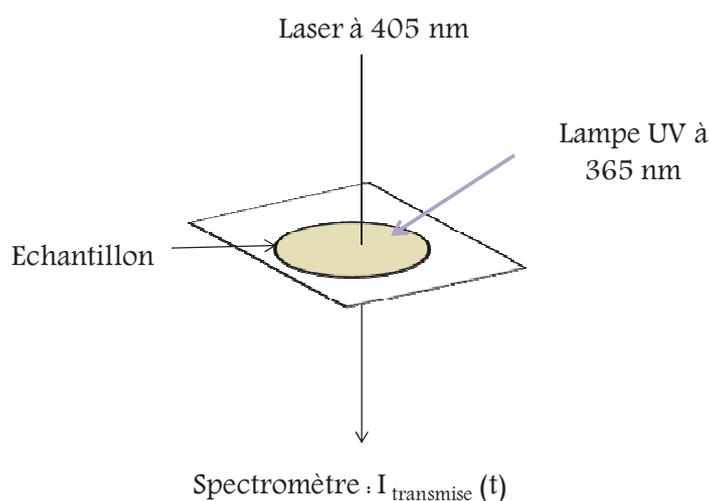


Schéma 1 : Dispositif expérimental de mesure de la transmission de la lumière à travers les résines chargées durant leur photopolymérisation

Un laser monochromatique à 405 nm a été utilisé pour ces mesures. Des trois photoamorceurs utilisés jusqu'à présent, seul le Darocur 1173 ne présente pas d'absorption à 405 nm. Nous avons donc choisi d'utiliser ce photoamorceur et un rayonnement à 365 nm pour amorcer la réaction de polymérisation dans la suite de cette étude.

La figure 1 montre l'évolution de la transmission mesurée par ce dispositif dans le cas des deux exemples précédents. Initialement, et comme dit précédemment, le plus faible écart entre les valeurs d'indice de réfraction de la poudre de polymère et du monomère (cas du Bis-GMA) se traduit par une intensité transmise plus élevée. Au cours de la photopolymérisation, cette intensité augmente pour les deux systèmes étudiés et atteint son maximum en fin de polymérisation donc lorsqu'il y a égalisation des indices de réfraction de la matrice et de la charge. Cette variation d'intensité transmise est logiquement plus importante dans le cas du système à base de TEGDMA qui présente la plus grande plage de variation d'indice de réfraction entre le monomère et le polymère.

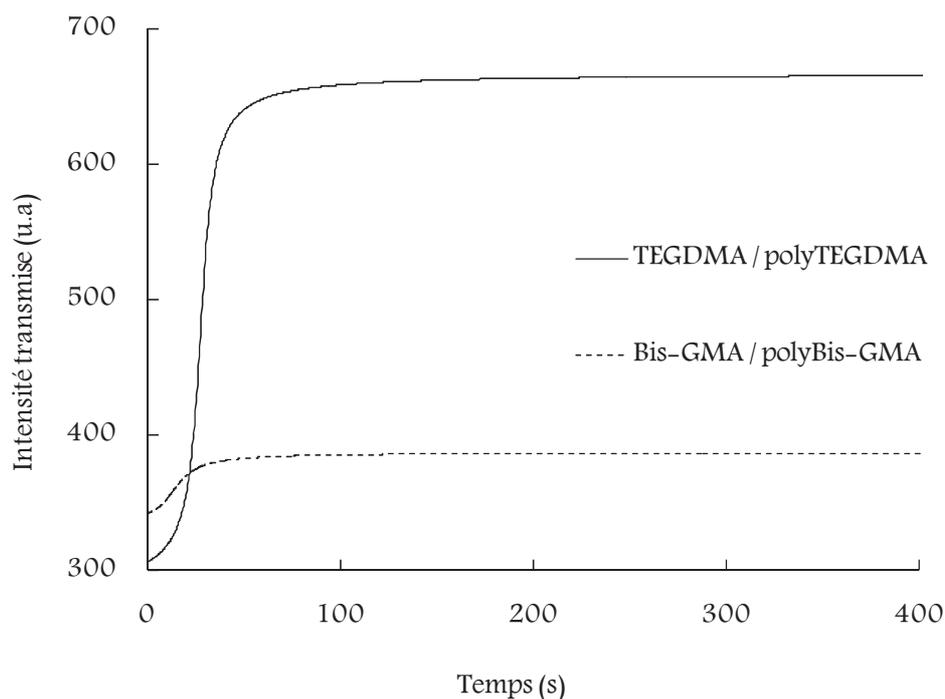


Figure 1 : Evolution de l'intensité du rayonnement transmis par les systèmes Bis-GMA / polyBis-GMA et TEGDMA / polyTEGDMA au cours de leur photopolymérisation – T = 20°C

– $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Darocur 1173

Pour la suite de l'étude, nous avons choisi de travailler avec le système TEGDMA / polyTEGDMA qui présente les variations d'indice de réfraction et de transparence les plus marquées.

I.2 Influence de la taille des particules sur la transparence

La résine TEGDMA a été cette fois photopolymérisée à température ambiante en présence de 1% en masse de Darocur 1173 à l'aide d'un rayonnement polychromatique (lampe Hamamatsu, modèle LC8) d'intensité $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm. Le choix de cette source d'irradiation a été imposé par la nécessité d'obtenir une grande quantité de matière et donc d'irradier des échantillons de grande surface. Les échantillons photopolymérisés ont été broyés et la poudre obtenue a été tamisée de façon à récupérer des fractions présentant des diamètres moyens allant de 63 à 500 μm .

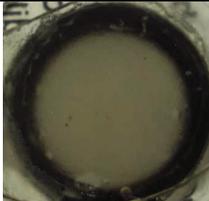
Taille de la charge	63-125 μm	125-250 μm	250-500 μm
Avant photopolymérisation			
Après photopolymérisation			

Tableau 2 : Aspect visuel des formulations TEGDMA + poudre de polyTEGDMA de taille variable avant et après photopolymérisation – $T = 20^\circ\text{C}$ – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm –

1% Darocur 1173

Des formulations de TEGDMA chargées à 50% en masse de poudre de polyTEGDMA de diamètre variable ont alors été photopolymérisées dans les mêmes conditions expérimentales qu'énoncées précédemment. Les résultats sont présentés dans le tableau 2. L'augmentation de la transparence après polymérisation est nette dans tous les cas. On peut toutefois remarquer que, plus la taille de la charge augmente, plus la transparence du matériau final est améliorée.

La mesure de l'intensité du rayonnement transmis par chaque formulation chargée a été rapportée à l'intensité du rayonnement transmis par le TEGDMA sans charges, permettant ainsi de tracer l'évolution temporelle de la transmission relative de chaque échantillon au cours de sa photopolymérisation (figure 2). La transmission relative de la résine sans charges est donc égale à 1.

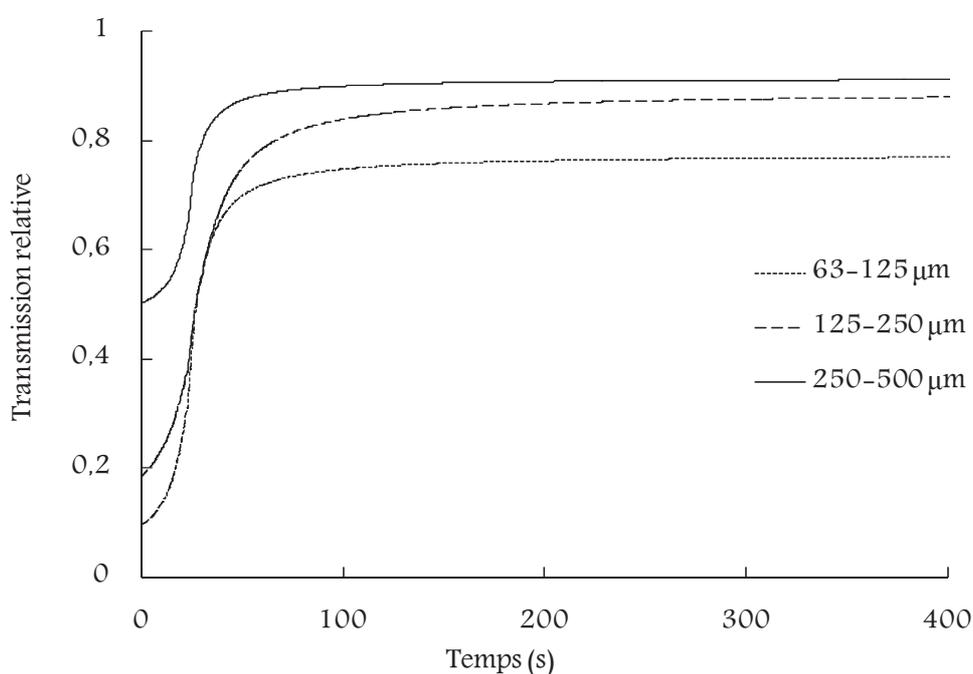


Figure 2 : Evolution de la transmission relative du rayonnement par le système TEGDMA / polyTEGDMA au cours de la photopolymérisation – $T = 20^{\circ}\text{C}$ – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Darocur 1173

La figure 2 confirme les observations faites précédemment de façon visuelle, à savoir que, plus la taille des particules augmente, plus la transmission relative des formulations avant irradiation est élevée, donc plus le milieu est transparent. Ceci est à mettre en relation avec la diminution du nombre de centres diffusants par unité de volume. Néanmoins, on peut remarquer une différence de transmission des matériaux finaux indiquant une différence de transparence non détectable à l'œil. Ces résultats peuvent être expliqués par un problème d'interface entre la charge et la matrice. En effet, l'hétérogénéité géométrique des particules peut générer des défauts à l'interface charge / matrice. Or si un milieu d'indice différent se trouve entre deux autres milieux de même indice, on observe un phénomène de diffusion de la lumière. L'absence de ces défauts conduirait, théoriquement, à une transmission finale identique et égale à celle de la résine non chargée (donc égale à 1) puisque la charge et la matrice sont de même nature.

Par ailleurs, l'effet de l'interface est plus important quand la taille de la charge diminue car, pour une même masse de poudre présente dans un volume donné, il y a plus de particules. La diffusion de lumière est donc plus favorisée aux faibles tailles de particules et le matériau final est moins transparent.

II Etude de l'évolution des propriétés optiques de différentes formulations chargées au cours de leur photopolymérisation

II.1 Choix des charges

Les charges couramment utilisées dans les matériaux composites photopolymérisables présentent des valeurs d'indice allant globalement de 1,45 à 2,70 (tableau 10 du chapitre 1). Par ailleurs, lorsqu'elle est mentionnée, la valeur de l'indice de

réfraction des charges n'est pas toujours précise, les fournisseurs se contentant, la plupart du temps, de donner un intervalle d'indice de réfraction.

D'autre part, comme nous l'avons vu dans le deuxième chapitre, les résines photopolymérisables présentent une plage de variation d'indice de réfraction allant de 1,4 à 1,6.

Par conséquent, seule la silice et les silicates présentent un indice de réfraction en adéquation avec la plage imposée par la matrice organique. Or, suivant leur composition chimique ^{1,2} et leur forme cristallographique ^{3,4}, l'indice de réfraction de ces charges peut varier de 1,45 et 1,56. Nous avons donc choisi de travailler avec des silices d'origine différente et un silicate (tableau 3).

Charge	Silice I	Silice II	Silice III		Pyrex	
Fournisseur	Biovalley (France)	Thuet B (France)				
Aspect physique	Poudre blanche	Poudre transparente	Poudre transparente		Poudre transparente	
Morphologie des charges	Sphérique	Irrégulière	Irrégulière		Irrégulière	
Taille (µm)	30-50	250-500	< 63	63-125	< 63	63-125
			125-250	> 1000	125-250	> 1000
Indice de réfraction à 589 nm (donnée fournisseur)	1,51-1,52	1,46	Inconnu		Inconnu	

Tableau 3 : Caractéristiques des différentes charges utilisées

Vu la nécessité de connaître a priori la valeur de l'indice de réfraction de la charge pour notre étude, il est essentiel de déterminer avec le plus de précision possible cet indice.

II.2 Détermination de l'indice de réfraction de la charge

Nous avons appliqué la méthode classiquement utilisée dans ce domaine et qui repose sur le principe que le mélange de deux composés de même indice est transparent à la lumière. Nous avons donc préparé différentes formulations renfermant les résines TEGDMA / Bis-GMA dans des proportions massiques variables. L'indice de réfraction de ces mélanges a été mesuré par réfractométrie. Puis, une quantité identique de charges a été introduite dans chaque formulation sous agitation. Après repos, la transparence du milieu a été estimée visuellement et l'indice de réfraction de la formulation chargée la plus transparente a été mesuré par réfractométrie. Cette valeur a alors été considérée comme égale à l'indice de réfraction de la charge minérale. Les résultats obtenus sont présentés tableau 4.

Charge	Silice I	Silice II	Silice III	Pyrex
Indice de réfraction mesuré à 660 nm	1,510 ± 0,005	1,537 ± 0,002	1,455 ± 0,001	1,471 ± 0,001

Tableau 4 : Estimation de l'indice de réfraction des charges utilisées

II.3 Cas des formulations transparentes devenant opaques

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à différents systèmes chargés transparents avant irradiation et devenant opaques suite à leur photopolymérisation à température ambiante en utilisant un rayonnement de 200 mW.cm⁻² d'intensité à 365 nm. A l'aide de la courbe de variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition en Bis-GMA et

TEGDMA (voir figure 10 du chap 2), nous avons déterminé la composition de la matrice organique présentant, avant photopolymérisation, un indice de réfraction égal à celui de la charge utilisée. La composition des formulations chargées étudiées est donc la suivante :

- 50% matrice (79% TEGDMA / 21% Bis-GMA + 1% Darocur 1173) + 50% Pyrex
- 50% matrice (TEGDMA + 1% Darocur 1173) + 50% silice III

Le tableau 5 montre l'évolution de la transparence des différents matériaux réalisés en fonction de la taille et de la nature de la charge tandis que les figures 3 et 4 montrent l'évolution de la transmission relative du rayonnement au cours de la photopolymérisation de ces formulations.

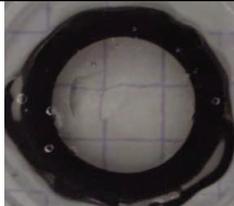
Charge	Taille	63-125 μm	125-250 μm	> 1 mm
Pyrex	Avant photo-polymérisation			
	Après photo-polymérisation			
Silice III	Avant photo-polymérisation			
	Après photo-polymérisation			

Tableau 5 : Matériaux composites obtenus à partir du pyrex et de la silice III – T = 20°C –

$$I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2} \text{ à } 365 \text{ nm} - 1\% \text{ Darocur } 1173$$

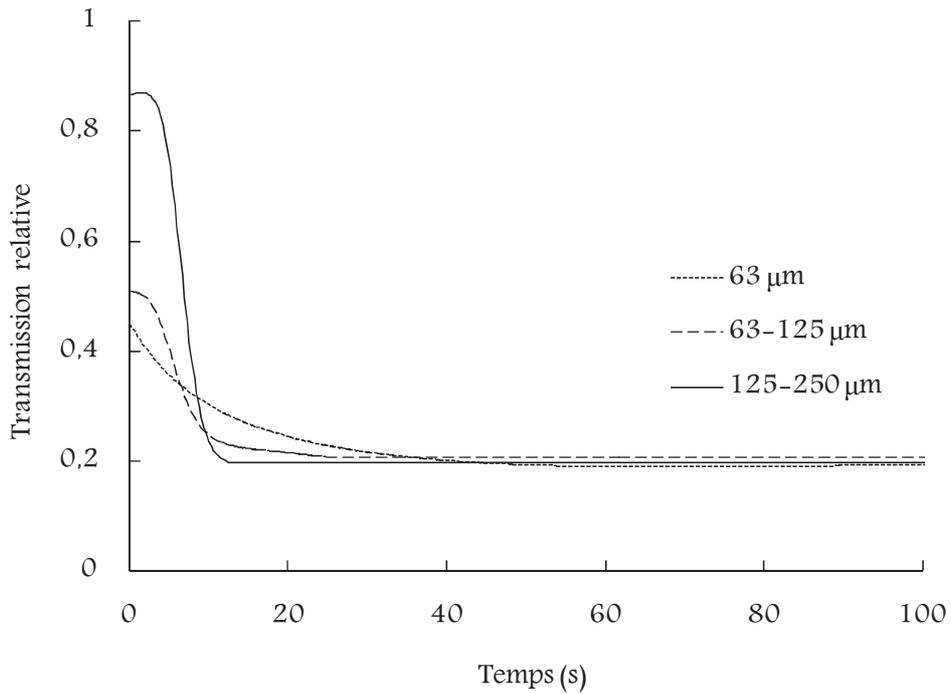


Figure 3 : Evolution de la transmission de la lumière dans le mélange 79% TEGDMA / 21%

Bis-GMA / Pyrex – T = 20°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Darocur 1173

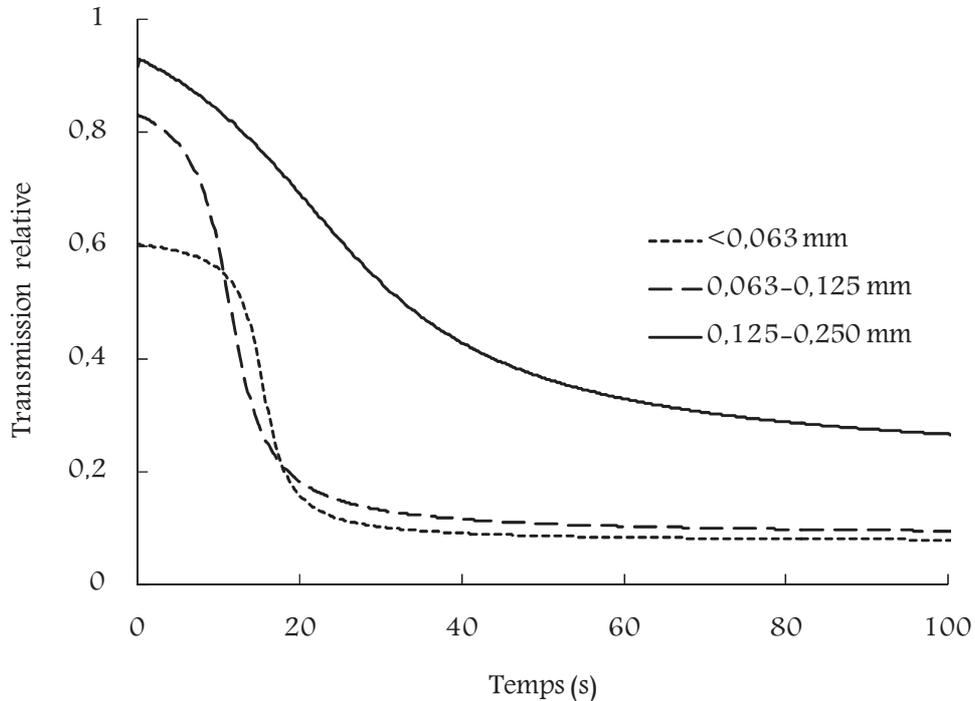


Figure 4 : Evolution de la transmission de la lumière dans le mélange TEGDMA / Silice III –

T = 20°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Darocur 1173

On peut remarquer que, initialement, quelle que soit la nature de la charge, plus la taille des particules est petite, plus la transmission du rayonnement est faible. Cette transmission diminue ensuite au cours de la photopolymérisation en raison de l'augmentation du phénomène de diffusion du rayonnement par les particules présentes dans le milieu. On peut également remarquer qu'à une exception près, la transmission relative des matériaux finaux est identique.

II.4 Cas des formulations opaques devenant transparentes

II.4.1 Formulations à base de silice I

La valeur estimée d'indice de réfraction de cette silice est comprise entre 1,505 et 1,515. Nous avons cette fois choisi différentes matrices à base de TEGDMA et Bis-GMA en proportions massiques variables de manière à avoisiner, une fois photopolymérisée, l'indice de réfraction de la silice. Pour ce faire, la courbe de variation de l'indice de réfraction des polymères obtenus dans les conditions opératoires de photopolymérisation utilisées dans ce chapitre a été établie en fonction de la composition massique en Bis-GMA (figure 5).

Selon cette courbe, des formulations renfermant aux alentours de 25% en masse de Bis-GMA présentent un indice de réfraction voisin de celui de la silice I. Nous avons donc ajouté 50% en masse de silice I dans les formulations choisies et suivi la transmission du rayonnement par ces différents échantillons au cours de leur photopolymérisation dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. La figure 6 montre l'évolution de la transmission relative de la lumière pour les différents échantillons.

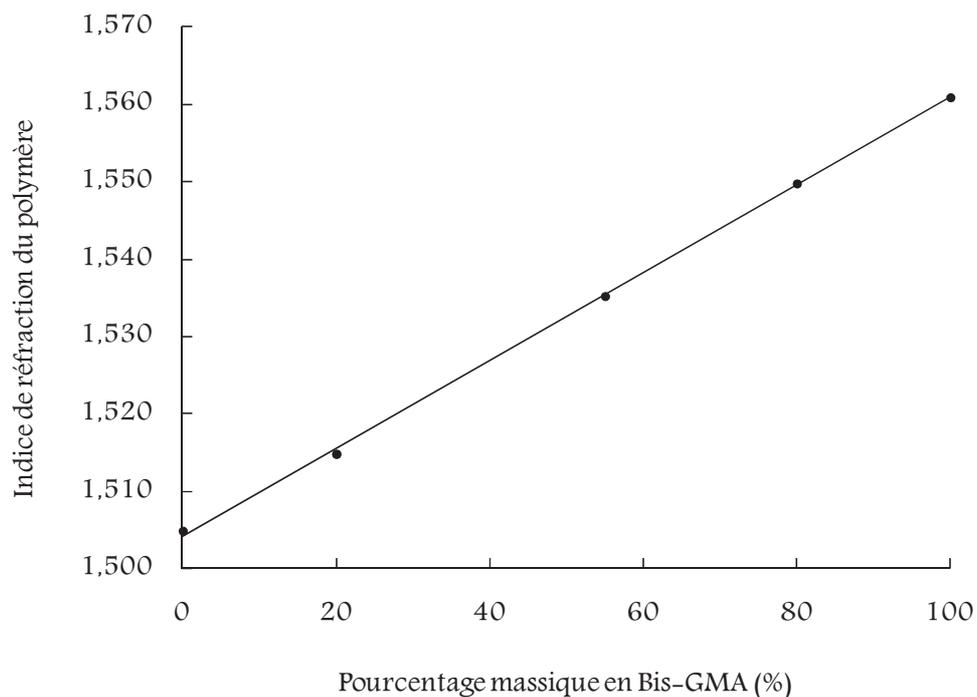


Figure 5 : Indice de réfraction du polymère en fonction de la composition en monomère

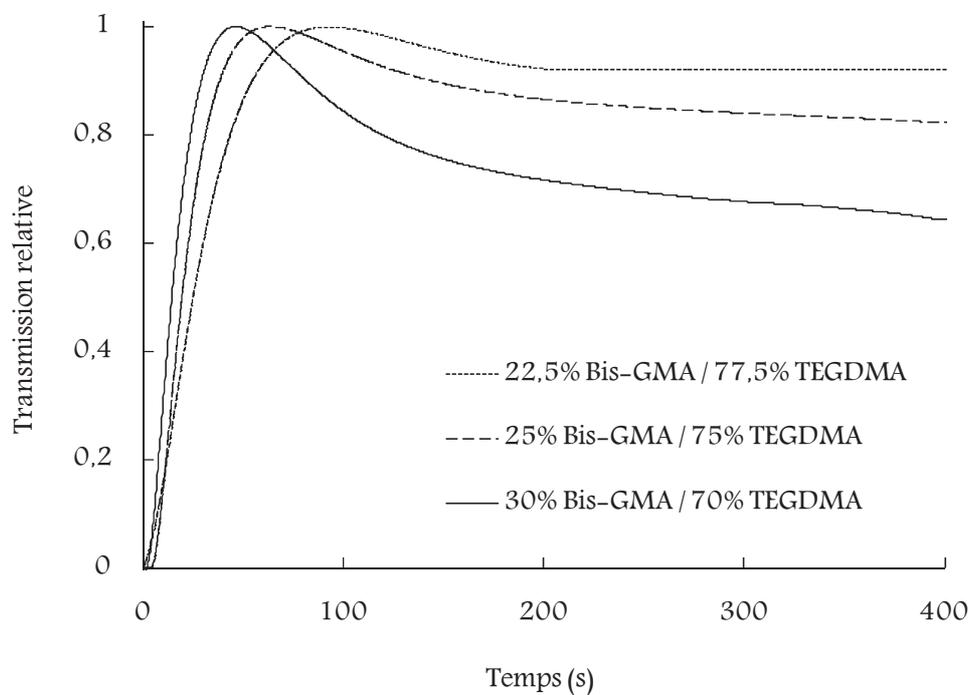


Figure 6 : Evolution de la transmission relative de la lumière dans les mélanges Bis-GMA / TEGDMA / Silice I – T = 20°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Darocur 1173

Initialement, les matrices organiques ont un indice de réfraction compris entre 1,47 et 1,48 selon leur composition, donc inférieur à celui de la charge entraînant de ce fait une diffusion de la lumière. Suite à l'exposition des formulations au rayonnement UV, on observe que la transmission relative des échantillons augmente en début de réaction. Ceci s'explique par la diminution de l'écart entre l'indice de la matrice et celui de la charge. Cette transmission passe par une valeur maximale, signifiant une égalité entre les indices de réfraction de la charge et de la matrice. A ce maximum, le matériau est optiquement homogène (absence de diffusion de la lumière) et la diminution du rayonnement amorçant la réaction est uniquement due à l'absorption de l'échantillon. Compte tenu de la faible variation de la composition massique en Bis-GMA et TEGDMA des échantillons, nous pouvons considérer que ces échantillons sont optiquement identiques. De ce fait, nous avons normalisé le maximum de transmission relative à 1. A ce maximum, la réaction n'étant pas terminée, l'indice de réfraction de la matrice continue d'augmenter avec la conversion et devient supérieur à celui de la charge. L'échantillon redevient optiquement hétérogène et un phénomène de diffusion réapparaît, ceci se traduisant par une diminution de la transmission relative.

Au maximum de transmission, les indices de réfraction de la matrice et de la charge étant égaux, il est alors possible de déterminer précisément cette valeur par réfractométrie. Nous avons donc mesuré les cinétiques de variation d'indice de réfraction de ces formulations, ce qui nous a permis de tracer l'évolution de la transmission relative en fonction de l'indice de réfraction (figure 7).

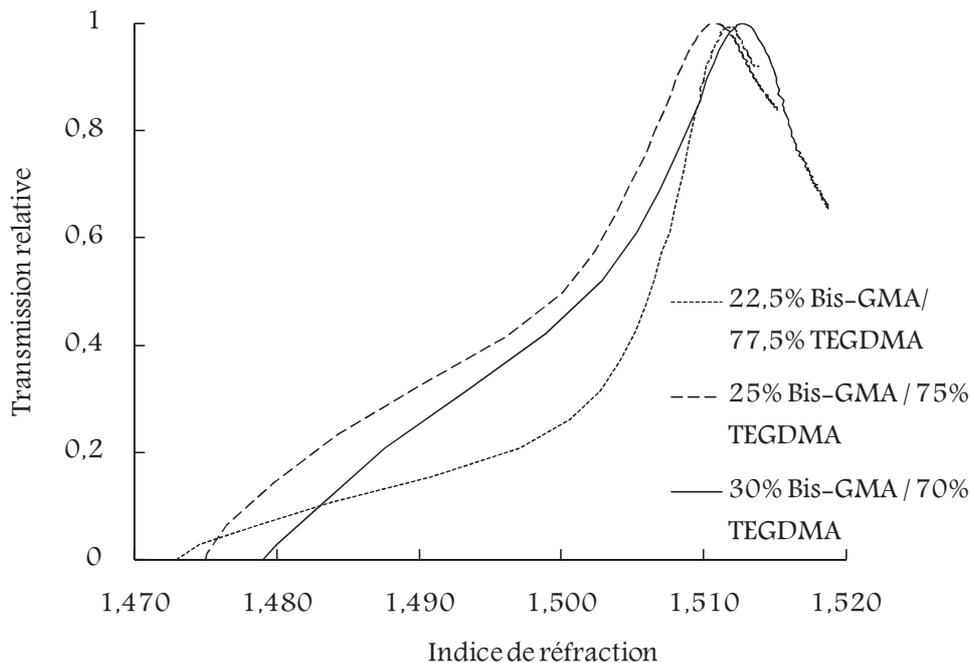


Figure 7 : Evolution de la transmission de la lumière des mélanges Bis-GMA / TEGDMA / Silice I en fonction de leur indice de réfraction – T = 20°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Darocur 1173

Les courbes de variation des transmissions relatives en fonction de l'indice de réfraction présentent un maximum pour une valeur d'indice comprise entre 1,51087 et 1,51280. Selon la figure 5, une formulation à base de 80% de TEGDMA et 20% de Bis-GMA conduit à un matériau présentant un indice de réfraction de cet ordre de grandeur. Nous avons donc à nouveau suivi l'évolution de la transmission de la lumière dans le cas de cette formulation (figure 8).

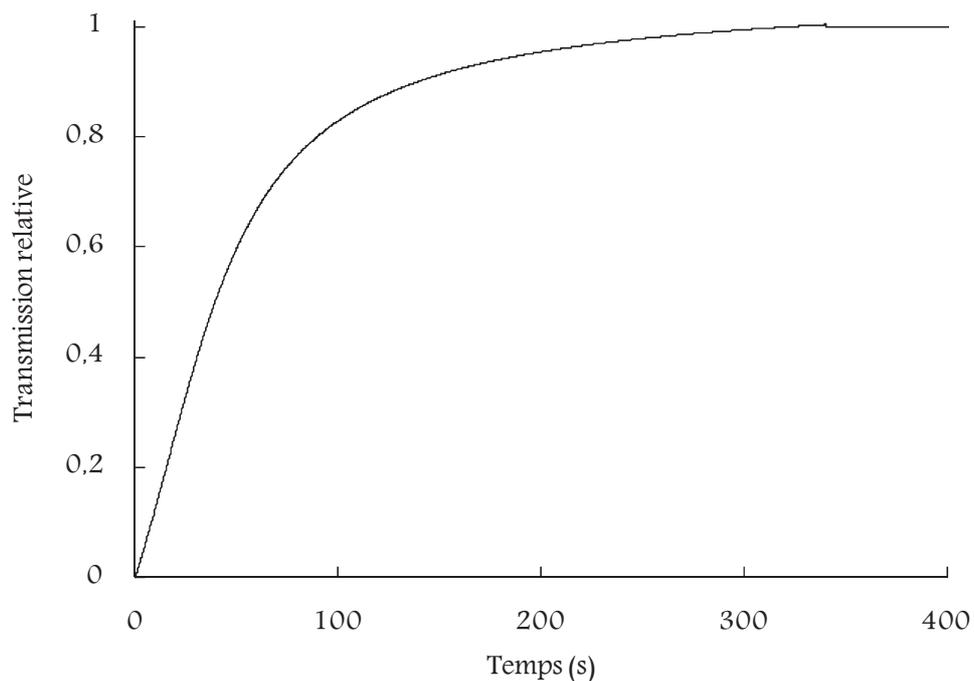


Figure 8 : Evolution de la transmission relative de la lumière dans le mélange 20% Bis-GMA / 80 % TEGDMA renfermant 50% de silice I – T = 20°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Darocur 1173

La figure 8 montre, cette fois, une augmentation continue de la transmission jusqu'à la valeur maximale de 1. Ce matériau présente donc une transparence maximale en fin de polymérisation, comme l'attestent les photos regroupées dans le tableau 8.

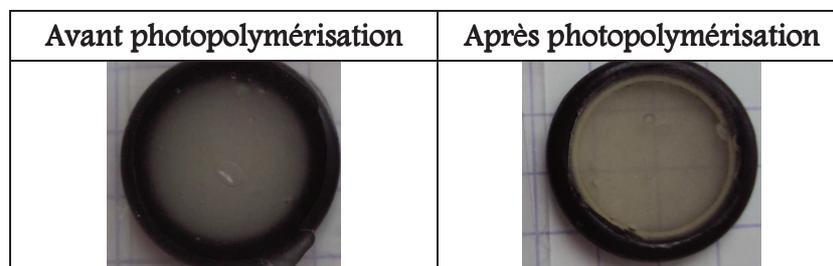


Tableau 8 : Formulation à base de 20% Bis-GMA / 80% TEGDMA + Silice I avant et après photopolymérisation – T = 20°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Darocur 1173

Par ailleurs, nous pouvons donner une valeur précise de l'indice de réfraction de la silice I égale à 1,51232.

II.4.2 Formulations à base de silice II

La même étude a été réalisée avec la silice II dont l'indice de réfraction a été estimé à 1,537. Différentes formulations à base de TEGDMA et Bis-GMA en proportions massiques variables et telles que leur indice de réfraction après photopolymérisation encadre celui de la silice II ont été choisies. Après ajout de 50% en masse de silice II, ces formulations ont été photopolymérisées et la transmission de la lumière de ces différents échantillons a été suivie au cours de l'irradiation (figure 9) dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

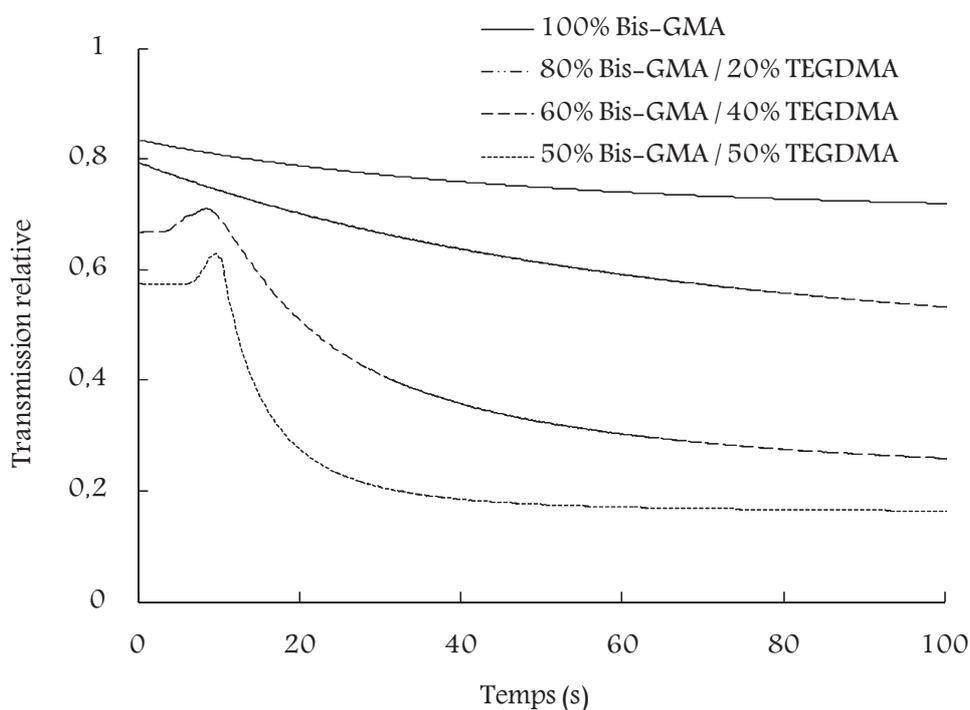


Figure 9 : Evolution de la transmission relative de la lumière dans les mélanges Bis-GMA / TEGDMA / Silice II – T = 20°C – I₀ = 200 mW.cm⁻² à 365 nm – 1% Darocur 1173

Contrairement à ce qui était attendu, tous les matériaux obtenus après photopolymérisation sont opaques et les courbes de transmission relative de la lumière ne présentent pas réellement un maximum. Pourtant, nous avons pu constater visuellement, une amélioration de la transparence durant la polymérisation avant que le matériau ne redevienne opaque, les particules de silice étant visibles dans le polymère final. Nous avons également remarqué que, plus on augmente la proportion massique en Bis-GMA donc plus l'indice de réfraction initial de la matrice organique est élevé et se rapproche de celui de la charge, plus le mélange initial est transparent, ce qui est logique. En revanche, les formulations à base de 60% et 55% de Bis-GMA donnent les matériaux les plus opaques alors que l'indice de réfraction de ces deux matériaux est sensé être le plus proche de celui de la charge. Il semble donc que le phénomène de diffusion soit plus important à l'état polymère qu'à l'état monomère, ce qui laisse penser à un problème d'interface. En effet, alors que la faible viscosité de la formulation liquide favorise une bonne mouillabilité des charges par la matrice, la contraction de volume consécutive à la polymérisation du milieu, et qui est accrue quand la proportion de TEGDMA augmente, peut favoriser la formation de 'vides' entre les charges et la matrice.

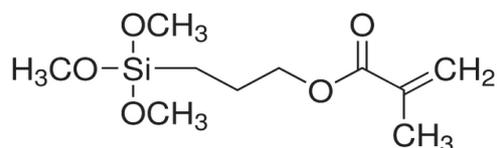
On peut également penser que ce problème d'interface, qui n'a pas été observé de manière prononcée dans le cas de la silice I, est lié à la géométrie des particules de silice. En effet, la silice I est constituée de particules sphériques alors que les particules de silice II n'ont pas de géométrie bien définie.

Afin de vérifier cette hypothèse concernant l'influence de l'interface, nous avons modifié chimiquement la surface des particules de silice II afin d'améliorer la compatibilité entre charges et matrice à l'état polymère. Beaucoup de travaux ^{5,6,7} sur les matériaux composites font état d'une modification par silanisation. Nous avons donc adopté cette solution dans la suite de ce travail.

II.4.3 Amélioration de l'interface silice II-matrice par silanisation

II.4.3.1 Principe

L'agent de silanisation utilisé est le 3-méthacryloyloxypropyl-triméthoxysilane (3-MPS, $n = 1,42$) dont nous rappelons la formule ci-dessous :



Cette molécule est couramment utilisée pour la compatibilisation des charges minérales comportant des fonctions hydroxyle en surface dans des matrices acryliques, en particulier dans les résines composites dentaires. Cette compatibilisation a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques et esthétiques, et permet également de limiter les phénomènes d'agrégation de particules^{6,7}. En effet, elle possède des groupements Si-O-CH₃ qui, en milieu acide et en présence d'eau, s'hydrolysent en groupements silanol Si-OH qui peuvent, à leur tour, condenser avec les Si-OH présents sur la surface de la charge donnant lieu à des liaisons siloxane Si-O-Si. Elle possède par ailleurs une fonction méthacrylique qui permet de lier la charge fonctionnalisée au réseau acrylique qui constitue la matrice.

II.4.3.2 Protocole expérimental

Le protocole couramment utilisé est le suivant⁵. Un volume V de MPS est introduit dans un bécher contenant 100 mL d'eau à pH = 4 (ajusté par ajout de quelques gouttes d'acide acétique concentré). Le bécher est ensuite mis durant 15 min dans un bain à ultrasons avant ajout d'1 g de silice II. Le mélange est agité durant 2h dans le bain à ultrasons puis laissé une journée dans un four à 120°C. La silice fonctionnalisée est ensuite récupérée par filtration sous vide et lavée au chloroforme et à l'eau avant d'être séchée sous

vide à 120°C durant 2h. La quantité de 3-MPS greffé sur la charge (exprimée en pourcentage massique) est déterminée par analyse thermogravimétrique (annexe 2).

De petites variantes opératoires ont été apportées à ce protocole afin de moduler la quantité de MPS greffé (tableau 11).

$V_{\text{MPS}} \text{ (mL)} / \text{g silice II}$	Conditions opératoires	Quantité de MPS greffé (%)
0,2	1 bar, 120°C	0%
1	1 bar, 120°C	16%
1	$1,5 \cdot 10^{-3}$ bar, 80°C	10%
1,6	$1,5 \cdot 10^{-3}$ bar, 80°C	22%

Tableau 11: Résultats de greffage du 3-MPS selon les conditions opératoires choisies

II.4.3.3 Détermination de l'indice de réfraction de la silice II fonctionnalisée

Après introduction de cette charge modifiée à 50% en masse dans les matrices organiques précédemment évoquées dans le paragraphe II.4.2., la photopolymérisation a conduit à des matériaux plus homogènes en termes de dispersion des charges mais complètement opaques comme le montre, par exemple, la photo de la figure 10.



Figure 10 : Matériau composite à base de 55% Bis-GMA / 45% TEGDMA + 50% silice II

modifiée – T = 20°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Darocur 1173

L'opacité finale du matériau indique que, très probablement, la fonctionnalisation de la surface des particules de silice a modifié son indice de réfraction. Nous avons donc déterminé l'indice de réfraction de la silice fonctionnalisée en utilisant des liquides d'indices de réfraction variables. Cet indice a été estimé entre 1,49 et 1,51 pour la silice II greffée à 22% et plutôt aux alentours de 1,51 pour la silice II greffée à 10%. La modification de la surface des particules de silice se traduit donc par une diminution de l'indice de réfraction de l'ordre de 0,02 à 0,03 unités.

II.4.3.4 Effet de la modification de l'interface sur les propriétés optiques des matériaux

Compte tenu du changement d'indice de réfraction de la silice II consécutif à la modification chimique de sa surface, nous avons changé la composition de la matrice organique. Nous avons utilisé cette fois le TEGDMA qui présente un indice final de 1,51 après polymérisation. La composition des formulations chargées étudiées est donc la suivante : 50% matrice (TEGDMA + 1% Darocur 1173) + 50% silice II fonctionnalisée. La réaction de photopolymérisation a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. Les échantillons obtenus sont présentés tableau 6.

On peut remarquer que, cette fois, les matériaux obtenus après photopolymérisation sont transparents. Cette transparence est légèrement plus marquée avec la silice greffée à 22%.

Quantité MPS greffé	10%	22%
Avant photopolymérisation		
Après photopolymérisation		

Tableau 6 : Matériaux composites obtenus à partir de la silice II modifiée – T = 20°C –

$I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Darocur 1173

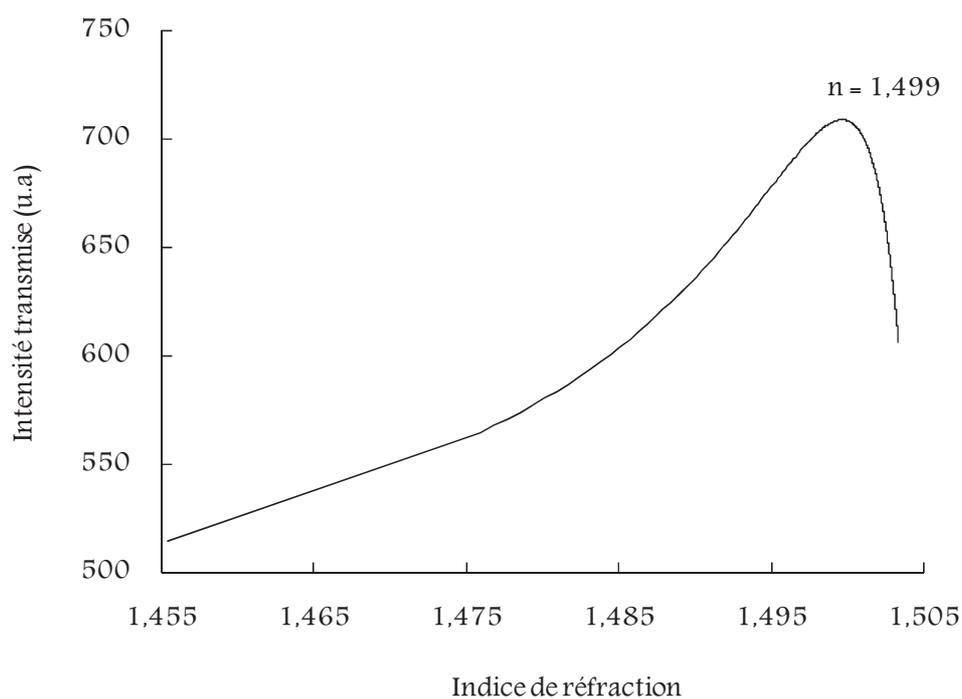


Figure 11 : Evolution de l'intensité du rayonnement transmis par le mélange TEGDMA + Silice II silanisée en fonction de son indice de réfraction – T = 20°C – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm – 1% Darocur 1173

Par suivi temporel de la variation de l'intensité du rayonnement transmis et de l'indice de réfraction du milieu au cours de la photopolymérisation de la formulation TEGDMA + silice II greffée à 10%, nous avons pu tracer la courbe de variation de l'intensité transmise en fonction de l'indice de réfraction (figure 11).

Cette courbe montre une croissance de l'intensité du rayonnement transmis avec l'augmentation de l'indice de réfraction de la matrice consécutive à sa polymérisation, c'est-à-dire une amélioration de la transparence de l'échantillon. Cette intensité passe toutefois par une valeur maximale à $n = 1,499$, valeur pour laquelle le matériau est transparent suite à l'égalisation des valeurs des indices de réfraction de la matrice et de la silice II modifiée par silanisation. La chute de la transmission observée en fin de réaction signifie que la matrice organique choisie n'est pas idéale pour obtenir une transparence optimale. La matrice idéale devrait présenter un indice de réfraction, après photopolymérisation, égal à 1,499.

Conclusion

Cette étude nous a tout d'abord permis de développer une méthode spectroscopique permettant une détermination précise de l'indice de réfraction de particules solides en utilisant le procédé de photopolymérisation. En effet, si l'on dispose d'une matrice organique dont l'indice de réfraction à l'état monomère et polymère encadre celui de la charge estimé de façon approximative, la mesure simultanée de l'évolution temporelle (i) de l'intensité du rayonnement lumineux transmis par cette matrice organique photopolymérisant en présence de ces particules, et (ii) de l'indice de réfraction de cette matrice, permet de déterminer l'indice de réfraction des particules au maximum de la courbe intensité transmise = $f(\text{indice de réfraction})$.

Cette méthode spectroscopique nous a permis, par ailleurs, d'estimer de façon précise la transparence de formulations composites photopolymérisables et de voir l'influence de quelques paramètres sur cette transparence. Ainsi, pour des matériaux composites de même nature et a priori visuellement transparents, il nous a été possible d'affiner l'évaluation de cette transparence en fonction de la taille des particules. Ainsi, plus celle-ci est grande, moins le phénomène de diffusion de la lumière est prononcé et plus le système étudié est transparent. Nous avons également pu montrer que la qualité de l'interface matrice-particules est également primordiale. En effet, la diffusion de la lumière est d'autant plus faible que la géométrie des particules et la mouillabilité des charges par la matrice est régulière. Une modification chimique de la surface des charges permettant la formation de liaisons covalentes entre la charge et la matrice semble être un paramètre intéressant pour améliorer cette interface. Cette modification a toutefois pour effet de modifier l'indice de réfraction de la charge elle-même.

Afin de mieux décrire les différents systèmes étudiés dans ce chapitre, nous allons nous intéresser entre autres, dans le chapitre suivant, à la modélisation de la variation de l'intensité du rayonnement à l'intérieur du matériau, variation consécutive au changement des propriétés optiques du milieu au cours de la réaction de photopolymérisation.

Références bibliographiques

- ¹ H. Suzuki, M. Taira, K. Wakasa, M. Yamaki. *Refractive-index-adjustable Fillers for Visible-light-cured Dental Resin Composites: Preparation of TiO₂-SiO₂ Glass Powder by the Sol-gel Process*, Dent. Res. J., **70**, 883-888, 1991.
- ² T. Lanuzel. *Synthèse, caractérisation et copolymérisation de monomères métalorganiques à base de lanthane*. Thèse Paris UPMC, p. 18, 1990.
- ³ R.M. Waxler, C.E. Weir, *Effect of Hydrostatic Pressure on the Refractive Indices of Some Solids*, Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, **69A**, 4, 1965
- ⁴ S. C. Jones, Y. M. Gupta, *Refractive index and elastic properties of z-cut quartz shocked to 60 kbar*, J. Appl. Phys., **88 (1015)**, 5671-5677, 2000.
- ⁵ S. Bayou, M. Mouzali, F. Aloui, L. Lecamp, P. Lebaudy, *Simulation of conversion profiles inside a thick dental material photopolymerized in the presence of nanofillers*, Polymer, **45**, 863-870, 2013.
- ⁶ J.L. Ferracane, *Resin composite-state of the art*, Dent. Mater., **27**, 29-38, 2011.
- ⁷ J. Vreven, A. Raskin, J. Sabbagh, G. Vermeersch, G. Leloup. *Résines Composites. EMC (Elsevier SAS Paris)*, Odontologie, 23-065-E-10, 2005.

Chapitre 5

Modélisation de l'intensité du rayonnement et
des profils de conversion dans les systèmes
chargés à propriétés optiques variables

Introduction

Les objectifs de cette thèse, à savoir exploiter les modifications d'indice de réfraction de la matrice durant la photopolymérisation dans le but d'obtenir des matériaux avec des propriétés optiques spécifiques, peuvent être atteints. Cependant, les résultats obtenus à ce jour sont loin d'être satisfaisants pour plusieurs raisons :

- la nature (composition, pureté, forme cristalline ...) et la géométrie de la charge peuvent être hétérogènes et ne sont pas contrôlées
- l'interface entre la matrice et la charge n'est pas idéale (présence d'air, décollement ...)
- un gradient de conversion dans l'épaisseur du matériau peut exister.

Parmi ces trois causes altérant les propriétés optiques des matériaux finaux désirés, seul le paramètre gradient de conversion a fait ici l'objet d'une étude approfondie.

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la conversion est fonction de la température du milieu, de l'intensité du rayonnement et du temps d'exposition à ce rayonnement. La variation de l'intensité du rayonnement à l'intérieur du matériau est, quant à elle, étroitement liée aux propriétés optiques de l'échantillon et à l'évolution de ces propriétés optiques au cours de la photopolymérisation. Expérimentalement, seules les valeurs des conversions sur les faces extérieures de l'échantillon sont accessibles. C'est donc tout naturellement que nous nous sommes tournés vers une modélisation numérique pour avoir accès aux profils de conversion dans l'épaisseur du matériau.

L'étude de la variation de l'intensité du rayonnement à l'intérieur d'un matériau au cours de sa photopolymérisation a déjà fait l'objet de plusieurs sujets de recherche dans notre laboratoire et a permis de modéliser les profils de conversion de différents systèmes

homogènes et hétérogènes. Dans le cas des systèmes homogènes pour lesquels le phénomène d'absorption du rayonnement par le milieu est l'un des principaux paramètres gouvernant les cinétiques de photopolymérisation, deux cas ont été envisagés : (i) une absorption constante dans le temps ¹; (ii) une absorption évoluant dans le temps suite à un phénomène de photoéclaircissement ². Dans le cas des systèmes hétérogènes, en plus de l'absorption classique du rayonnement par le milieu, le phénomène de diffusion de la lumière a été pris en compte ³⁻⁶. Cependant jusqu'à présent, les propriétés optiques de ces matériaux ont toujours été considérées comme invariantes dans le temps. C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse, nous allons, cette fois, nous intéresser à un système hétérogène dont les propriétés optiques varient au cours du temps.

Ce chapitre va donc se découper de la façon suivante. Dans un premier temps, nous allons présenter et justifier le choix du modèle utilisé pour la résolution du problème. Dans un deuxième temps, nous allons décrire et valider le modèle choisi. Pour ce faire, afin d'intégrer dans le code de calcul les paramètres nécessaires à la modélisation du procédé, nous allons (i) mettre en équation les cinétiques de conversion en fonction de la température et de l'intensité du rayonnement, et (ii) déterminer les propriétés optiques du milieu en fonction de l'avancement de la réaction. Nous décrirons ensuite la géométrie du système modélisé ainsi que les différentes hypothèses posées (conditions initiales et aux limites). La validation du modèle utilisant ces données sera ensuite réalisée par confrontation avec les résultats accessibles expérimentalement. Dans un troisième temps, nous appliquerons ce modèle aux différents systèmes chargés étudiés dans le chapitre précédent. Enfin, dans un dernier temps, nous utiliserons ce modèle sur des systèmes épais.

I Choix du modèle

D'une façon générale, l'évolution d'un rayonnement à l'intérieur d'un matériau diffusant est décrite par l'équation des transferts radiatifs (ETR). Bien que cette équation ne soit qu'un bilan d'énergie sur un volume élémentaire, sa résolution est difficile et généralement simplifiée par l'utilisation de modèles tels que les modèles à N-flux. Dans ces modèles, le flux d'énergie est décomposé en N contributions correspondant à N angles solides de diffusion. La littérature mentionne des modèles à 1, 2, 4, 6-flux et plus. Cependant, les plus souvent cités sont ceux à 2 et 4 flux ⁷⁻¹¹.

I.1 Modèle à 2 flux

Le modèle à 2 flux est le plus simple des modèles décrivant la diffusion de la lumière par un milieu diffusant. Introduit par Schuster ⁹ en 1905 puis développé par Kubelka et Munk ^{7,10,11} en 1931, ce modèle considère un matériau comme un ensemble infini de couches fines caractérisées optiquement par deux paramètres : le coefficient d'absorption K et le coefficient de diffusion S.

Le flux radiatif au sein de chaque couche est divisé en deux flux : un flux dirigé dans le sens de l'irradiation incidente noté I^+ et un flux dirigé dans le sens inverse de l'irradiation incidente et noté I^- . Le bilan radiatif dans le matériau permet d'établir les deux équations de transfert du rayonnement suivantes :

$$\frac{\partial I^+}{\partial x} = (K + S)I^+ - SI^-$$

$$\frac{\partial I^-}{\partial x} = -(K + S)I^- + SI^+$$

Le modèle à 2 flux est simple et facile à mettre en œuvre. Il permet d'obtenir des renseignements sur les coefficients d'absorption et de diffusion des matériaux à partir de mesures spectrales diffuses. Il repose toutefois sur des hypothèses assez restrictives :

- le rayonnement incident doit être diffus ;
- le rayonnement à l'intérieur du matériau doit également être diffus ;
- la diffusion au sein du matériau est supposée angulairement isotrope ;
- il n'y a pas de réflectivité aux interfaces air-matériau.

I.2 Modèle à 4 flux

Ce modèle a été développé dans les années 80 par Maheu *et al*⁸. Dans cette approche, le flux incident est considéré comme la somme de deux composantes : une composante collimatée et une composante diffuse. Comme précédemment, ce modèle considère le matériau comme un ensemble infini de couches fines. Dans une couche, on distingue 4 flux lumineux (figure 1) :

- deux flux dirigés dans le sens de l'irradiation incidente : un flux lumineux collimaté noté I^+ et un flux lumineux diffus noté L^+ ;
- deux flux dirigés dans le sens inverse de l'irradiation incidente : un flux lumineux collimaté noté I^- et un flux lumineux diffus noté L^- .

En plus des coefficients K et S introduits dans le modèle à 2 flux, deux paramètres supplémentaires ont été introduits pour tenir compte à la fois du chemin optique réel dans le matériau et du caractère isotrope ou non du rayonnement diffusé :

- un paramètre noté ϵ qui traduit l'augmentation du chemin optique par la diffusion ($\epsilon = 1$ pour un rayonnement collimaté et $\epsilon = 2$ pour un rayonnement diffus) ;
- un paramètre ζ qui traduit le caractère isotrope ou non de la diffusion du flux.

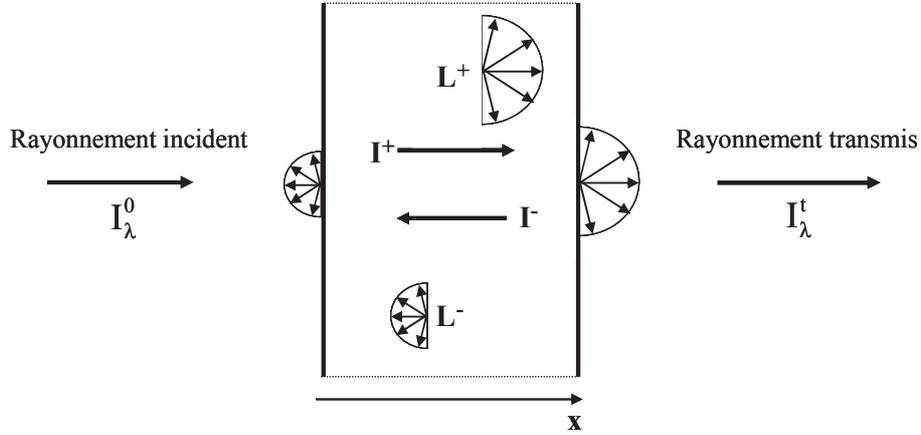


Figure 1 : Schéma descriptif décrivant le modèle à quatre flux

Le bilan radiatif dans le matériau permet d'établir les quatre équations différentielles suivantes :

$$\frac{\partial I^+}{\partial x} = (K + S)I^+$$

$$\frac{\partial I^-}{\partial x} = -(K + S)I^-$$

$$\frac{\partial L^+}{\partial x} = \epsilon KI^+ + \epsilon(1 - \zeta)SL^+ - \epsilon(1 - \zeta)SL^- - \zeta SI^+ - S(1 - \zeta)I^-$$

$$\frac{\partial L^-}{\partial x} = -\epsilon KL^+ - \epsilon(1 - \zeta)SL^- + \epsilon(1 - \zeta)SL^+ + \zeta SI^- + S(1 - \zeta)I^+$$

où x est l'épaisseur de l'échantillon ;

S est le coefficient de diffusion ;

K est le coefficient d'absorption ;

ϵK est le coefficient d'absorption du flux diffus sur le chemin optique réel ;

ζS et $(1-\zeta)S$ sont les coefficients de diffusion, respectivement, vers le sens direct et opposé du flux collimaté ;

$\varepsilon\zeta S$ et $\varepsilon(1-\zeta)S$ sont les coefficients de diffusion, respectivement, vers le sens direct et opposé du flux diffus.

I.3 Justification du modèle retenu

Lors des expériences de photopolymérisation réalisées dans ce travail, nous avons utilisé des sources d'irradiation (LED) émettant des rayonnements collimatés. De plus, dans certaines conditions, les matériaux synthésés sont optiquement homogènes. Pour ces deux raisons, le modèle à 2 flux, bien que plus simple d'utilisation, n'a pas été retenu. Nous nous sommes donc tournés vers le modèle à 4 flux et une approche numérique a été utilisée pour résoudre les 4 équations différentielles de ce modèle.

II Description et validation du modèle

II.1 Détermination des paramètres nécessaires à la modélisation

Les paramètres nécessaires à la modélisation sont :

- le coefficient d'absorption K : il est mesuré par spectroscopie sur des échantillons d'épaisseur variable de façon à s'affranchir des réflexions spéculaires ;

- le coefficient de diffusion S : il est calculé à partir des conditions aux limites, c'est-à-dire par des mesures spectroscopiques⁴ de la réflexion diffuse et de la transmission totale à l'aide d'une sphère d'intégration (annexe 2) ;

- la transmission (diffuse ou spéculaire) τ : elle est mesurée par spectroscopie et est égale à 95% ;
- la réflexion (diffuse ou spéculaire) $\rho = 100 - \tau = 5\%$;
- les cinétiques de conversion : elles sont mesurées par spectrométrie RTIR à différentes températures et intensités de rayonnement incident (annexe 3) puis modélisées.

II.2 Hypothèses simplificatrices

Nous avons effectué les hypothèses simplificatrices suivantes :

- l'absorption vraie du matériau (K) est considérée constante et égale à 140 m^{-1} ;
- le paramètre ε est pris égal à 1, ce qui signifie que le rayonnement est collimaté ;
- le paramètre ζ est pris égal à 1, c'est-à-dire qu'on considère une diffusion isotrope dans les demi-espaces avant et arrière ;
- l'exothermie de la réaction n'est pas prise en compte pour les matériaux d'épaisseur inférieure à 2 mm.

Les conditions radiatives aux limites sont les suivantes :

- sur la surface irradiée ($x = 0$) : $I^+(0) = \tau I_0 + \rho I^-(0)$ et $L^+(0) = \rho L^-(0)$
- sur la face non irradiée ($x = \ell$) : $I^-(\ell) = \rho I^+(\ell)$ et $L^-(\ell) = 2\rho L^+(\ell) + \frac{\rho I^+(\ell)}{\pi}$

où ℓ représente l'épaisseur de l'échantillon simulé ;

I_0 est l'intensité du rayonnement incident.

Les conditions aux limites pour les échanges thermiques sont les conditions de Fourier avec un coefficient d'échange $h = 2 \text{ W} \cdot \text{°C}^{-1}$.

II.3 Validation du modèle sur couche mince dans le cas du système monomère + polymère à base de TEGDMA

Le tableau 1 regroupe les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion des échantillons de TEGDMA + polyTEGDMA avant et après photopolymérisation pour différentes tailles de particules. On peut remarquer que, avant photopolymérisation, plus la taille des particules est faible, plus le coefficient de diffusion est élevé. Après photopolymérisation, comme cela a été dit dans le chapitre précédent, l'hétérogénéité géométrique des particules génère des défauts à l'interface charge / matrice qui se traduit par une diffusion faible mais non nulle pour les particules de petite taille.

Taille des particules de polyTEGDMA	Avant photopolymérisation	Après photopolymérisation
	Coefficient de diffusion $S \text{ (m}^{-1}\text{)}$	
63-125 μm	3000	250
125-250 μm	2000	50
250-500 μm	650	0

Tableau 1 : Coefficients de diffusion du système TEGDMA + polyTEGDMA avant et après photopolymérisation

Nous avons choisi de modéliser un système de 1,5 mm d'épaisseur irradié de façon normale par un rayonnement d'intensité incidente égale à $200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Afin de valider le modèle, nous avons comparé la valeur calculée du rayonnement collimaté émergent de la

face non irradiée de l'échantillon, c'est-à-dire le flux I^+ , à la valeur expérimentale obtenue et présentée sur la figure 2 du chapitre 4. En effet, la configuration expérimentale de la mesure est telle que le rayonnement diffusé est négligeable (capteur à 1 m de l'échantillon). De ce fait, le rayonnement diffus calculé (L^+) n'est pas pris en compte.

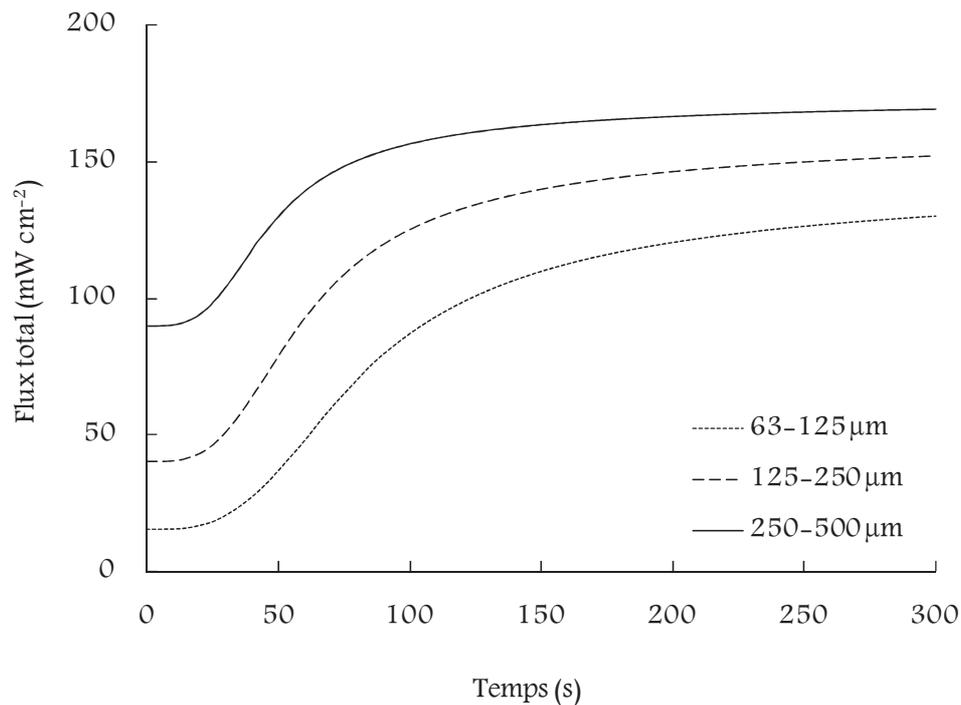


Figure 5 : Evolution temporelle du rayonnement collimaté émergent de la face non irradiée d'un échantillon de TEGDMA + polyTEGDMA – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$

La figure 5 représente la modélisation de l'intensité du rayonnement transmis par le système TEGDMA + polyTEGDMA au cours de sa photopolymérisation. On peut remarquer une bonne adéquation entre les courbes simulées et expérimentales (figure 2 chapitre 4). Le modèle se trouve ainsi validé.

III Application du modèle aux systèmes étudiés

III.1 Cas du système TEGDMA + polyTEGDMA

La modélisation nous permet de déterminer l'évolution de paramètres non accessibles expérimentalement, comme par exemple, le flux lumineux dans l'échantillon. La figure 6 présente, dans le cas du système précédemment défini et pour une taille des particules de polyTEGDMA comprise entre 250 et 500 μm , l'évolution des 4 flux dans l'épaisseur de l'échantillon durant sa photopolymérisation. C'est la somme de ces 4 flux qui gouverne la cinétique de photopolymérisation.

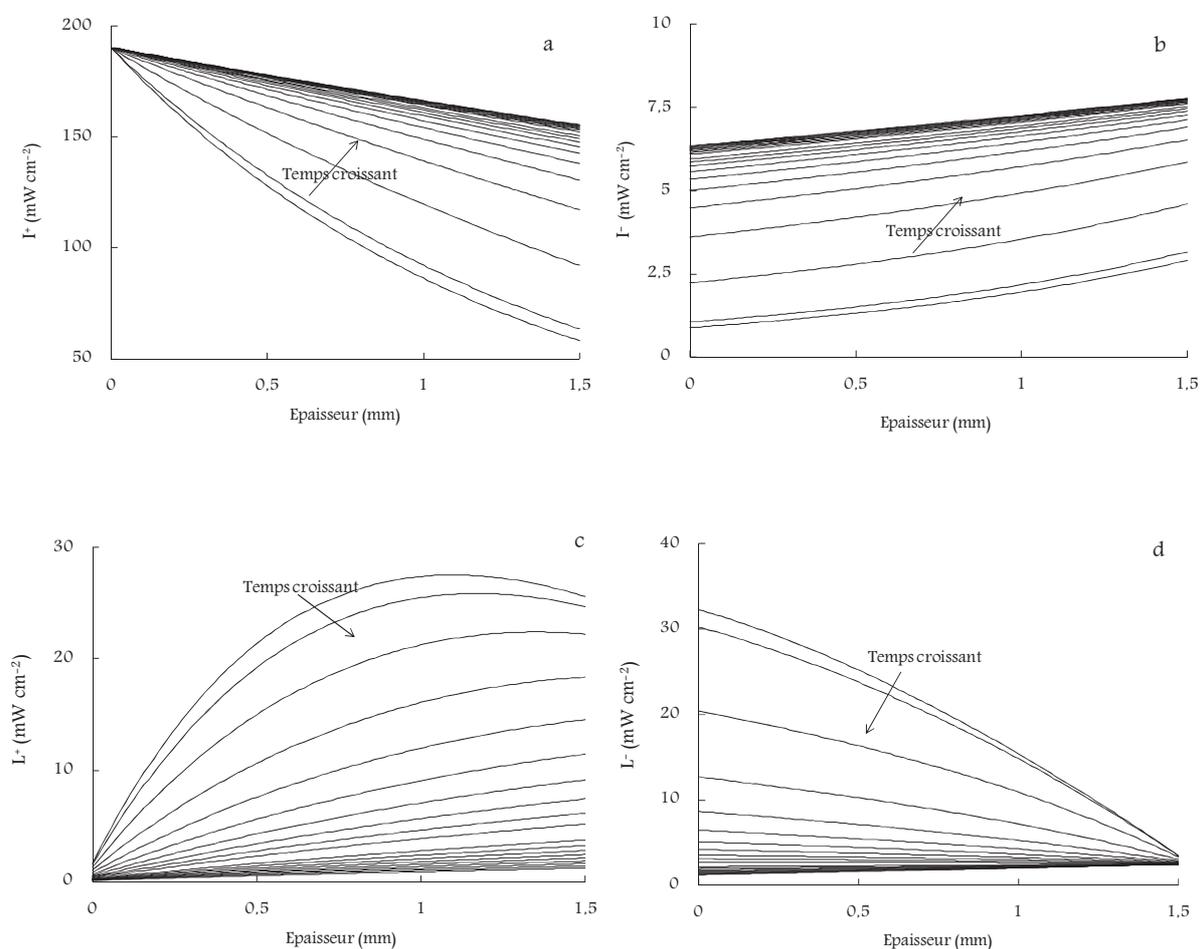


Figure 6 : Evolution des 4 flux dans l'épaisseur d'un échantillon de TEGDMA + 50% poly-TEGDMA (250–500 μm) au cours de sa photopolymérisation (pas de temps de 10 s. entre chaque courbe)

Plusieurs observations sur l'allure des courbes des différents flux peuvent être faites :

- le flux collimaté I^+ (Figure 6a) diminue dans l'épaisseur du matériau en raison de l'absorption et de la diffusion du rayonnement, et augmente au cours du temps suite à la diminution du phénomène de diffusion ;

- le flux collimaté inverse I^- (Figure 6b), provenant majoritairement de la réflexion de I^+ à l'interface matériau-air de la face non irradiée, augmente progressivement dans l'épaisseur et dans le temps,

- le rayonnement diffusé L^+ (Figure 6c) est le résultat direct de la diffusion de la lumière qui dépend principalement de la variation d'indice de réfraction entre le monomère et le polymère. Logiquement, ce rayonnement diminue au cours du temps. On peut également noter que ce flux passe par un maximum en début de réaction, maximum qui se décale vers le fond de l'échantillon durant la réaction. Ce maximum peut s'expliquer par deux phénomènes antagonistes, à savoir d'une part, l'augmentation de la diffusion du rayonnement générée par une quantité croissante d'espèces diffusantes rencontrées au fur et à mesure de la pénétration du rayonnement dans le matériau et, d'autre part, la diminution de l'intensité du rayonnement UV générant cette diffusion suite à son absorption par le milieu,

- le flux rétro-diffusé L^- (Figure 6d) diminue dans le temps et dans l'épaisseur de l'échantillon suite à la diminution du phénomène de diffusion et à l'absorption du milieu.

La modélisation de l'évolution du rayonnement UV total (somme des quatre flux I^+ , I^- , L^+ et L^- précédemment présentés) au cours du temps et dans l'épaisseur du matériau est présentée figure 3. Il est remarquable de noter que, sur la face irradiée, la valeur du flux total est supérieure à celle du rayonnement incident. Ceci s'explique parfaitement par le fait que le rayonnement rétrodiffusé ($I^- + L^-$) vient s'ajouter au rayonnement incident ($I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$).

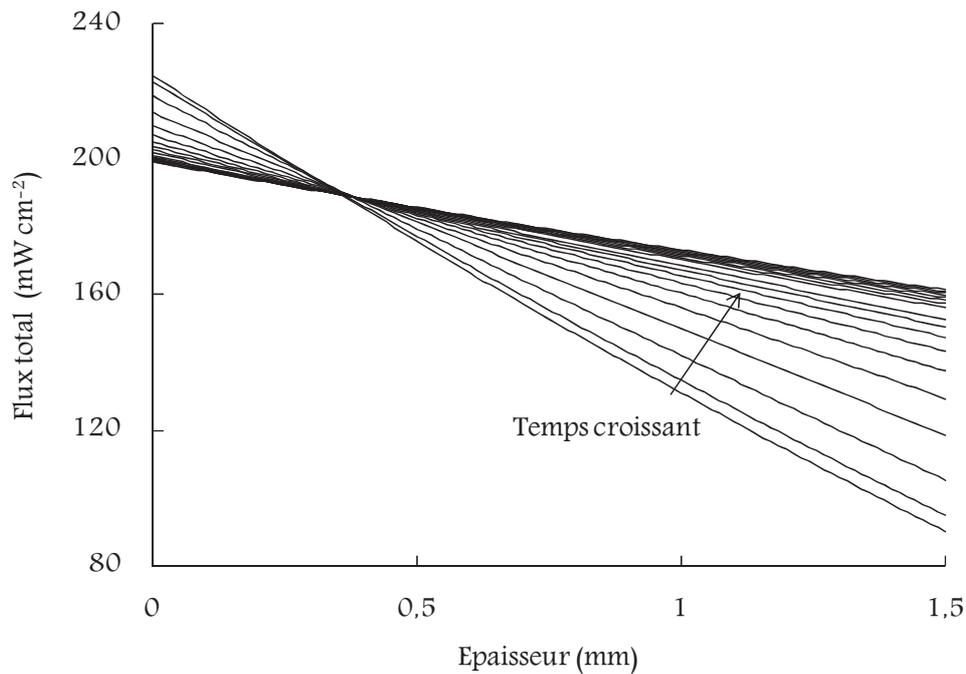


Figure 7 : Evolution spatio-temporelle de l'intensité du rayonnement UV à travers un échantillon de TEGDMA + polyTEGDMA (250-500 μm) de 1,5 mm d'épaisseur (pas de temps de 10 s. entre chaque courbe) – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$

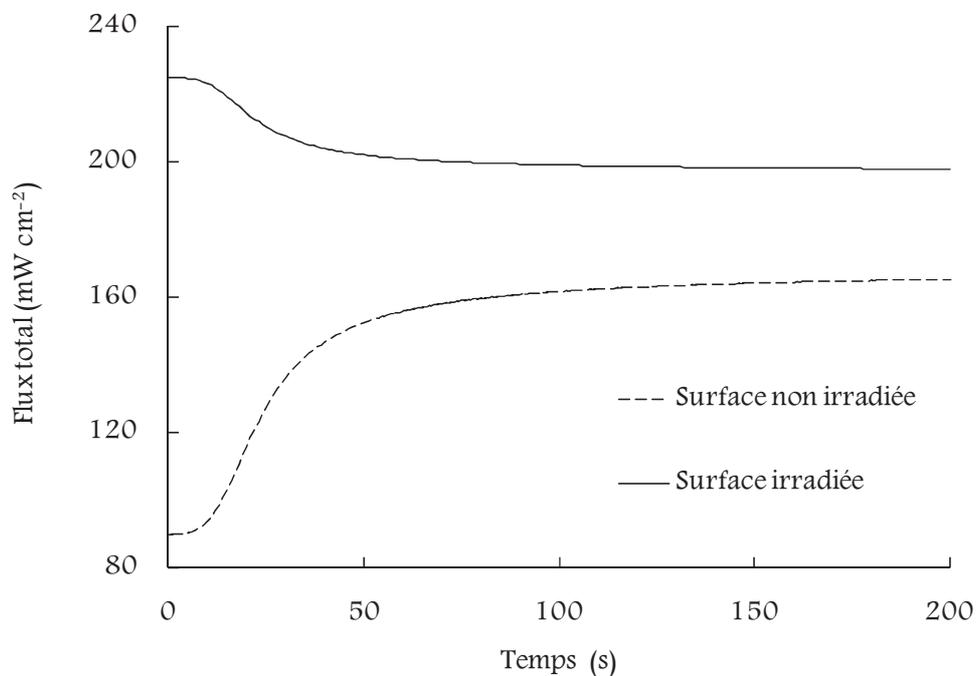


Figure 8 : Evolution temporelle du rayonnement total sur les deux faces d'un échantillon de TEGDMA + polyTEGDMA (250-500 μm) de 1,5 mm d'épaisseur – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$

L'évolution temporelle du rayonnement total sur les deux faces de l'échantillon est représentée sur la figure 8 tandis que la figure 9 présente l'évolution temporelle du coefficient de diffusion sur la face non irradiée de l'échantillon pour différentes tailles de particules. Comme cela a déjà été évoqué à plusieurs reprises, on constate que la diffusion augmente lorsque la taille des particules diminue. De façon logique, l'écart important entre les valeurs des coefficients de diffusion en début de réaction se traduit par un écart significatif sur les cinétiques de conversion (figure 10), écart qui s'atténue en fin de réaction, les coefficients de diffusion devenant alors très proches.

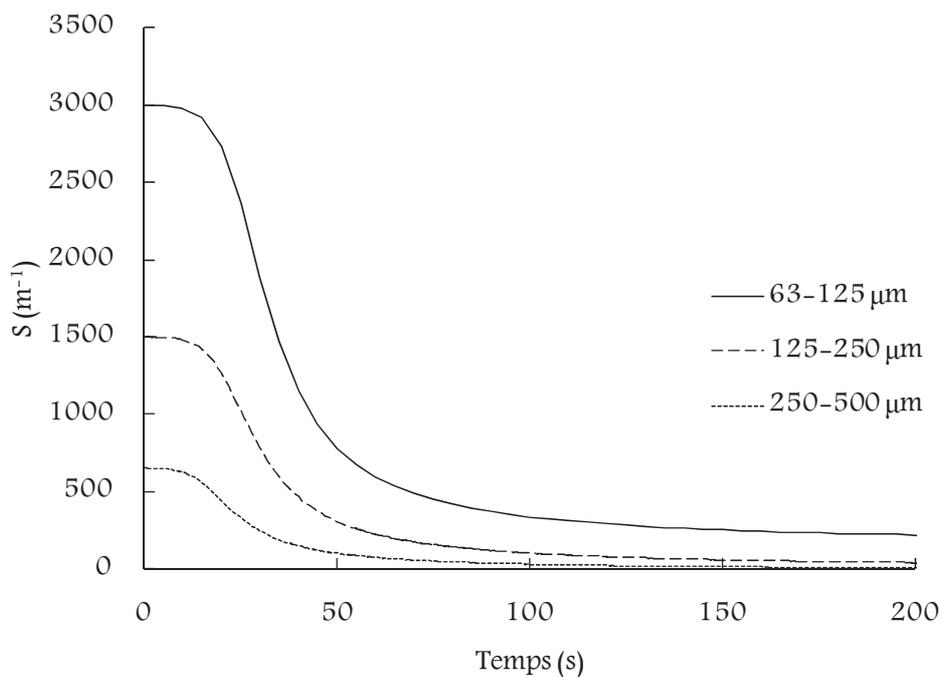


Figure 9 : Evolution temporelle du coefficient de diffusion sur la face non irradiée d'un échantillon TEGDMA + polyTEGDMA de 1,5 mm d'épaisseur en fonction de la taille des particules – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$

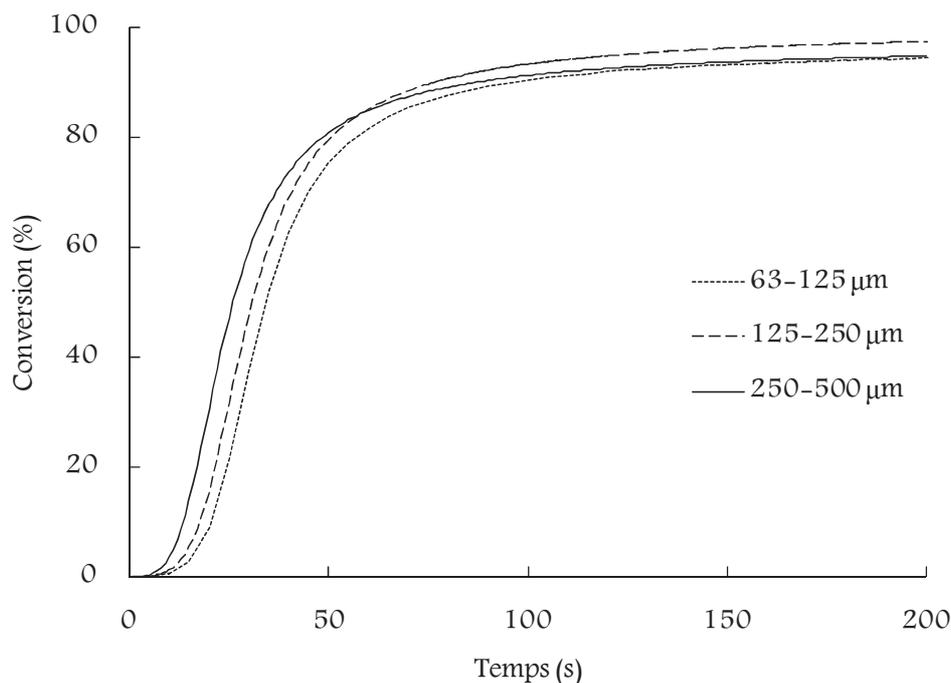


Figure 10 : Evolution temporelle de la conversion sur la face non irradiée d'un échantillon TEGDMA + polyTEGDMA de 1,5 mm d'épaisseur en fonction de la taille des particules –

$$I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$$

III.2 Cas du système Bis-GMA / TEGDMA + silice I

Le tableau 2 regroupe les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion des échantillons de Bis-GMA / TEGDMA + silice I avant et après photopolymérisation pour différentes tailles de particules.

La figure 11 représente, par ailleurs, la modélisation de l'intensité du rayonnement transmis par le système Bis-GMA / TEGDMA de composition variable et renfermant 50% de silice I au cours de sa photopolymérisation. On peut remarquer une bonne adéquation entre les courbes simulées et expérimentales (figure 6 chapitre 4).

Composition Bis-GMA / TEGDMA (% massique)	Avant photopolymérisation	Après photopolymérisation
	Coefficient de diffusion S (m^{-1})	
30 / 70	2000	200
25 / 75	1990	100
20 / 80	1980	50

Tableau 2 : Coefficients de diffusion du système Bis-GMA / TEGDMA + silice I avant et après photopolymérisation

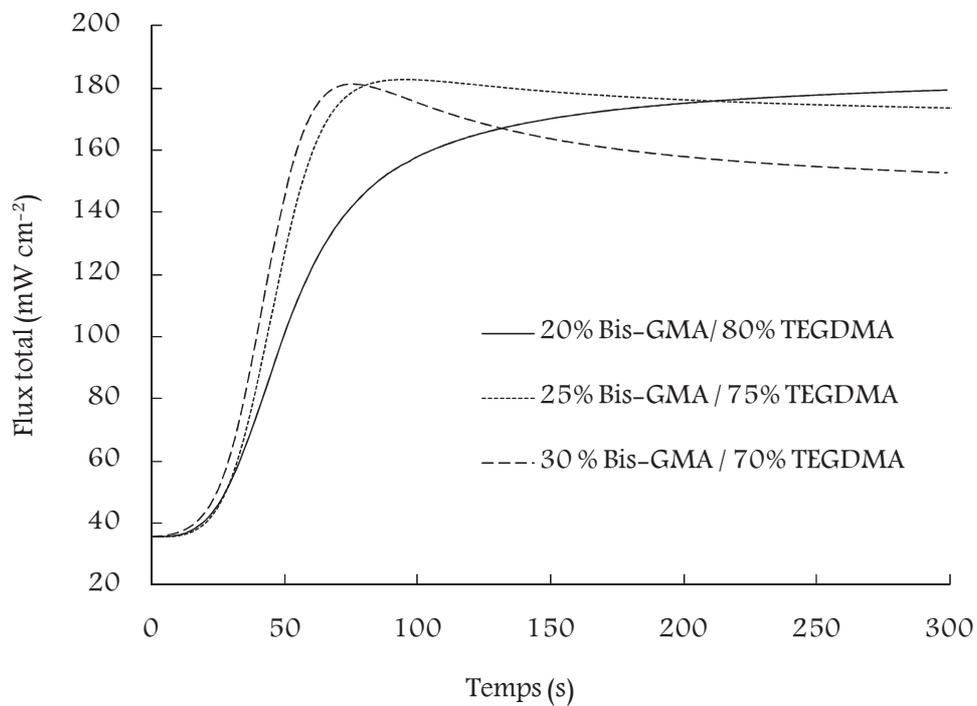


Figure 11 : Evolution temporelle du rayonnement collimaté émergent de la face non irradiée d'un échantillon de composition variable en Bis-GMA / TEGDMA + 50% silice I –

$$I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$$

La figure 12 présente les courbes d'évolution temporelle du coefficient de diffusion sur la face non irradiée des échantillons. Ces courbes corroborent parfaitement les

interprétations données dans le chapitre 4 pour décrire l'évolution expérimentale du rayonnement transmis. En effet, la valeur de l'indice de réfraction de la matrice organique durant la réaction de polymérisation se rapproche de celle de la charge (diminution du coefficient de diffusion), l'égale (coefficient de diffusion quasi-nul) et, selon la composition de cette dernière, peut même la dépasser (remontée du coefficient de diffusion).

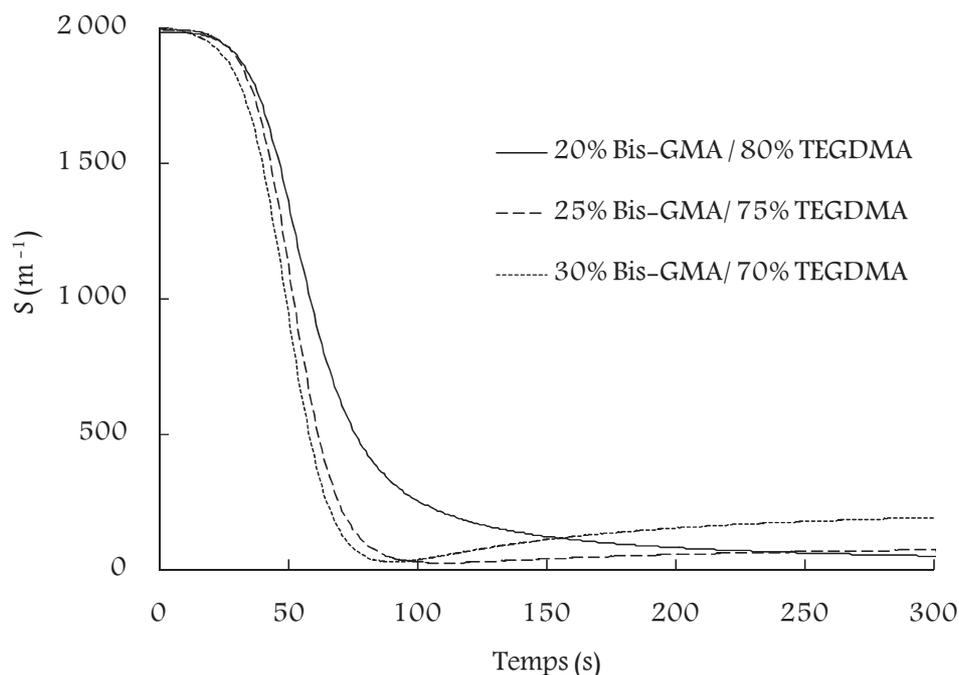


Figure 12 : Evolution temporelle du coefficient de diffusion sur la face non irradiée d'un échantillon de composition variable en Bis-GMA / TEGDMA + 50% silice I –

$$I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$$

III.3 Cas du système Bis-GMA / TEGDMA + pyrex

Le tableau 3 regroupe les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion des échantillons de Bis-GMA / TEGDMA (21/79 en masse) + pyrex avant et après photopolymérisation pour différentes tailles de particules.

Taille des particules de pyrex	Avant photopolymérisation	Après photopolymérisation
	Coefficient de diffusion S (m^{-1})	
< 63 μm	700	1350
63-125 μm	525	1200
125-250 μm	0	1260

Tableau 3 : Coefficients de diffusion du système Bis-GMA / TEGDMA + pyrex avant et après photopolymérisation

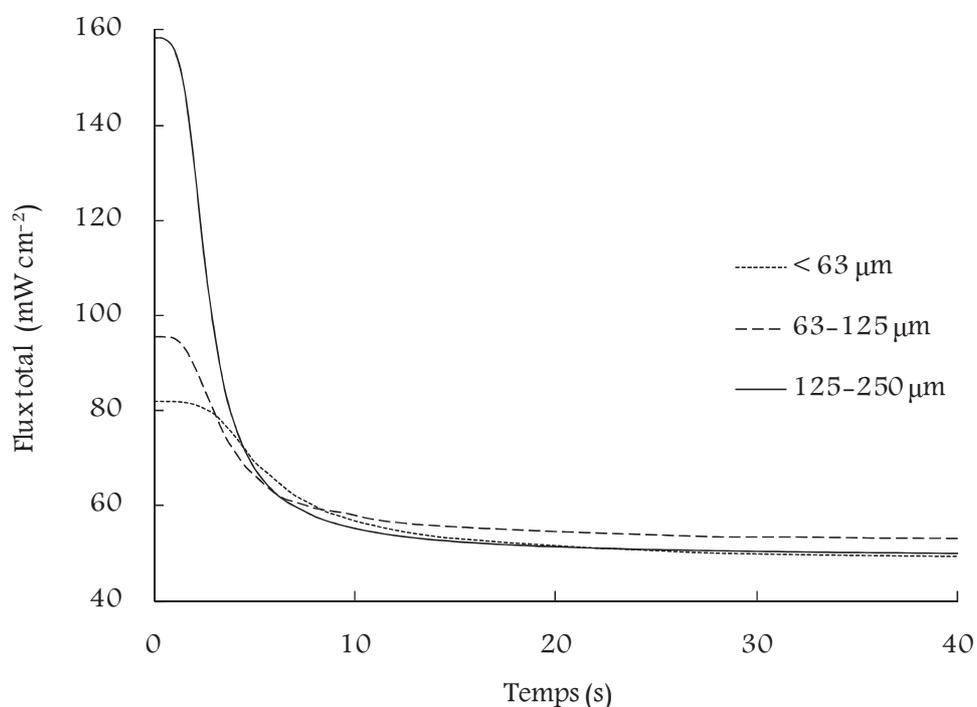


Figure 13 : Evolution temporelle du rayonnement collimaté émergent de la face non irradiée d'un échantillon de Bis-GMA / TEGDMA (21/79 en masse) + 50% pyrex en fonction de la taille des particules – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$

La figure 13 présente l'évolution temporelle du flux total sur la face non irradiée en fonction de la taille des particules de pyrex. Nous pouvons à nouveau constater que les

courbes obtenues sont en parfait accord avec les courbes expérimentales présentées figure 3 du chapitre 4.

III.4 Cas du système Bis-GMA / TEGDMA + silice III

De la même façon que pour les systèmes précédents, nous avons effectué la modélisation du système avec la silice III. Nous obtenons également des résultats concordants avec l'expérience (figure 4 chapitre 4).

III.5 Comparaison des profils de conversion en fonction du système

Jusqu'à présent, nous nous sommes contentés de vérifier qu'il y a bonne concordance entre les résultats simulés et expérimentaux. Comme nous l'avons dit précédemment, l'intérêt de cet outil de modélisation est de pouvoir avoir accès à des paramètres non mesurables expérimentalement de manière triviale. Les profils de conversion font partie de ces paramètres non accessibles.

Nous allons donc ici comparer l'évolution spatio-temporelle des profils de conversion simulés sur deux types de formulation :

- une formulation optiquement homogène et devenant diffusante (cas par exemple des formulations à base de pyrex) (figure 15) ;
- une formulation diffusante et devenant optiquement homogène (cas par exemple des formulations à base de silice I) (figure 16).

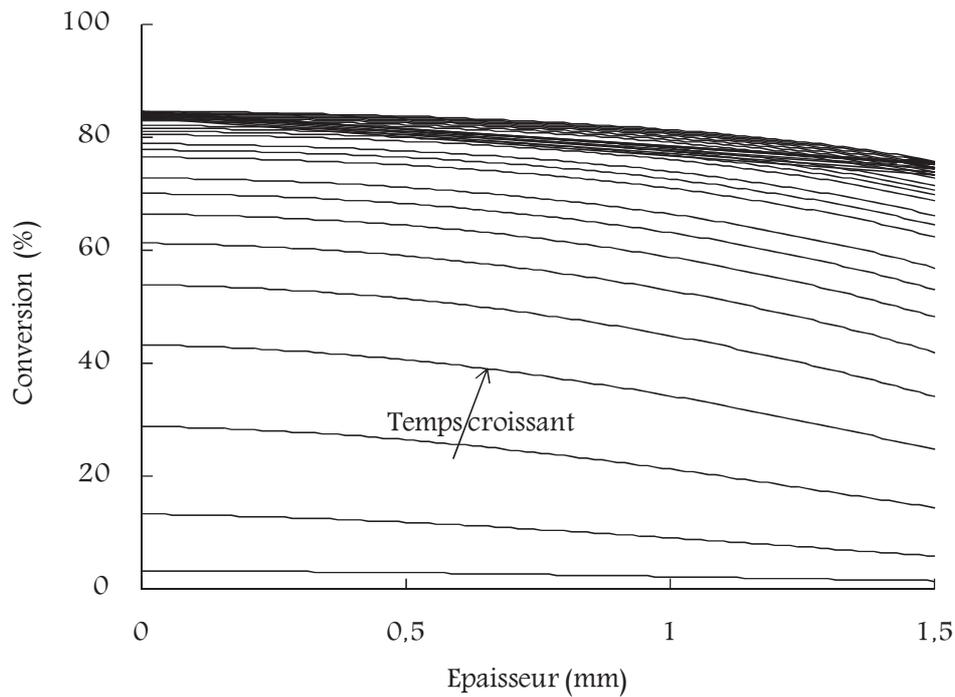


Figure 15 : Evolution des profils de conversion dans le cas d'une formulation optiquement homogène devenant diffusante (pas de temps de 10 s. entre chaque courbe) – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$

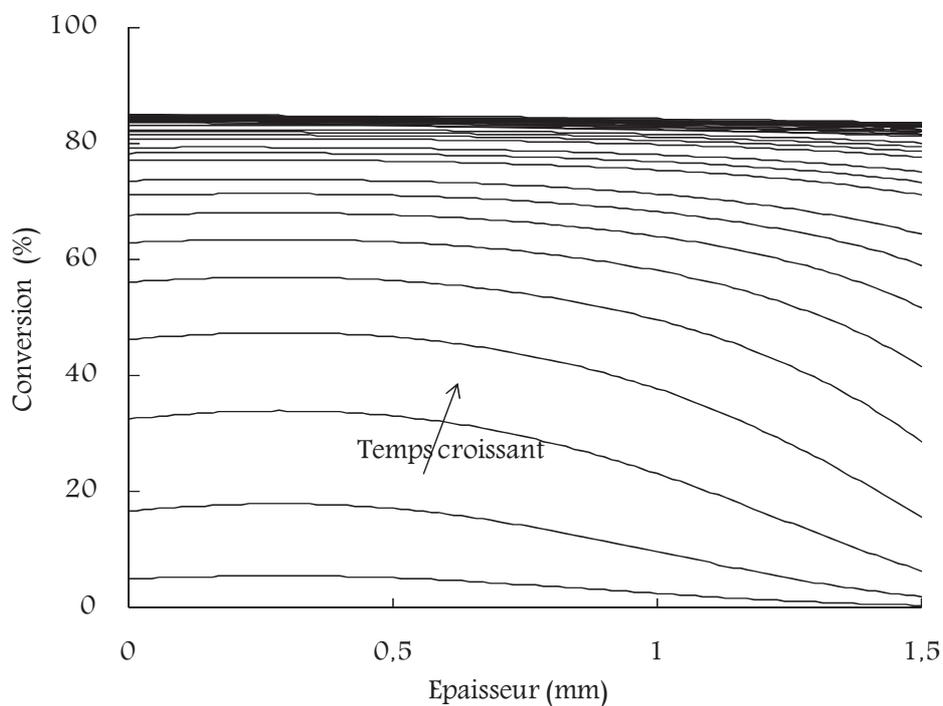


Figure 16 : Evolution des profils de conversion dans le cas d'une formulation diffusante et devenant optiquement homogène (pas de temps de 10 s. entre chaque courbe) –

$$I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$$

Dans le cas d'un système initialement optiquement homogène (figure 15), la conversion durant les premiers temps de réaction est homogène dans l'épaisseur de l'échantillon. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, l'augmentation de l'écart d'indice de réfraction entre la charge et la matrice favorise l'apparition du phénomène de diffusion du rayonnement et se traduit par une conversion de plus en plus inhomogène dans l'épaisseur du matériau. Nous observons le comportement inverse dans le cas d'un système initialement optiquement hétérogène et devenant homogène (figure 16).

La comparaison des profils de conversion obtenus en fin de réaction montre alors que c'est dans le cas du système initialement optiquement hétérogène et devenant homogène que le matériau obtenu est le plus homogène du point de vue conversion chimique.

IV Application aux matériaux épais

Dans cette partie, nous avons choisi de modéliser des systèmes de 1 cm d'épaisseur. Comme énoncé dans le paragraphe II.2, nous ne pouvons plus nous affranchir de l'exothermie de la réaction. Cette dernière va donc être prise en compte dans la modélisation via l'équation différentielle régissant les transferts thermiques. Ce calcul est classique et a déjà fait l'objet de nombreux travaux dans notre laboratoire^{2,4-6}. Les paramètres nécessaires à la résolution numérique de cette équation sont les suivants :

- densité $d = 1,55$
- capacité calorifique massique $C_p = 1300 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- conductivité thermique $\lambda = 0,85 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- enthalpie de réaction $\Delta H = -191 \text{ J.g}^{-1}$.

Les trois premières valeurs issues de la littérature correspondent aux valeurs moyennes d'un mélange 50% en masse de polymère + 50% en masse de silice. L'enthalpie de réaction a , quant à elle, été déterminée en supposant une matrice organique constituée de TEGDMA ($M = 286 \text{ g.mol}^{-1}$) et une enthalpie théorique de polymérisation d'une fonction méthacrylate de $-54,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ¹².

Dans les résultats présentés dans la suite de ce travail, nous ne présenterons pas les courbes de variation de température à l'intérieur des échantillons au cours de la photopolymérisation. Néanmoins, celles-ci ont été prises en compte au travers de la modélisation des cinétiques de réaction.

Compte tenu des études précédentes, nous avons choisi de modéliser l'évolution des profils de conversion dans l'épaisseur d'échantillons correspondant aux trois types de systèmes suivants :

- un système transparent devenant opaque (figure 17)
- un système opaque devenant transparent (figure 18)
- un système opaque devenant transparent puis de nouveau opaque (figure 19).

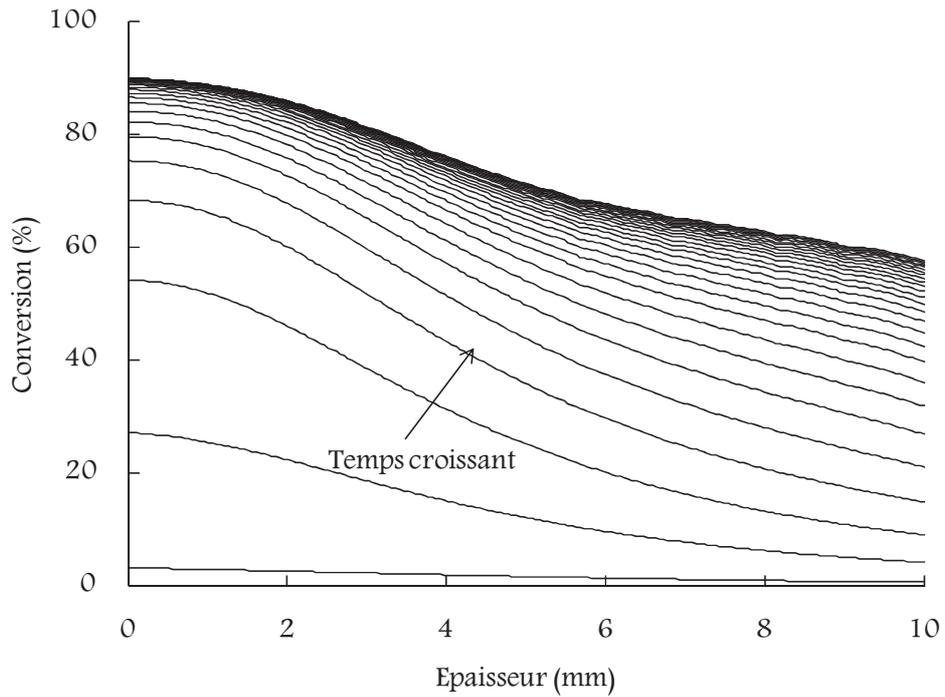


Figure 17 : Evolution des profils de conversion dans le cas d'un système transparent devenant opaque (pas de temps de 10 s. entre chaque courbe) – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$

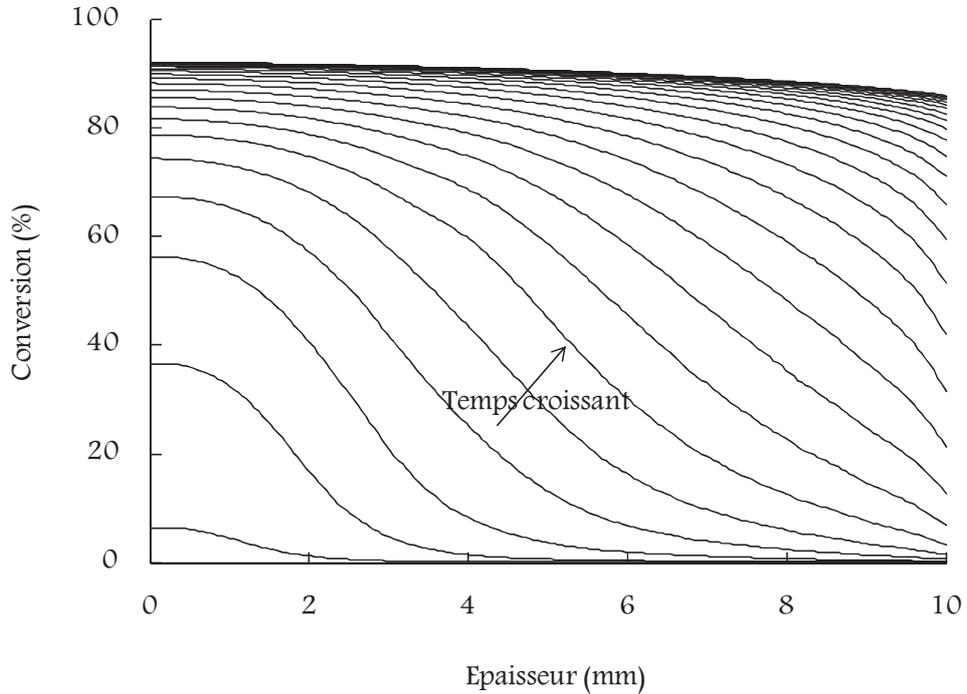


Figure 18 : Evolution des profils de conversion dans le cas d'un système opaque devenant transparent (pas de temps de 10 s. entre chaque courbe) – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$

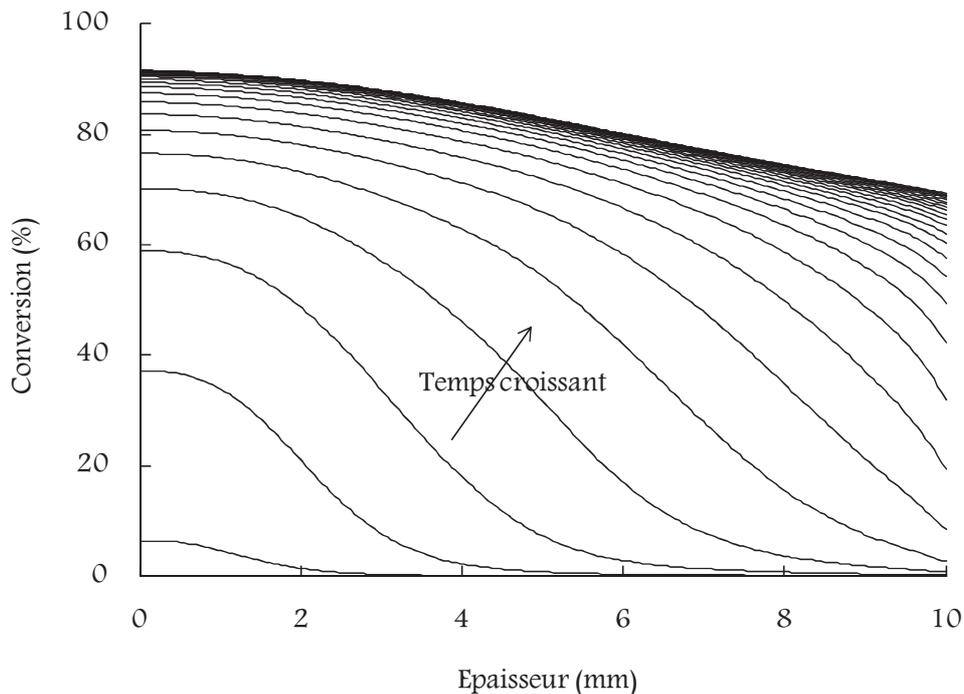


Figure 19 : Evolution des profils de conversion dans le cas d'un système opaque devenant transparent puis opaque (pas de temps de 10 s. entre chaque courbe) – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$

Comme lors de la photopolymérisation en couche mince (figure 5), la conversion de la formulation initialement transparente est homogène dans l'épaisseur de l'échantillon en début de réaction (figure 17). Au fur et à mesure de l'avancement de cette réaction, le milieu devient diffusant et, comme cela a déjà été expliqué auparavant, la conversion devient de moins en moins uniforme dans l'épaisseur du matériau. L'augmentation de l'épaisseur du matériau se traduit alors par une accentuation du gradient de conversion entre les deux faces de l'échantillon. En effet, après 300 s. d'irradiation, la modélisation montre un gradient de 30% sur un échantillon de 10 mm d'épaisseur alors qu'il n'est que de 5% sur 1,5 mm d'épaisseur.

De façon inverse, pour un échantillon épais initialement diffusant, la conversion est inhomogène dans l'épaisseur en début de réaction (figure 18). Au fur et à mesure de

l'avancement de cette réaction, le milieu devient transparent et, en conséquence, la conversion tend à devenir de plus en plus uniforme dans l'épaisseur du matériau. Comparé au système photopolymérisé en couche mince (figure 16), l'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon se traduit cette fois par un gradient de polymérisation beaucoup plus prononcé en début de réaction. En revanche, ce gradient est fortement atténué en fin de réaction et le matériau présente sensiblement la même homogénéité de conversion que dans le cas de la couche mince (gradient de conversion de l'ordre de 5% au bout de 300 s. d'irradiation).

Le troisième système étudié (figure 19) présente les comportements successifs des deux systèmes précédents. En effet, l'évolution de la conversion en début de réaction est similaire à celle du système initialement diffusant et devenant transparent et tend, en fin de réaction, vers celle du système initialement transparent et devenant diffusant. La modélisation montre alors que ce type de formulation conduit à un matériau présentant une très grande hétérogénéité en conversion tout au long de la réaction.

La figure 20 présente enfin les gradients de conversion obtenus entre la face irradiée et la face non irradiée pour chacun des trois systèmes. Cette représentation permet de visualiser que le gradient de conversion le plus important observé en cours de réaction est obtenu pour le système opaque devenant transparent. Mais c'est également ce système qui présente en fin de réaction la conversion la plus homogène dans l'épaisseur du matériau.

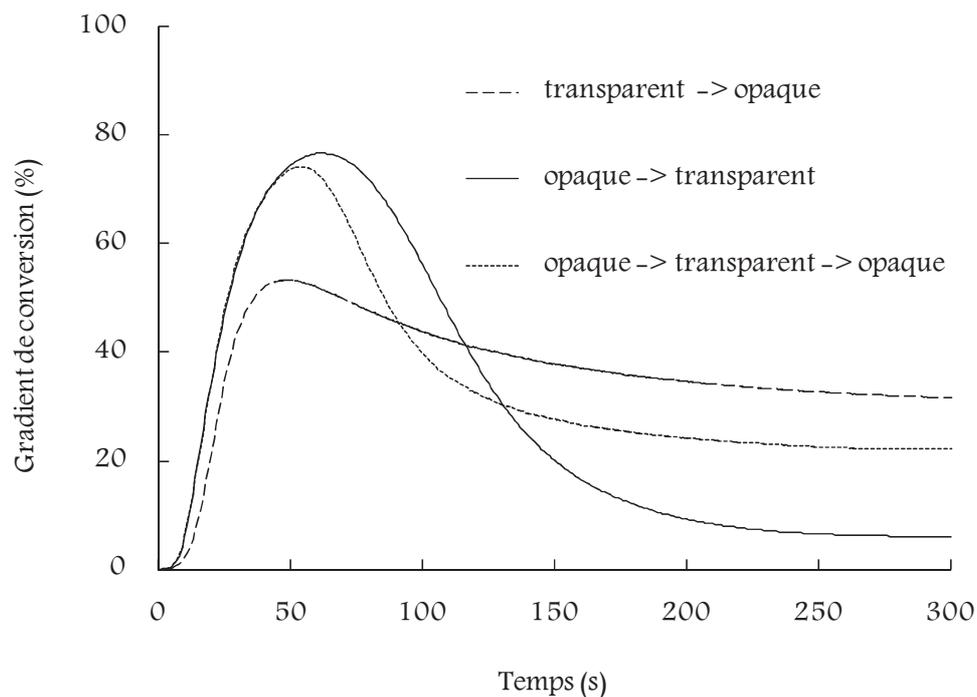


Figure 20 : Evolution des gradients de conversion entre les faces irradiée et non irradiée distantes de 10 mm pour les différents systèmes étudiés – $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$

Conclusion

Avec les simplifications posées et la seule prise en compte de l'évolution des cinétiques de conversion et du rayonnement amorçant la réaction, nous avons réalisé une modélisation des différents systèmes étudiés en couche mince dont les résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, validant ainsi le modèle à 4 flux utilisé.

La transposition à des matériaux épais en intégrant le paramètre exothermie de la réaction nous a ensuite permis de visualiser l'évolution temporelle du gradient de conversion dans l'épaisseur des échantillons photopolymérisés en fonction de l'évolution de leurs propriétés optiques. Nous avons ainsi montré que l'obtention d'un matériau présentant une homogénéité de conversion dans l'épaisseur sera favorisée par un système initialement opaque devenant transparent.

Cette modélisation peut s'avérer un outil extrêmement intéressant pour la mise au point d'un matériau à propriétés bien spécifiques (matériau final transparent ou au contraire opaque selon les besoins de l'application visée) et pour prédire les gradients de conversion des matériaux obtenus par photopolymérisation en fonction de la nature de la charge qu'il renferme.

Références bibliographiques

- ¹ L. Lecamp, P. Lebaudy, B. Youssef, C. Bunel, *Influence of UV radiation wavelength on conversion and temperature distribution profiles within dimethacrylate thick material during photopolymerization*, *Polymer*, **42**, 8541–8547, 2001.
- ² N. Hayki, L. Lecamp, N. Desilles, et P. Lebaudy, *Kinetic Study of Photoinitiated Frontal Polymerization. Influence of UV Light Intensity Variations on the Conversion Profiles*. *Macromolecules*, **43**, 177–184, 2010.
- ³ S. Bayou, M. Mouzali, F. Aloui, L. Lecamp, P. Lebaudy, *Simulation of conversion profiles inside a thick dental material photopolymerized in the presence of nanofillers*, *Polymer*, **45**, 863–870, 2013.
- ⁴ V. Azan, L. Lecamp, P. Lebaudy, C. Bunel, *Simulation of the photopolymerization gradient inside a pigmented coating. Influence of TiO₂ concentration on the gradient*, *Prog. Org. Coat.*, **58**, 70–75, 2007.
- ⁵ T. Chartier, A. Badev, Y. Abouliatim, P. Lebaudy, L. Lecamp, *Stereolithography Process: Influence of the rheology of silica suspensions and of the medium on polymerization kinetics–Cured depth and width*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 1625–1634, 2012.
- ⁶ N. Désilles, C. Gautrelet, L. Lecamp, P. Lebaudy, C. Bunel, *Effect of UV light scattering during photopolymerization on UV spectroscopy measurements*, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1296–1303, 2005.
- ⁷ P. Kubelka, F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*, *Zeitsg. f. techn. Physik*, **12(1)**, 593–601, 1931.
- ⁸ B. Maheu, J.N. Letoulouzan, G. Gouesbet, *Four-flux models to solve the equation in terms of Lorenz–Mie parameters*, *Appl. Opt.* **23(19)**, 3353–3362, 1984.
- ⁹ A. Schuster, *Radiation through a foggy atmosphere*, *Astrophys. J.*, **21(1)**, 1–22, 1905.

- ¹⁰ P. Kubelka, *New contributions to the optics of intensely light-scattering materials, part I*, J. Opt. Soc. Am., **38(1)**, 448-457, 1948.
- ¹¹ P. Kubelka, *New contributions to the optics of intensely light-scattering materials, part II*, J. Opt. Soc. Am., **44(4)**, 330-335, 1954.
- ¹² L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel and P. Lebaudy, *Photoinitiated photopolymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity*, Polymer, **38 (25)**, 6089-6096, 1996.

Conclusion générale

L'objectif initial de cette thèse était d'étudier l'effet de la variation des propriétés optiques de formulations chargées au cours de leur photopolymérisation et de proposer des solutions permettant d'améliorer l'homogénéité chimique et optique des matériaux finaux obtenus par ce procédé. En effet, la limitation de la transmission du rayonnement photoamorçant dans ces systèmes chargés résulte principalement d'un phénomène de diffusion de la lumière et peut se traduire par une conversion hétérogène et une limitation en épaisseur photopolymérisable.

Le premier chapitre bibliographique a donc logiquement été consacré à l'étude du phénomène de diffusion de la lumière dans les formulations photopolymérisables renfermant des charges. Nous avons ainsi pu identifier un certain nombre de facteurs responsables de ce phénomène. Parmi ceux-ci, la différence d'indice de réfraction entre les composants de la formulation est prépondérant. Si de nombreuses études décrivent les paramètres permettant de modifier l'indice de réfraction d'une formulation (structure chimique, composition ...), peu d'entre elles font état de la façon dont évolue cet indice au cours d'une réaction de photopolymérisation.

Le deuxième chapitre de cette thèse a donc été consacré à l'étude expérimentale de l'évolution des propriétés optiques de diverses formulations non chargées photopolymérisables par voie radicalaire et/ou cationique via la mise au point d'une technique de suivi réfractométrique en temps réel de la réaction de photopolymérisation. Nous avons ainsi pu établir des relations indice de réfraction-conversion pour trois types de formulations : une formulation acrylique à base de TEGDMA et/ou de BisGMA, une formulation époxy à base de Br-DGEBA, et une formulation hybride acrylate/époxy composée de 2 des résines précédemment citées. Dans le cas des formulations acryliques, une variation quasi-linéaire de l'indice de

réfraction a été observée sur tout le domaine de conversion tant que le matériau n'a pas atteint la vitrification, et ce quelle que soit la composition de ces formulations. Dans le cas de la résine époxy, l'indice de réfraction évolue en trois temps : il croît linéairement avec la conversion durant les premiers instants de la réaction puis augmente plus rapidement jusqu'à la vitrification, moment à partir duquel l'indice de réfraction devient constant alors que la conversion continue de croître. Dans le cas de la polymérisation de mélanges de monomères, nous avons pu montrer que la variation d'indice de réfraction du mélange est proportionnelle à la variation d'indice de réfraction de chaque monomère pondérée par sa proportion massique ou molaire dès lors que les cinétiques de polymérisation des monomères impliqués sont proches.

Dans le troisième chapitre, l'effet de la variation des conditions opératoires de photopolymérisation telles que la température et l'intensité de l'éclairement sur les relations indice-conversion établies précédemment a été évalué. Nous avons ainsi mis en évidence que, pour une formulation donnée à une conversion donnée, la valeur de l'indice de réfraction du milieu photopolymérisé ne dépend pas de l'intensité du rayonnement incident, semblant indiquer un réseau formé identique. En revanche, le facteur température est extrêmement important. En effet, la densité du réseau varie par dilatation thermique, modifiant ainsi la valeur de l'indice de réfraction du milieu. L'évolution de la relation indice-conversion devient alors difficile à interpréter.

Dans le chapitre suivant, nous nous sommes intéressés aux formulations chargées. Nous avons, dans un premier temps, mis au point une méthode spectroscopique de mesure de l'indice de réfraction de charges en utilisant le procédé de photopolymérisation. Cette méthode repose sur le principe qu'un

mélange matrice organique / charges devient optiquement transparent lorsque les indices de réfraction de ces deux composants sont égaux. Lors de la photopolymérisation de la matrice organique, son indice de réfraction augmente et se rapproche de celui de la charge, améliorant ainsi la transmission de la lumière dans le milieu. Lorsque cette transmission est maximale, l'indice de réfraction de la phase organique est alors égal à celui de la charge.

Cette méthode spectroscopique nous a ensuite permis d'évaluer la transparence des matériaux composites photopolymérisés à partir de différentes formulations. En modulant la nature de la charge et la composition de la matrice organique, nous avons pu décrire l'évolution des propriétés optiques de formulations initialement transparentes et devenant opaques, ou initialement opaques et devenant transparentes, ou encore initialement opaques et devenant transparentes puis de nouveau opaques. La qualité de l'interface charges-matrice s'avère être primordiale pour l'obtention d'une transparence parfaite.

Enfin, le dernier chapitre nous a permis d'approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu au cours de la réaction de photopolymérisation en modélisant les évolutions de paramètres non accessibles expérimentalement, à savoir l'intensité du rayonnement amorçant la réaction, le coefficient de diffusion et la conversion chimique à l'intérieur du matériau. Cette modélisation a pris en compte l'ensemble des paramètres influant sur cette réaction (absorption et diffusion de la lumière, exothermie et cinétiques de la réaction). Il ressort de ces résultats de modélisation qu'un système initialement opaque devenant transparent permet d'obtenir le matériau final le plus homogène en termes de conversion.

L'ensemble des résultats obtenus laisse entrevoir de nombreuses perspectives. Dans un premier temps, en restant au niveau des systèmes étudiés dans ce travail, il serait intéressant de vérifier les hypothèses énoncées quant à l'interprétation de l'évolution de l'indice de réfraction du milieu au cours de la réaction par des mesures de densité. Un choix plus affiné des charges utilisées d'un point de vue taille et morphologie permettrait d'obtenir des matériaux plus transparents. Enfin, l'étude de la fonctionnalisation de la surface des charges afin d'améliorer la qualité de l'interface charges / matrice mériterait d'être approfondie.

A plus long terme, en fonction des applications visées (ciments dentaires, stéréolithographie, matériaux transparents ...), une étude plus poussée de la composition chimique des formulations chargées serait à envisager. En particulier, dans le cas de l'obtention de matériaux de qualité optique, c'est-à-dire parfaitement transparents, un ajustement fin du nombre d'Abbe de chaque constituant serait indispensable.

Annexes

I. Données fournisseur sur les résines commerciales

I.1. Les résines éther-acrylates

Nom	Nature chimique	Fournisseur	M (g/mol)	Densité	n_D
SR 210	Polyéthylène glycol diméthacrylate	Sartomer	330	1,08	1,46
SR 444 D	Pentaérythritol triacrylate	Sartomer	298	1,16	1,48
SR 508	Dipropylène glycol diacrylate	Sartomer	252	1,05	1,45
SR 348 C	Diméthacrylate de Bisphénol A éthoxylé	Sartomer	496	1,2	1,54
Bis-GMA	Diméthacrylate de glycidyle et Bisphénol A	Sigma Aldrich	512	1,16	1,54
TEGDMA	Diméthacrylate de triéthylène glycol	Sigma Aldrich	286	1,09	1,46

I.2. Les résines polyester acrylates

Nom	Nature chimique	Fournisseur	M (g/mol)	Densité	n_D
Laromer 8800	n.d	BASF	n.d	n.d	n.d
Photomer 5429	Polyester acrylate tétrafonctionnel	COGNIS	n.d	n.d	n.d
Ebecryl 851	n.d	COGNIS	n.d	n.d	n.d
CRUV 215	n.d	CRODA	n.d	n.d	n.d
CRUV 220	n.d	CRODA	n.d	n.d	n.d
Ebecryl P36	Polyester acrylate monofonctionnel	UCB Chemicals	358	1,23	n.d
Ebecryl P38	n.d	UCB Chemicals	n.d	n.d	n.d

n.d. : non déterminé

I.3. Les résines époxy acrylates

Nom	Nature chimique	Fournisseur	M (g/mol)	Densité	n _D
Laromer 8986	Aromatique	BASF	n.d	n.d	n.d
CN 104 C75	Epoxy acrylate de Bisphénol A / 25% TPGDA	Cray Valley	900	n.d	n.d
CN 104 Y50	Epoxy acrylate de Bisphénol A / 50% PPTTA	CrayValley	900	n.d	n.d
CN 104 B80	Epoxy acrylate de Bisphénol A / 20% HDDA	Cray Valley	900	n.d	n.d
Ebecryl 1608	Epoxy acrylate de Bisphénol A	UCB Chemicals	n.d	n.d	n.d
Ebecryl 605	Epoxy acrylate de Bisphénol A / 25% TPGDA	UCB Chemicals	n.d	n.d	n.d
Ebecryl 3700	Epoxy acrylate de Bisphénol A	UCB Chemicals	n.d	n.d	n.d
Ebecryl 836	Epoxy acrylate de Bisphénol A /25% DPGDA	UCB Chemicals	n.d	n.d	n.d
Photomer 3016	Epoxy acrylate de Bisphénol A	COGNIS	n.d	n.d	n.d
Photomer 3015	Epoxy acrylate de Bisphénol A	COGNIS	n.d	n.d	n.d

n.d. : non déterminé

TPGDA (Tripropylèneglycol diacrylate) ; PPTTA (Pentaérythritol tétraacrylate) ; HDDA
(Hexanediol diacrylate) ; DPGDA (Dipropylèneglycol diacrylate)

I.4. Les résines époxy

Nom	Nature chimique	Fournisseur	M (g/mol)	Densité	n_D
UVR 6110	3,4- époxy cyclohexylméthyl -3,4-époxy cyclohexane carboxylate	Union Carbide	252	n.d	n.d
UVR 6128	Bis-(3,4- époxy cyclohexyl) adipate	Union Carbide	358	n.d	n.d
Br-DGEBA	Diglycidyl éther de Bisphénol A bromé	Sigma-Aldrich	745	n.d	n.d

n.d. : non déterminé

II. Indices de réfraction des résines commerciales avant et après**photopolymérisation**

La photopolymérisation des résines de type acrylate a été effectuée à 25°C en présence de 1% en masse d'Irgacure 819[®]. Les résines époxy, quant à elles, ont été photopolymérisées à 25 ou 80°C en utilisant 3% en masse d'Irgacure 250[®]. Dans tous les cas, une LED à 365 nm émettant un rayonnement d'intensité $I_0 = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$ a été utilisée.

Les figures suivantes présentent les indices de réfraction des résines mesurés avant et après photopolymérisation.

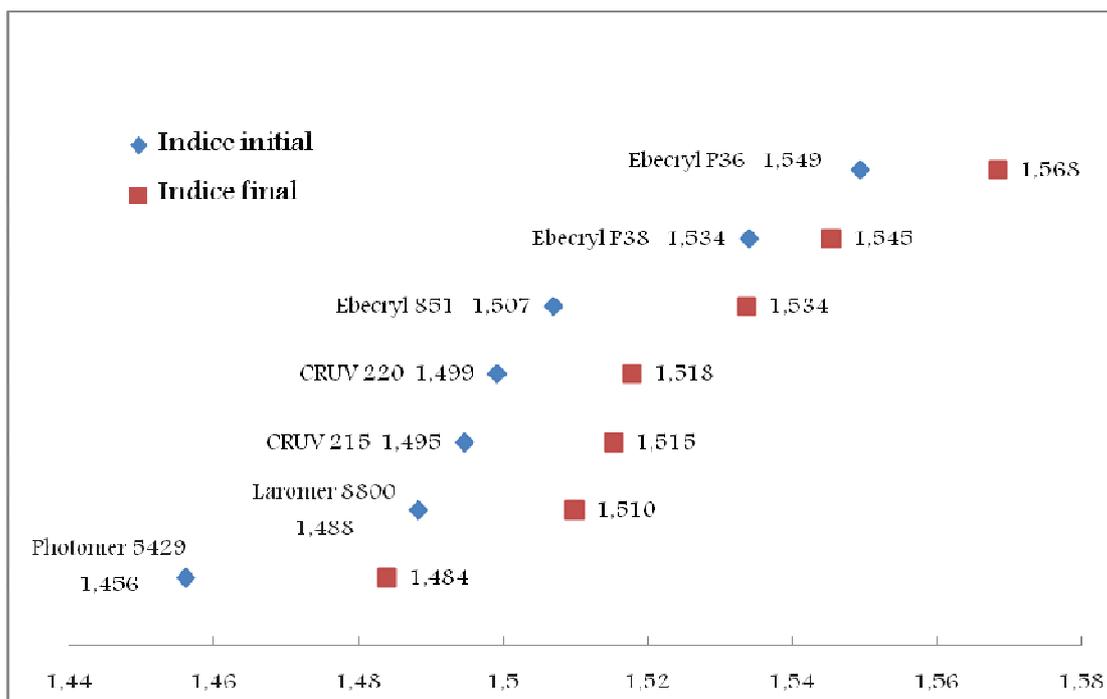


Figure 1 : Indice de réfraction des résines polyester acrylates à 25°C

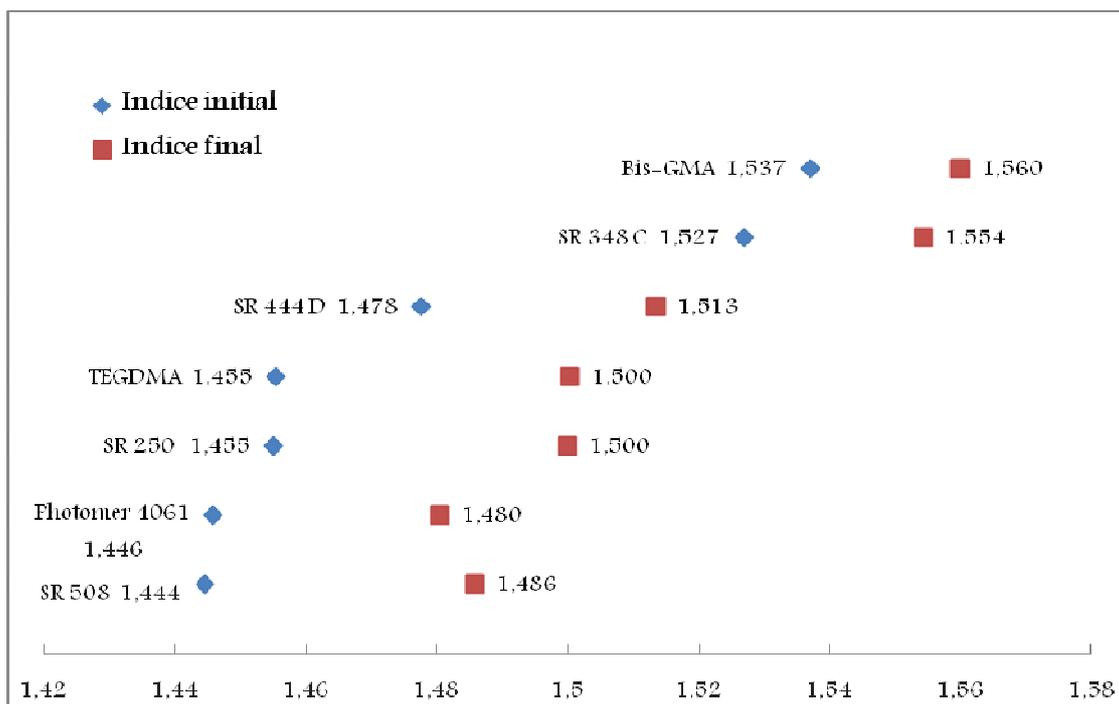


Figure 2 : Indice de réfraction des résines éther acrylates à 25°C

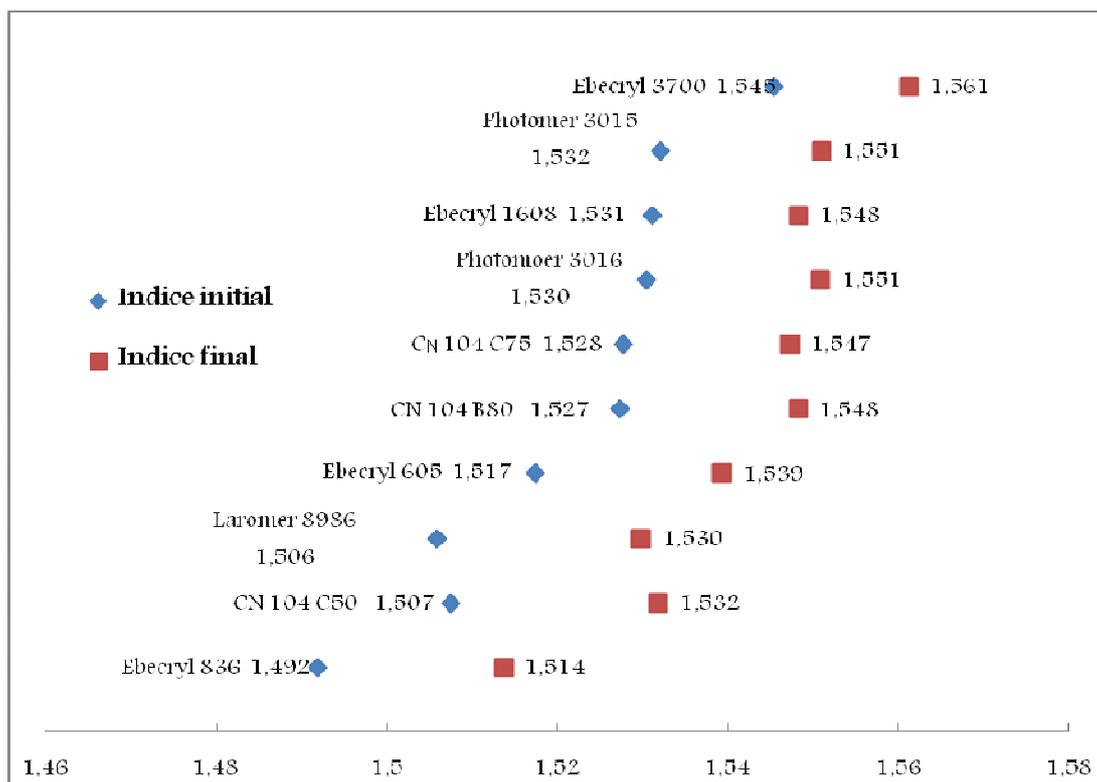


Figure 3 : Indice de réfraction des résines époxy acrylates à 25°C

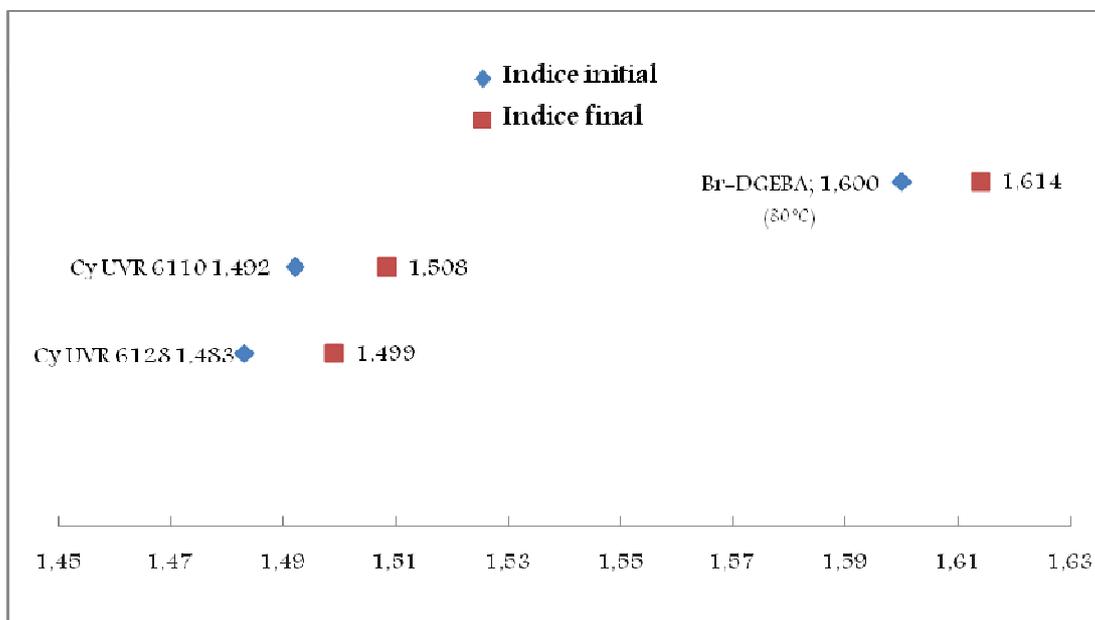


Figure 4 : Indice de réfraction des résines époxy UVR à 25°C et du Br-DGEBA à 80°C

I. La réfractométrie résolue dans le temps

Le réfractomètre 'ARAGO' (Cordouan, PESSAC, France) permet d'effectuer des mesures d'indice toutes les 2,3 secondes (cet intervalle temporel de mesure imposé par défaut dans l'appareil peut être modifié par le fournisseur), sur une longue durée (supérieure à 7 heures) et à des températures pouvant varier de 20 à 80°C.

Le principe de cet appareil consiste à mesurer l'intensité d'un rayonnement laser à 660 nm qui est réfléchi par la surface d'un prisme en saphir (I_b) et par la surface de l'échantillon déposé sur ce saphir (I_a). Le rapport des intensités de ces deux rayonnements réfléchis est proportionnel au coefficient de réflexion de l'échantillon (R). Connaissant l'indice de réfraction n_1 du prisme, l'indice de réfraction n_2 de l'échantillon peut être calculé comme suit :

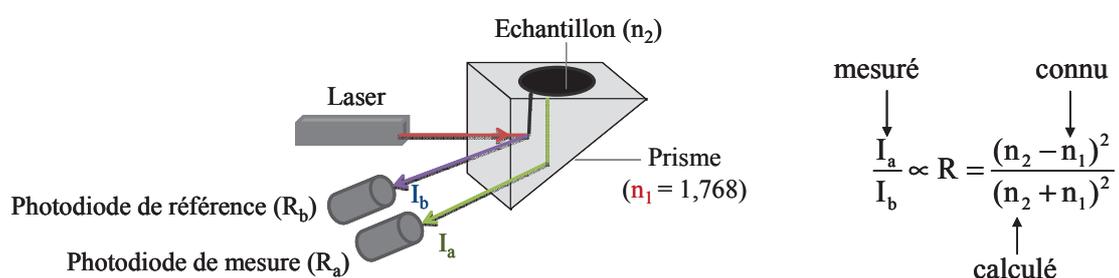


Figure 4 : Principe de mesure de l'indice de réfraction dans le réfractomètre ARAGO

Pour le suivi réfractométrique d'une réaction de photopolymérisation, l'échantillon analysé est placé sur le saphir de la cellule réfractométrique, recouvert d'un filtre en quartz pour assurer l'uniformité de la surface irradiée et la protection de l'oxygène de l'air. L'irradiation est réalisée au moyen d'une LED dont le rayonnement d'intensité connue arrive de façon quasi-normale par rapport à la surface de l'échantillon.

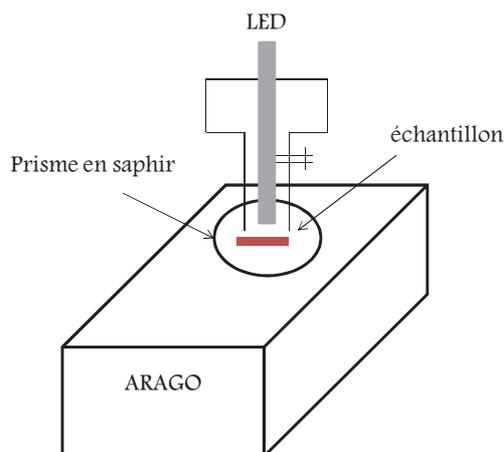


Figure 5 : Configuration du réfractomètre Arago pour le suivi d'une réaction de photopolymérisation

II. La spectrométrie infrarouge résolue dans le temps (RTIR)

L'appareil utilisé est un spectromètre Brüker Vertex 70 utilisé en mode ATR (ATR MK II Golden Gate, Specac, Eurolabo). La platine ATR possède les caractéristiques suivantes :

- platine chauffante permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 200°C,
- accessoire permettant de fixer une fibre optique reliée à une lampe UV au dessus du cristal d'analyse,
- cristal diamant d'indice $n_1 = 2,4$ à 1000 cm^{-1} ,
- angle d'incidence $\vartheta = 45^\circ$,
- système monoréflexion.

Cette platine est parfaitement adaptée aux études de polymérisation puisque le cristal en diamant ne craint pas le scalpel pour le nettoyage.

L'analyse par IRTF en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) est un outil très intéressant qui permet de s'affranchir de la nécessité de fabriquer des pastilles de KBr et qui offre la possibilité d'analyser uniquement la surface de l'échantillon en contact avec la cellule de mesure. Le choix des pics des fonctions réactives et des pics de référence est présenté sur les figures suivantes pour chaque type de résine étudiée.

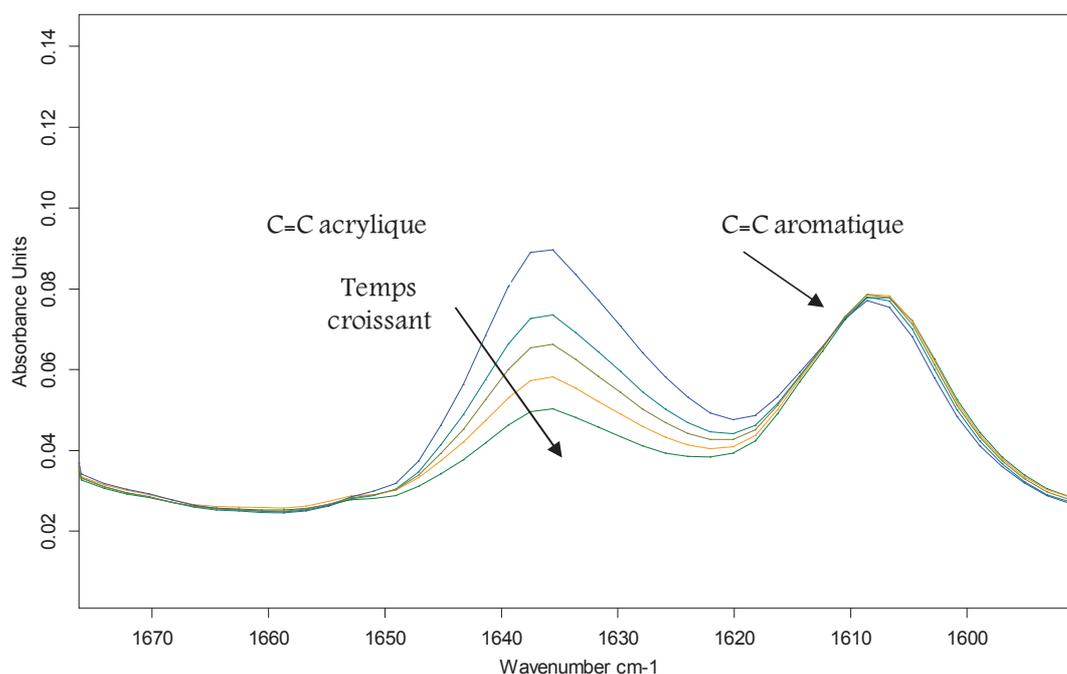


Figure 6 : Evolution du spectre IR du Bis-GMA au cours de sa photopolymérisation

Le signal des doubles liaisons de la fonction acrylique du Bis-GMA apparaît à 1636 cm⁻¹. Le pic de référence choisi à 1607 cm⁻¹ correspond au signal du noyau aromatique.

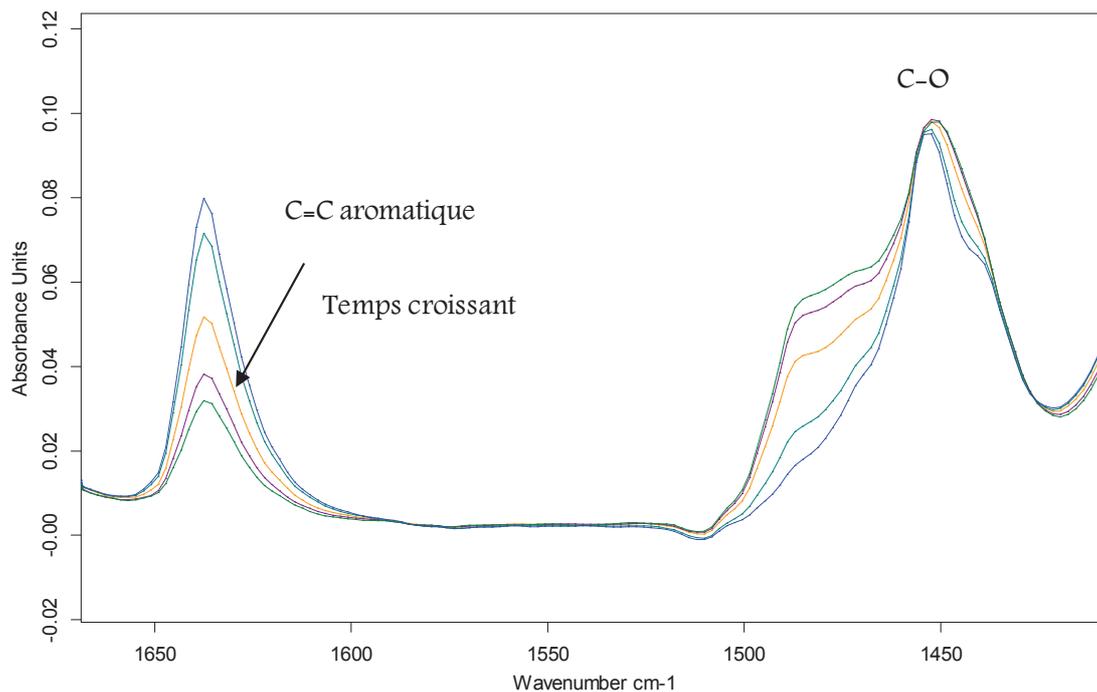


Figure 7 : Evolution du spectre IR du TEGDMA au cours de sa photopolymérisation

Le signal des doubles liaisons de la fonction acrylique du TEGMA apparaît à 1636 cm^{-1} . Le pic de référence choisi à 1452 cm^{-1} correspond au signal des liaisons C-O.

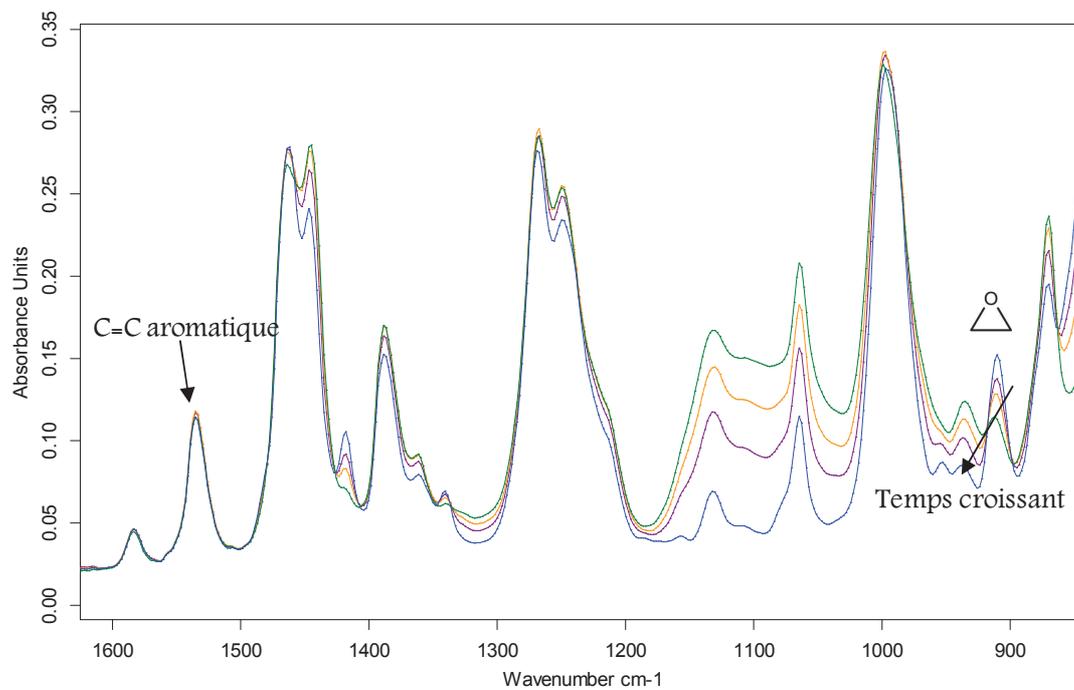


Figure 8 : Evolution du spectre IR du Br-DGEBA au cours de sa photopolymérisation

Dans le cas de la résine Br-DGEBA, nous avons suivi l'évolution de l'absorbance du signal à 911 cm^{-1} correspondant à la fonction époxy. Le pic correspondant aux liaisons C-C du noyau aromatique à 1535 cm^{-1} est pris comme pic de référence.

III. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'appareil utilisé est un appareil TA Instruments DSC Q2000. Le principe de mesure de la DSC à flux de chaleur est basé sur la mesure de différence des flux de chaleur échangés entre l'échantillon et la référence.

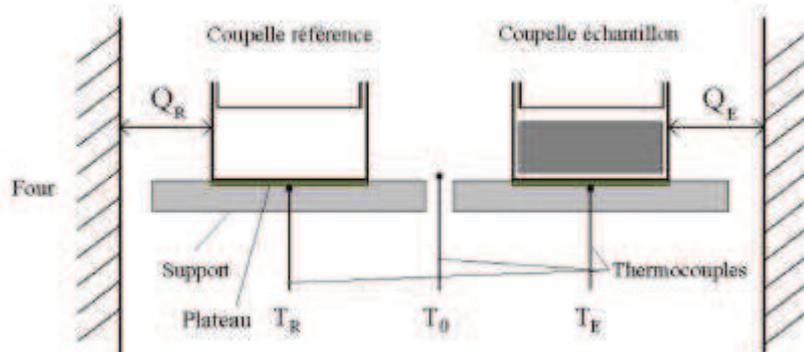


Figure 9 : Principe de l'appareil DSC utilisé

Lorsque le four subit une rampe linéaire ascendante ou descendante en température, les températures T_E de l'échantillon et T_R de la référence sont mesurées grâce à des thermocouples fixés en dessous des plateaux supportant les coupelles. La température T_0 du four est mesurée grâce à un thermocouple placé entre les deux coupelles. Les flux de chaleur Q_R et Q_E échangés entre le four et respectivement la référence et l'échantillon sont ainsi calculés. Le signal tracé en sortie est obtenu par

la différence des flux de chaleur Q_R et Q_E entre l'échantillon et la référence. Le refroidissement du bloc est assuré par un système permettant d'atteindre -90°C . L'étalonnage en température et en énergie a été effectué avec pour standard l'indium ($T_f = 156,6^\circ\text{C}$ et $\Delta H_f = 28,45 \text{ J/g}$).

IV. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les analyses DMA ont été effectuées sur un viscoanalyseur Q800 de TA Instruments en mode compression. Le principe est d'appliquer une déformation constante à un échantillon et d'observer sa réponse en termes de forces et de contrainte, tout en contrôlant la température. Les mesures DMA donnent accès aux propriétés viscoélastiques de l'échantillon : le module élastique, le module visqueux, la tangente du déphasage $\tan \delta$. Il est alors possible de déterminer la température de transition vitreuse T_g de l'échantillon ainsi que les informations concernant sa densité de réticulation.

De nombreux paramètres peuvent influencer les valeurs obtenues, notamment la fréquence des vibrations auxquelles est soumis le matériau. Par conséquent, le même protocole d'analyse a été utilisé pour tous les polymères étudiés :

- fréquence : 1 Hz
- vitesse de montée en température : $2^\circ\text{C}/\text{min}$
- amplitude de la déformation: $5 \mu\text{m}$

V. Analyse thermogravimétrique (TGA)

Un appareil TA Instruments Q500 a été utilisé. Il est composé de deux éléments principaux : une microbalance très sensible couplée à un four régulé en température. La microbalance est capable de détecter une variation de 0,1 µg pour une capacité maximale de 1,3 g. L'échantillon est placé dans une coupelle en platine et le fléau maintient le plateau en équilibre via un courant proportionnel à la masse supportée. La température est régulée entre 30°C et 1000°C avec des montées en température jusqu'à 200°C/min. Un thermocouple à proximité de l'échantillon assure un suivi de la température et régule la puissance de chauffage. L'étalonnage a été effectué avec de l'Alumel et du Nickel dont les points de Curie sont respectivement de 163°C et 358°C.

VI. Spectromètre UV-visible

Le spectromètre QP 300-1-UVISR de Ocean Optics BV a été utilisé pour mesurer la lumière transmise et diffusée à travers les échantillons chargés et pour l'acquisition des spectres UV entre 200 et 800 nm. Le rayonnement à analyser est transmis au spectromètre par l'intermédiaire d'une fibre optique, puis collimaté, diffracté par un réseau plan, et focalisé vers une barrette CCD sur laquelle se forme le spectre. Un logiciel permet ensuite de convertir ces signaux électriques et d'obtenir la courbe d'éclairement en fonction de la longueur d'onde.

VII. Sources d'irradiation

Trois types de source d'irradiation ont été utilisés pour amorcer les réactions de photopolymérisation :

- une LED (LZ1-10B200 de LED ENGIN) émettant un rayonnement monochromatique à 465 nm

- une LED (Hamamatsu - LC8) émettant un rayonnement monochromatique à 365 nm d'intensité modulable

- une lampe Hg-Xe (Hamamatsu - LC-L1) émettant un rayonnement polychromatique à intensité modulable.

VIII. Mesure de l'intensité du rayonnement

Dans le cas des sources émettant dans le domaine de l'UV, l'intensité du rayonnement a été mesurée au niveau de l'échantillon irradié à l'aide d'un radiomètre (Vilber - Intraspec Oriol VLX-3W) muni d'une cellule de mesure à 365 nm (CX-365 de Bioblock Scientific).

Dans le cas des sources émettant dans le visible, l'intensité du rayonnement a été mesurée en Lux à l'aide d'un luxmètre puis convertie en mW.cm^{-2} . Pour ce faire, on utilise une courbe de vision photopique (vision du jour) présentant la variation de l'efficacité lumineuse en lux / W en fonction la longueur d'onde (figure 10).

La projection de la valeur de 465 nm sur la courbe de vision photopique donne une valeur de 51,56 lux / W. La conversion s'effectue donc selon la relation :

$$\text{Intensité}(\text{mW.cm}^{-2}) = \frac{\text{Efficacité}(\text{lux.W}^{-1})}{51,56}$$

L'intensité du rayonnement reçue par l'échantillon étant fonction de la distance entre la source et l'échantillon, une courbe étalon expérimentale $I = f(1/h^2)$

a été établie (figure 11) et permet de relier la distance entre la LED et l'échantillon (h) à l'intensité de l'éclairement (I) en $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 465 nm.

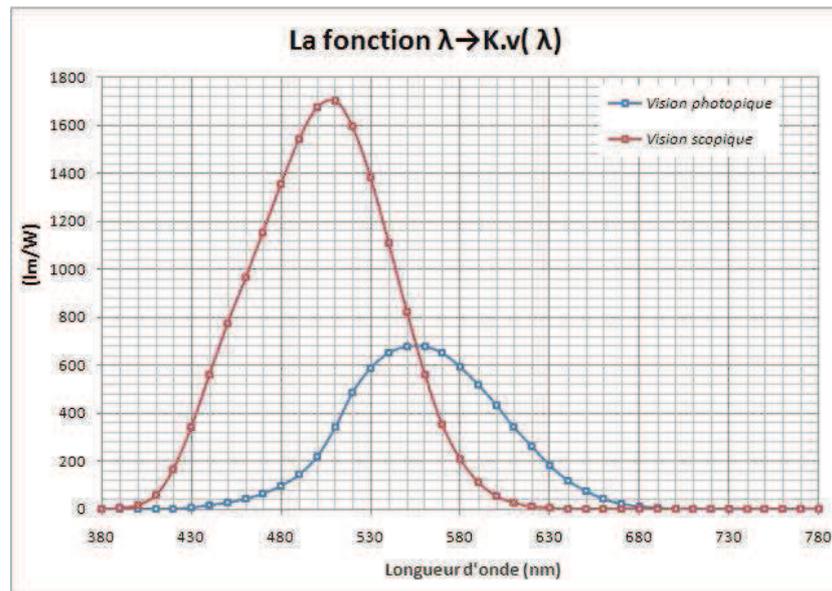


Figure 10 : Variation de l'efficacité lumineuse en fonction la longueur d'onde pour la vision photopique (jour) et scopique (nuit)

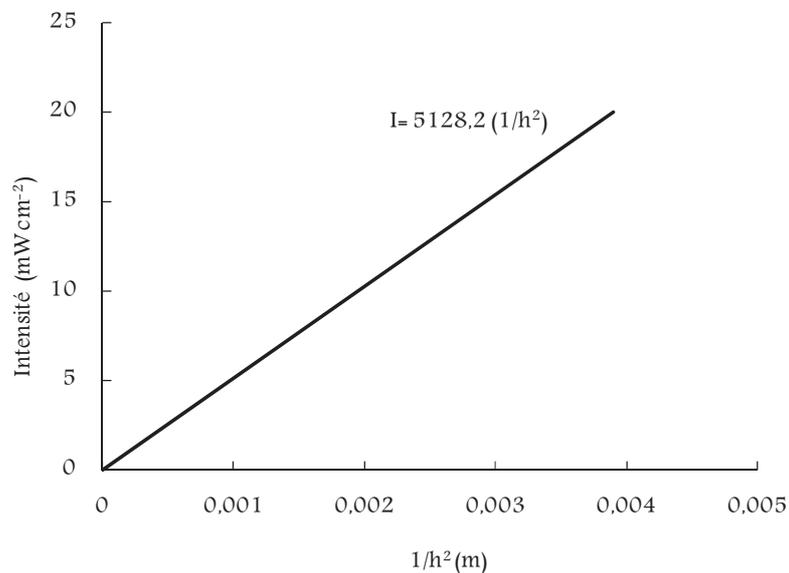


Figure 11 : Relation entre l'intensité d'irradiation de la LED à 465 nm et sa distance par rapport à l'échantillon

I. Analyse DSC de la résine Br-DGEBA

La résine Br-DGEBA a été analysée sous azote (50 mL/min) selon le cycle de chauffage / refroidissement suivant :

- chauffage de 20°C à 80°C avec une montée de 10°C/min
- isotherme d'une minute
- refroidissement de 80°C à 20°C avec une descente de 10°C/min
- isotherme d'une minute
- chauffage de 20°C à 80°C avec une montée de 10°C/min
- isotherme d'une minute
- refroidissement de 80°C à 20°C avec une descente de 10°C/min.

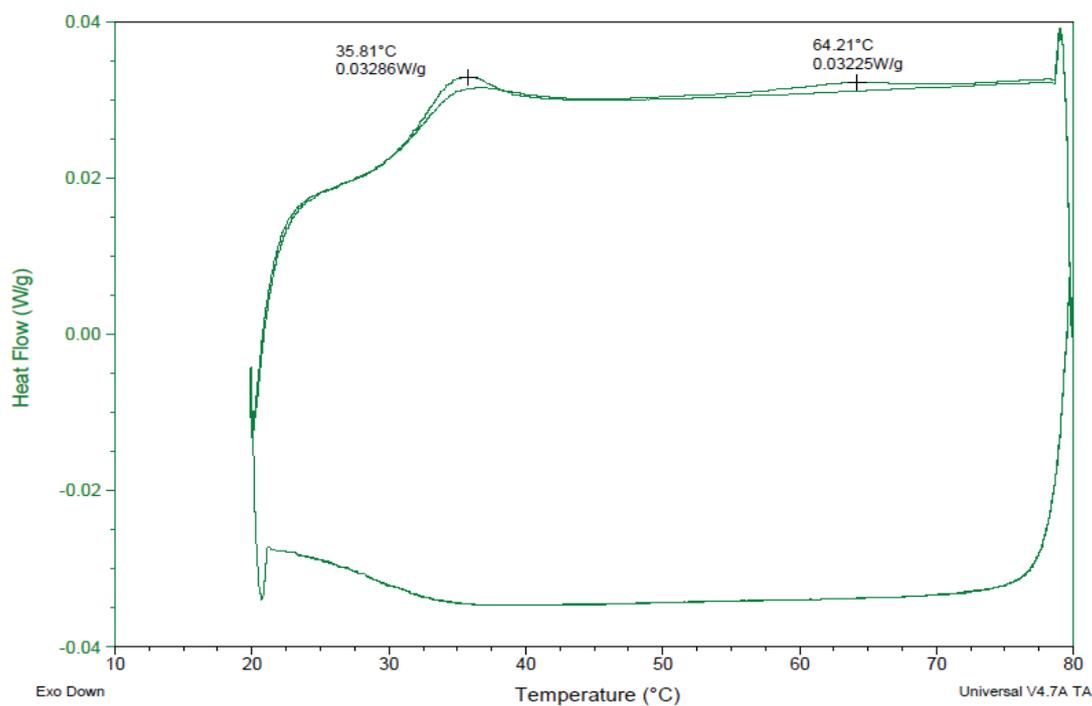


Figure 12 : Analyse DSC de la résine Br-DGEBA

II. Analyse DMA des matériaux photopolymérisés

Des échantillons d'environ 1 mm d'épaisseur ont été préparés à température contrôlée et irradiés dans un four de DSC sous atmosphère inerte. L'analyse en DMA a ensuite été réalisée dans les conditions suivantes :

- chauffage de -30 à 270°C à une vitesse de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- amplitude de la déformation fixée à $5\ \mu\text{m}$.

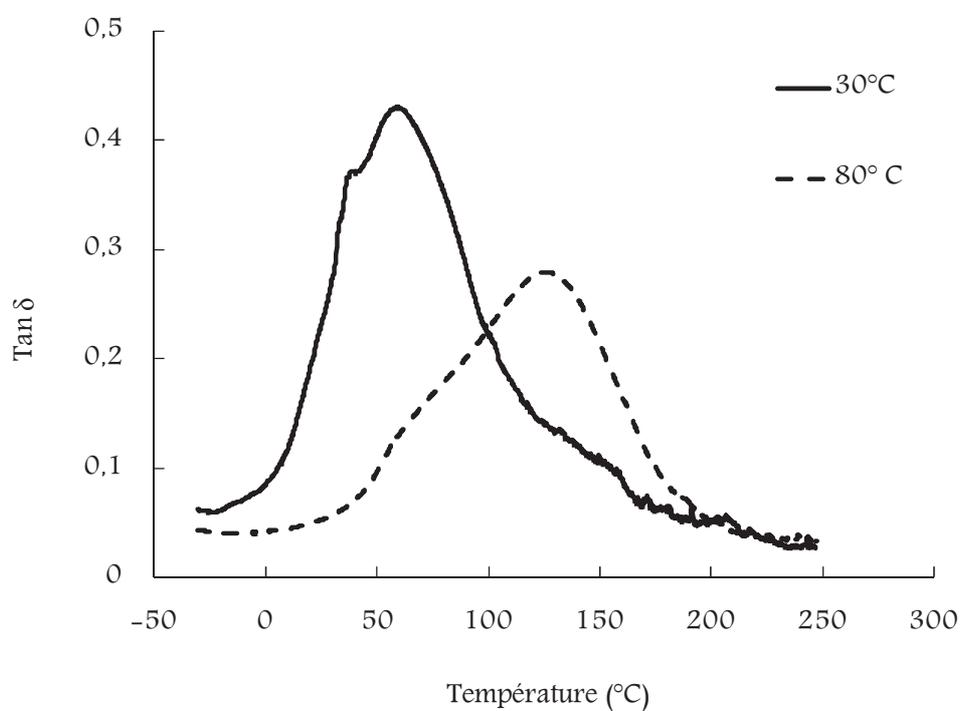


Figure 13 : Analyse DMA du Bis-GMA photopolymérisé à 30 et 80°C

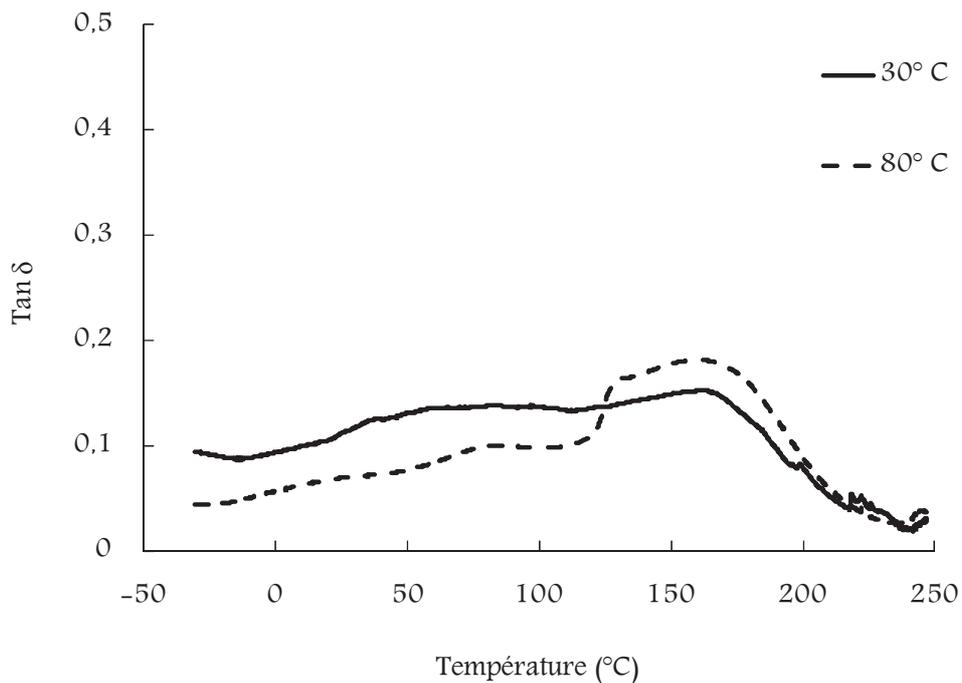


Figure 14 : Analyse DMA du TEGDMA photopolymérisé à 30 et 80°C

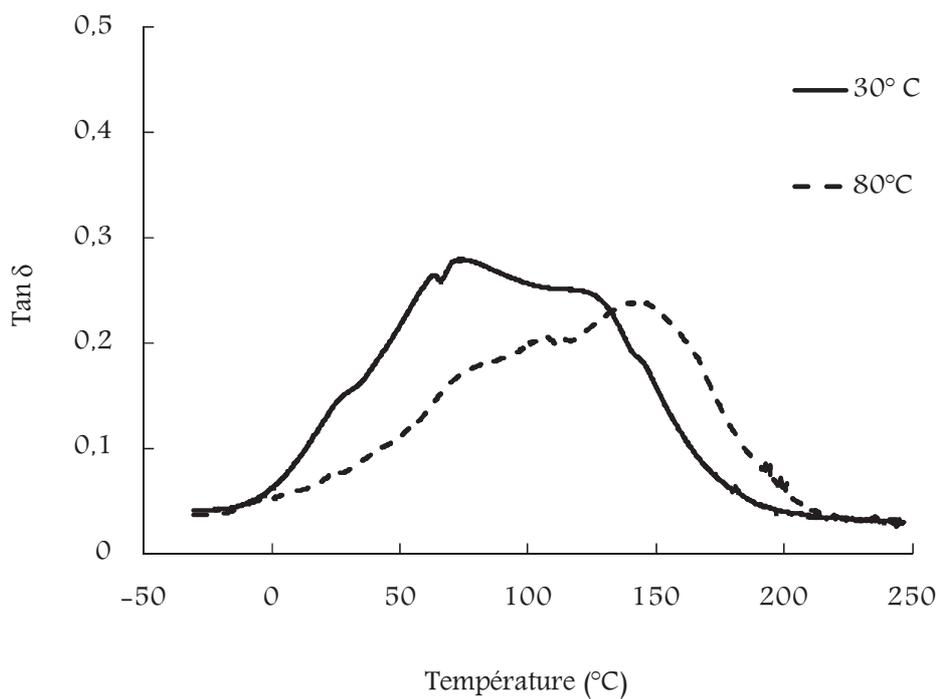


Figure 15 : Analyse DMA du mélange 75% Bis-GMA / 25 TEGDMA photopolymérisé à 30 et 80°C

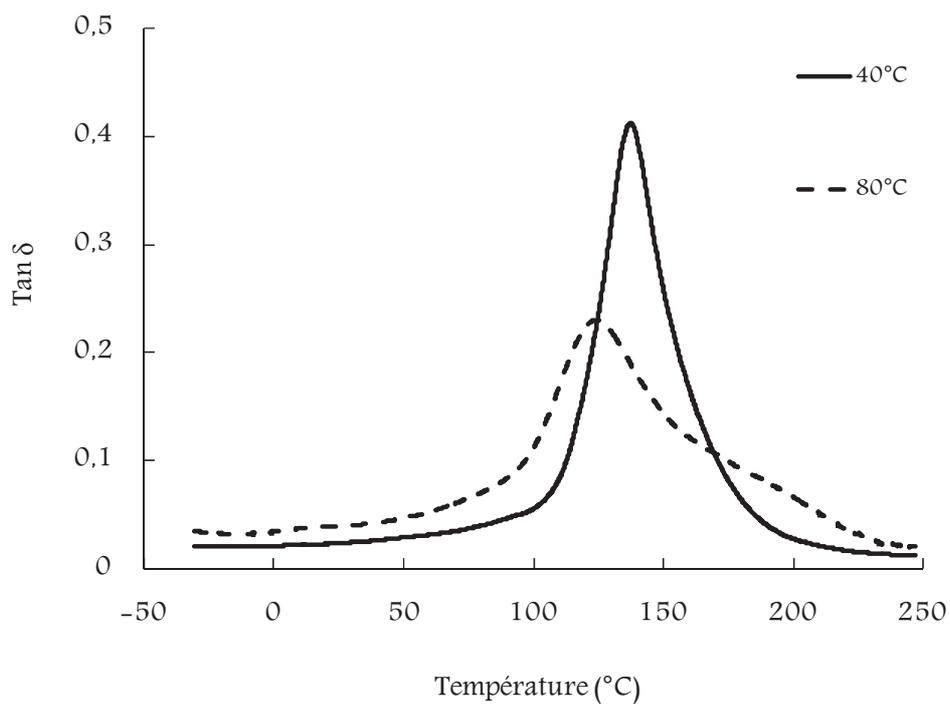


Figure 16 : Analyse DMA du mélange 75% Br-DGEBA / 25 Bis-GMA photopolymérisé à 40 et 80°C

III. Analyse TGA de silice II greffée par le 3-MPS

Les analyses ont été réalisées sous azote (20 mL/min), avec des prises d'essai variant de 15 à 25 mg. Le cycle de chauffage est le suivant :

- un chauffage jusqu'à 100°C
- un isotherme à 100°C durant une heure
- une montée de température jusqu'à 800°C à 6°C/min
- un refroidissement jusqu'à 200°C à 6°C/min.

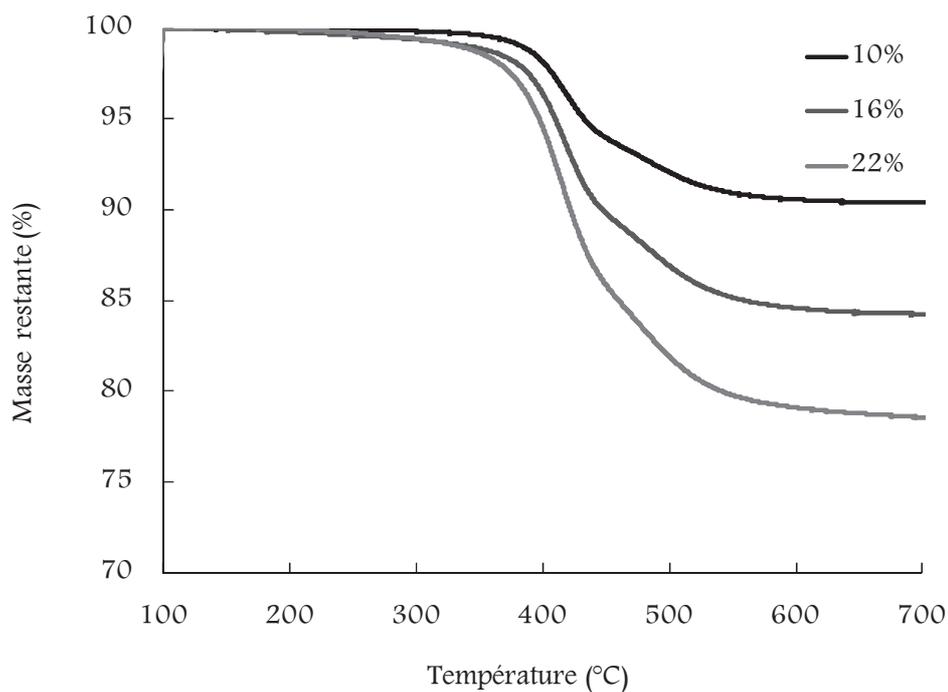


Figure 17 : Courbe TGA de la silice II greffée à 10, 16 et 22 % de MPS

IV. Cinétiques de photopolymérisation

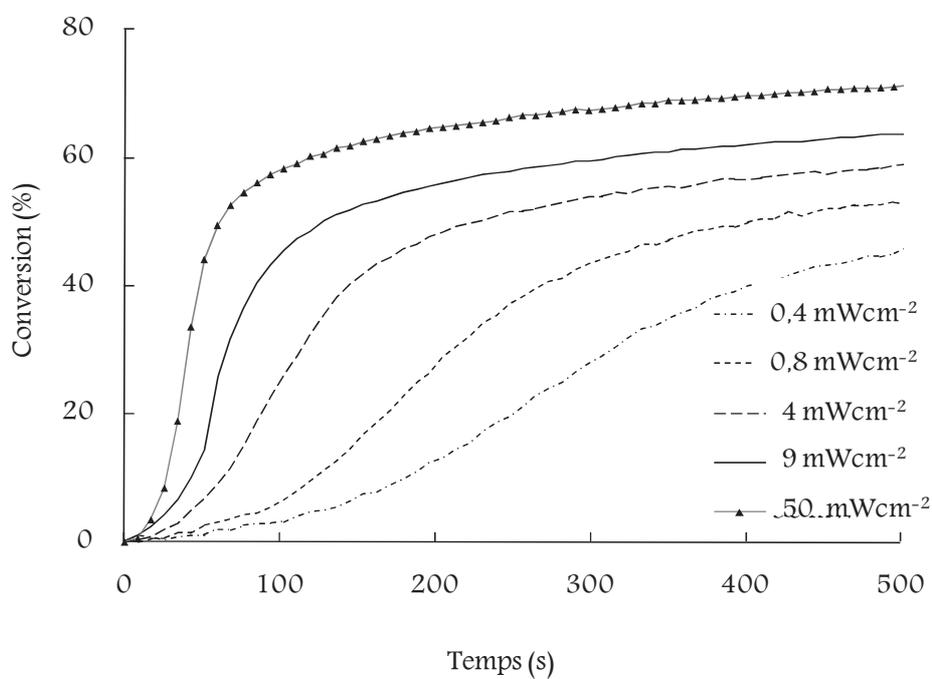


Figure 18: Cinétiques de conversion de la résine TEGDMA (1% Darocur 1173) à différentes intensités de lumière à 365 nm à 30°C

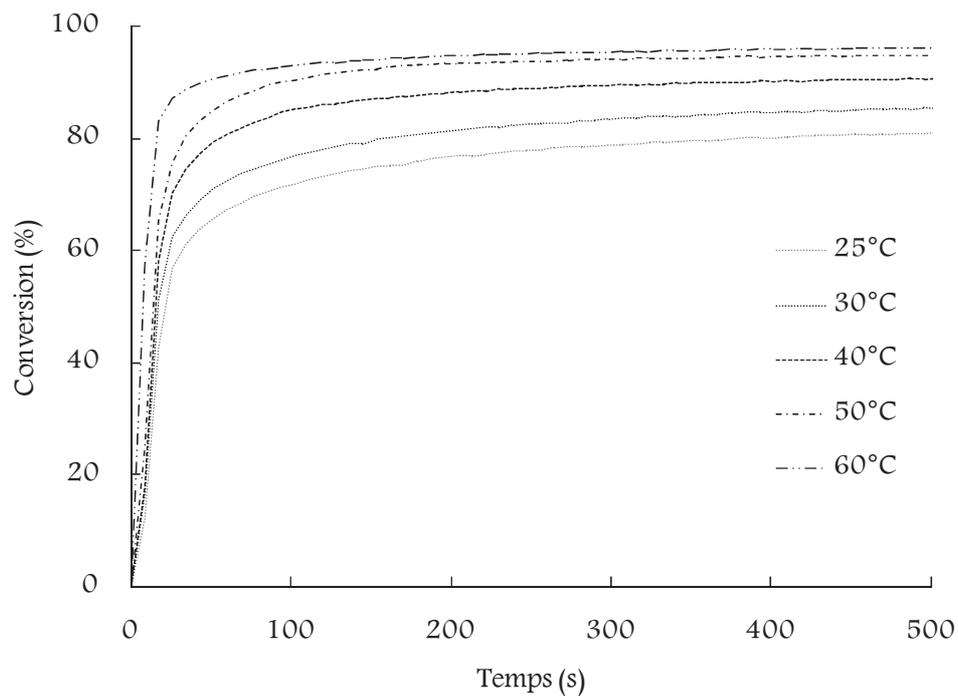


Figure 19 : Cinétiques de conversion de la résine TEGDMA (1% Darocur 1173) à différentes températures de réaction à 365 nm

Résumé

L'objectif est d'étudier les propriétés optiques de formulations composites et leur évolution durant leur photopolymérisation. Une attention particulière est portée au phénomène de diffusion de la lumière engendré par la présence de charges d'indice de réfraction différent de celui de la matrice organique. Des relations indice-conversion sont établies pour des systèmes non chargés à partir des suivis cinétiques de l'évolution de l'indice de réfraction par réfractométrie et de la conversion par spectrométrie IR réalisés pour différentes compositions, température et intensité du rayonnement. L'étude des formulations chargées montre que la diffusion de la lumière est d'autant moins marquée que l'écart d'indice de réfraction entre charges et matrice est faible et la taille des particules est grande. Une modélisation basée sur un modèle à 4 flux décrivant l'évolution du rayonnement dans l'épaisseur de l'échantillon permet d'optimiser le mode opératoire le plus adapté au matériau visé.

Mots-clés : Photopolymérisation ; composite ; indice de réfraction ; réfractométrie ; diffusion de la lumière ; modèle à 4 flux

Abstract

The aim of this work is to study optical properties of loaded formulations and their variation during photopolymerization. This study is accentuated on light scattering phenomenon which is caused by presence of fillers having refractive index different from that of the organic matrix. Using real time monitoring of photopolymerization kinetics by IR spectroscopy and by refractometry, refractive index-conversion relationships are determined for unloaded systems of different compositions and at different temperatures and radiation intensities. Studying loaded formulations shows that light scattering is even less so pronounced as the difference in refractive index between fillers and matrix is lower and as the particle size is larger. Modeling based on four-flux theory was used to describe radiation evolution in terms of sample thickness in order to optimize the most appropriate operating procedure of the desired material.

Mots-clés : Photopolymerization ; composite ; refractive index ; refractometry ; light scattering ; 4 flux model