



HAL
open science

Systèmes photoamorceurs et modèle pour la fabrication additive par photopolymérisation

Boris Metral

► **To cite this version:**

Boris Metral. Systèmes photoamorceurs et modèle pour la fabrication additive par photopolymérisation. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2020. Français. NNT : 2020MULH4024 . tel-03783634

HAL Id: tel-03783634

<https://theses.hal.science/tel-03783634>

Submitted on 22 Sep 2022

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.



THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR EN CHIMIE DES MATÉRIAUX

Présentée par :

Boris METRAL

SYSTÈMES PHOTOAMORCEURS ET MODÈLE POUR LA FABRICATION ADDITIVE PAR PHOTOPOLYMÉRISATION

Soutenue le 08 décembre 2020 devant la Commission d'Examen :

Prof. Stéphane PAROLA, École Nationale Supérieure de Lyon

Prof. Mohamed SARAKHA, Université Clermont Auvergne

Prof. Xavier ALLONAS, Université de Haute-Alsace

Prof. Christian LEY, Université de Haute-Alsace

Rapporteur

Rapporteur

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse

PRÉAMBULE

Comment rédiger de bons remerciements ? Tout d'abord, en n'intitulant pas la rubrique de manière éponyme, afin de ne pas alerter le lecteur sur le contenu de la page. Ensuite, le texte peut commencer par une phrase ou un paragraphe introductif, où est généralement énoncé que la thèse est issue de trois années de travail, et a permis à l'étudiant initial de se transfigurer en proto-chercheur. Après ce court *incipit*, le doctorant entre dans le vif du sujet et déploie une kyrielle de reconnaissances, de préférence dans l'ordre suivant :

1) Les directeurs de thèse, le Pr. Xavier Allonas et le Pr. Christian Ley, sont chaleureusement remerciés pour leurs apports scientifiques et techniques dans les moments d'épiphanie et pour leur écoute et leur aide dans les moments de doute. A cela s'ajoutent le dépassement de soi et le recul qu'ils ont permis de mûrir. Le discours doit ici être révérencieux et respectueux, mais sans jamais virer au pompeux.

2) L'institution qui a financé la recherche, *i.e.* l'Université de Haute-Alsace, et en particulier le Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM), ainsi que son directeur le Pr. Xavier Allonas et la chef de l'équipe P2M la Pr. Céline Croutxé-Barghorn, sont amplement remerciés d'avoir accueilli le doctorant et de lui avoir permis de jouir de cette opportunité, sans oublier une pleine gratitude envers les permanents de l'équipe CPCP pour leur étroite collaboration. À ce stade, le langage courant est toujours de mise, en gardant un ton juste et sobre.

3) Les collègues du centre de recherche, les autres thésards, les ingénieurs, les post-docs et tout autre personnel ayant été côtoyé dans le cadre professionnel sont également destinés à une importante reconnaissance de la part du doctorant. C'est à partir d'ici que le phrasé peut se faire plus familier, laissant transparaître un peu des liens d'affections qui peuvent s'établir pendant ce cycle triennal. En voici un exemple :

Tout d'abord, une sacrée déférence à mon collex et ami Benoît, grâce à qui j'ai eu l'occasion de quitter ma contrée natale pour démarrer cette nouvelle épopée (« Toujours plus loin, toujours plus haut, toujours Beaufort ! » #78370).

Je tiens ensuite à remercier infiniment Dhab, pour sa considération, sa diligence et tout ce qu'elle a su m'apporter au cours de ces trois ans et neuf mois (Sohoa toujours toi-même). Elle a été une source intarissable de motivation, d'encouragements et de nourriture.

Merci ensuite à Dominique pour m'avoir encadré et appris durant les six mois de Balistique. Plus que la pré-maturation du projet, ça a surtout été la mienne.

Merci à Anne-Sophie pour ses conseils et sa contribution sur l'étude de la curcumine, qui malheureusement est arrivée un peu tard pour faire partie du plat.

Merci à Latifa pour sa disponibilité et son aide toujours précieuse face à l'imbroglie administratif français et ses déboires.

Merci, bien sûr, à ceux qui ont été mes co-bureaux pendant la majeure partie de ce travail, les biens nommés Justin et Boyang. Particulièrement, je me rappellerai des calembours incessants et des séances de craquage psychologique (parfois musicales) avec Justin, dont Boyang a inlassablement fait les frais, toujours avec bonne humeur. Woff !

Préambule

Merci à Adrien pour avoir été le meilleur stagiaire du monde, et dont la contribution à ce travail mérite largement cet hommage imparfait mais sincère.

Merci à Antoine pour les explications photochimiques et les développements photographiques, il est toujours à l'é-Scout et on peut Comté sur lui.

Merci à Paul pour le chocolat suisse (Je veux maltine !) et pour les discussions strictement scientifiques ; des histoires de marche étoilée, d'expansion et de carbone altéré.

Merci au staff technique de tout temps et de tout lieu, sans qui le fonctionnement du labo et les mots fléchés du midi d'antan n'auraient pas été aussi bien assurés. Spécifiquement, je souhaiterais citer les membres actuels :

- *Merci à Lucile, pour son émerveillement systématique et toujours rafraîchissant, et son apprentissage rapide du second degré*
- *Merci à Tiffany de rire à mes blagues nulles et d'avoir accepté de nous rejoindre, Benoît et moi, dans cette pittoresque ville alsacienne. Plus y'a de Grenoblois, plus on skie !*

Mention spéciale également à d'anciens collaborateurs qui ont marqué le bureau du staff de leur empreinte : Igor (9gagboi), Tony (Borichou), Laurène (ça part en prod !), Aurélie (pro-philo-maître).

Merci à mon collègue Florian pour la découverte de toute une palette de saveurs fascinantes et d'odeurs enivrantes, de boissons gouleyantes et de sonorités entraînantes. Comme on dit, la vie ce n'est pas toujours jojo, mais c'est forcément une aventure bizarre !

Merci à Junyi pour sa joie de vivre et pour me permettre de pratiquer mon Anglais au quotidien ☺

Merci à Amina pour sa gentillesse, sa bienveillance... et son café.

Merci à Charles pour le jardin luxuriant de la terrasse et les mets dont il permet de nous délecter.

Merci à Aymeric pour son humour, parfois tranchant, parfois borderline, mais toujours inattendu.

Merci enfin à tous les autres thésards partis trop tôt, mais qui m'ont tous permis d'avancer : Pauline, Agnès, Baptiste, Julien, Johann, Leïla, David, Maxime, Liza, Mathilde.

4) Les proches, enfin, peuvent faire l'objet de remerciements, que ce soit les amis ou la famille, en gardant la légèreté du discours préétabli mais en instillant plus d'émotion à la rédaction :

Merci aux Grenoblois d'avoir fait le voyage pour venir me voir à quatre reprises, dans le désordre : Val, Illan, Frillaume, Micka, Guigui, Caro, Djé, Rémi, Océane, Jojo, Maroussia, Tristan, JP. Notre amitié est indéfectible.

Merci également aux absents qui ont eu peur de Mulhouse (sans rancune Yordan).

Merci aux amis d'ailleurs pour leur accueil inconditionnel (Grenoble, Nantes, Montpellier, Utrecht, Bruxelles), je ne suis pas près de l'oublier.

Merci à mon cousin Valentin d'être là, tout simplement. Proche géographiquement certes, mais surtout humainement.

Merci à mes frères et sœurs, à ma tatie marraine, à mon parrain Bruce Willis, à mes oncles et mes tantes, mes cousins et cousines et mes grands-parents.

Enfin et surtout, merci à mes parents, de cœur et de sang, pour tout ce qu'ils ont fait pour moi et pour leur soutien sans faille dans tout ce que j'entreprends. Je vous dédie cette thèse.

Un dernier conseil général serait de ne pas trop s'épancher dans ses remerciements, en restant concis, sans emphase ni circonvolutions.

Sans transition, le doctorant peut inviter le lecteur à lire l'épigraphe de début de thèse (page suivante), que l'on pourrait ici se targuer d'être un apophtegme.

*"We shall not cease from exploration
And the end of all our exploring
Will be to arrive where we started
And know the place for the first time."*

T. S. Eliot

Table des matières générale

Liste des abréviations	9
INTRODUCTION GÉNÉRALE	11
CHAPITRE I : PRINCIPES DE PHOTOPOLYMÉRISATION ET APPLICATION EN FABRICATION ADDITIVE	21
Introduction	25
I) Formulation photosensible pour l'impression 3D photochimique	26
1) Résines monomères ou oligomères	26
a) Acrylates	26
b) Epoxydes	30
c) Thiol-ènes	32
2) Photoamorceurs	33
a) Considérations photochimiques	33
b) PIS de Type I	36
c) PIS de Type II	38
d) PIS à trois composants	40
3) Additifs	42
II) Fabrication additive	42
1) Aperçu des technologies	42
2) Photopolymérisation en cuve	44
a) Historique	44
b) SLA vs. DLP	45
c) Sources d'irradiation	46
d) Top-Down et Bottom-up	47
e) Post-traitement	49
3) Techniques dérivées	50
Conclusion	52
Références bibliographiques	53
CHAPITRE II : BENCHMARK DES SYSTÈMES PHOTOAMORCEURS EN IMPRESSION 3D EN CUVE	57
Introduction	61
I) Modèle de Jacobs	62
1) Contexte et historique	62
2) Équation et courbe de travail	62
3) Limitations et perspectives	66
II) Études photochimiques en impression 3D en cuve	68
1) PIS de Type I	68
2) PIS de Type II	69
3) PIS photocycliques	69
III) Études E_c/D_p en impression 3D en cuve	71

1) PIS de Type I	71
2) PIS de Type II	72
IV) Essais de corrélation entre étude photochimique et E_c/D_p	73
1) Modèle d'absorption et modèle d'épuisement des inhibiteurs	73
2) Modèle de consommation des radicaux	76
3) Modèle avec résolution transversale	78
4) Modèle avec conversion et photorhéologie	80
5) Modèle de réponse de la résine à l'irradiance	81
6) Modèle avec point de gel et conversion en profondeur	83
Conclusion	87
Références bibliographiques	89
CHAPITRE III : DÉVELOPPEMENT MÉTHODOLOGIQUE PAR L'UTILISATION D'UN SYSTÈME DE RÉFÉRENCE	95
Introduction	99
I) Choix du système	100
1) Propriétés optiques	100
2) Etude de viscosité	102
3) Tests d'impression	104
4) Mesures de conversion	105
II) Mise en place de la méthode de mesure E_c/D_p	108
1) Méthode Autodesk	108
2) Variante avec plusieurs films	110
3) Méthode avec LED	112
III) Variation des concentrations en TPO et BBOT	119
1) Concentration en BBOT	119
2) Concentration en TPO	123
3) Vue d'ensemble	126
Conclusion	130
Références bibliographiques	131
CHAPITRE IV: MODÈLE PHOTOCHIMIQUE D'UN SYSTÈME TROIS COMPOSANTS POUR L'IMPRESSIION 3D DLP	133
Introduction	137
I) Etude des mécanismes photochimiques	139
1) Désactivation de SFH^+ par TPB	139
2) Désactivation de SFH^+ par TA	140
II) Cinétiques de photopolymérisation	142
1) Influence du troisième composant et de l'irradiance	142
2) Modélisation	144
3) Influence de la concentration en SFH^+	147
III) Expériences de polymérisation en profondeur (E_c/D_p)	149
1) Courbes de travail	149

Table des matières générale

2) Modélisation _____	153
3) Fabrication additive _____	155
Conclusion _____	158
Références bibliographiques _____	159
CONCLUSION GÉNÉRALE _____	163
MATÉRIEL ET MÉTHODES _____	169
Matériaux _____	171
Spectres d'absorption _____	171
Mesures de viscosité _____	171
Photolyse laser éclair (LFP) _____	171
Infrarouge à transformée de Fourier (RT-FTIR) _____	171
Polymérisation en profondeur (méthode optimisée) _____	172
Fabrication additive _____	173
Mode opératoire détaillé de l'imprimante B9Creator _____	174
ANNEXES _____	191
Annexe 1 : Détails des techniques de fabrication additive _____	193
Annexe 2 : Démonstration de l'équation de Jacobs dans le cas d'une imprimante DLP _	198
Annexe 3 : Tableau des formules chimiques _____	199
Références bibliographiques _____	214
TRAVAUX CONNEXES _____	217

Liste des abréviations

Symbole	Désignation anglaise	Equivalent français
ΔG_{ET}	Electron Transfer Gibbs Free Energy Variation	Variation d'énergie libre de Gibbs du transfert d'électron
ATR	Attenuated Total Reflectance	Réflectance totale atténuée
BBOT	(2,2'-(2,5-thiophenediyl)bis(5-tertbutylbenzoxazole))	-
Cd	Cure depth	Profondeur de polymérisation
CLIP	Continuous Liquid Interface Production	-
Conv _{max}	Maximum Conversion	Conversion maximale
DLP	Digital Light Processing	Traitement numérique de la lumière
Dp	Depth of penetration	Profondeur de pénétration
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Calorimétrie différentielle à balayage
E _c	Critical Energy	Énergie critique
E _{ox}	Oxidation Potential	Potentiel d'oxydation
E _{red}	Reduction Potential	Potentiel de réduction
k _{TA}	Quenching rate constant of SFH [•] by TA	Constante de désactivation de SFH [•] par TA
k _{TPB}	Quenching rate constant of SFH ⁺ by TPB	Constante de désactivation de SFH ⁺ par TPB
LFP	Laser Flash Photolysis	Photolyse Laser Éclair
Mes	Mesyl = CH ₃ SO ₂ ⁻	Mésyle = CH ₃ SO ₂ ⁻
PA	Photoinitiator	Photoamorceur
PAbs	Photoabsorber	Photoabsorbeur
PC	Propylene carbonate	Carbonate de propylène
PCIS	Photocyclic Initiating System	Système amorceur photocyclique
PDMS	Polydimethylsiloxane	Polydiméthylsiloxane
PIS	Photoinitiating System	Système photoamorceur
PR48	Prototyping Resin n°48	-
PRC	Free Radical Polymerization	Polymérisation radicalaire en chaîne
Rp _{max}	Maximum Rate of Polymerization	Vitesse maximale de polymérisation
⁰ SFH ⁺	Safranin O fundamental state	Safranine O à l'état fondamental
¹ SFH ⁺	Safranin O singlet state	Safranine O à l'état singulet
³ SFH ⁺	Safranin O triplet state	Safranine O à l'état triplet
SFH ⁺	Safranin O	Safranine O
SFH [•]	Semi-reduced Safranin O	Safranine O semi-réduite
SLA	Stereolithography apparatus	Stéréolithographie
SR349	Ethoxylated Bisphenol A Diacrylate	Diacrylate de bisphénol A éthoxylé
TA	Triazine A	Triazine A
TEP	Photoinduced Electron Transfer	Transfert d'électron photoinduit
t _{inhib}	Inhibition time	Temps d'inhibition
TPB	Tetrabutylammonium tetraphenylborate	Tétraphénylborate de tétrabutylammonium
TPO	(2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphineoxide)	-
V/SCE	Tension (in Volts) vs. Saturated Calomel Electrode	Tension (en volts) par rapport à une électrode au calomel saturé

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Comme souvent, la nature a devancé l'Homme. Elle pratique l'assemblage couche par couche depuis des temps immémoriaux, grâce aux formations alluviales. Les stalagmites en sont l'exemple le plus flagrant, avec leurs dépôts sédimentaires s'empilant les uns sur les autres au rythme des siècles (Figure 1, gauche). On pourrait aussi nommer les strates géologiques, particulièrement visibles dans les milieux montagneux comme les Alpes, où les roches sont à l'affleurement des falaises (Figure 1, droite). Ces observations ont mené à la discipline connue de nos jours comme la topographie, qui s'efforce à cartographier la répartition des reliefs dans un paysage en les superposant en couches (Figure 1, bas).

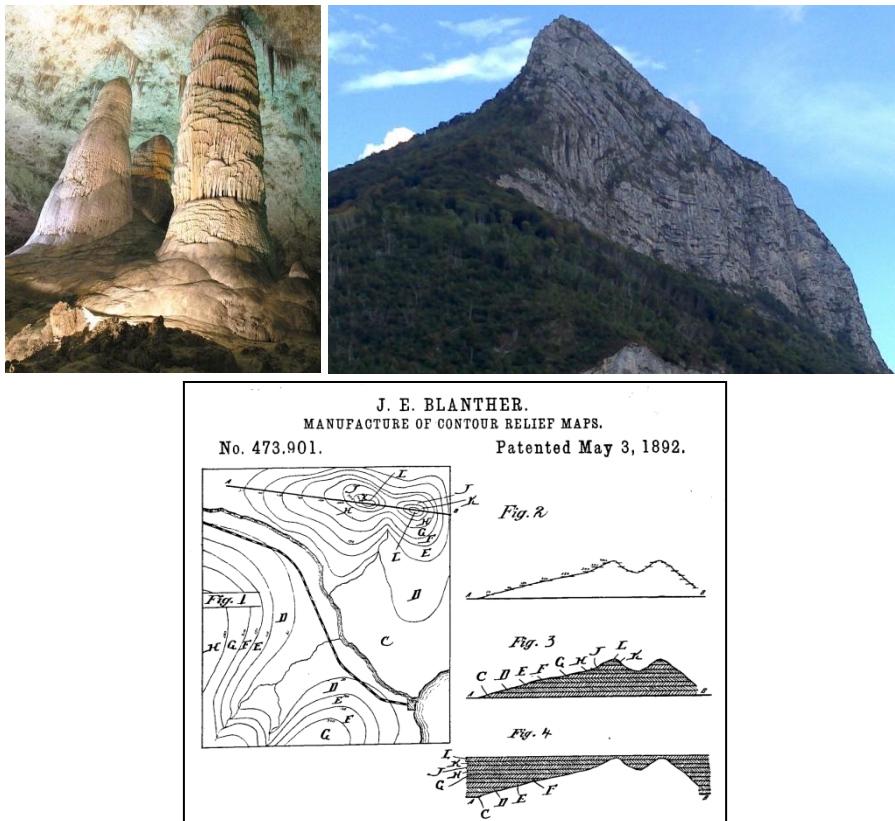


Figure 1 : Stalagmite avec couches visibles (gauche)^[1], exemple de strates sur le massif du Néron à Saint-Egrève, près de Grenoble (droite)^[2] et premier exemple de topographie (bas)^[3]

De là a pu surgir l'idée de recréer des objets en trois dimensions à l'aide de machines reproduisant cet amoncellement de matière. Cette notion de reconstruction matérielle transparait dans l'étymologie du premier nom donné à cette technique, la stéréolithographie. En effet, le mot grec « stereo » signifie « solide » et « lithographie » veut dire « écrire » selon la même racine, donc littéralement « écrire du solide ».

C'est seulement par la suite que le terme impression 3D est apparu, quand la technologie s'est ouverte au marché mondial. Néanmoins, ce terme est uniquement employé pour le grand public, la désignation technique utilisée dans l'industrie étant « fabrication additive ». Cette dénomination est construite par opposition à la fabrication soustractive, qui elle consiste à tailler l'objet voulu dans un bloc : on soustrait donc de la matière (Figure 2, haut). Dans la fabrication additive, on ajoute des couches de matières les unes sur les autres pour former la pièce (Figure 2, milieu). Ce procédé permet d'accéder à des géométries bien plus complexes que les techniques conventionnelles comme le moulage par injection (Figure 2, bas).

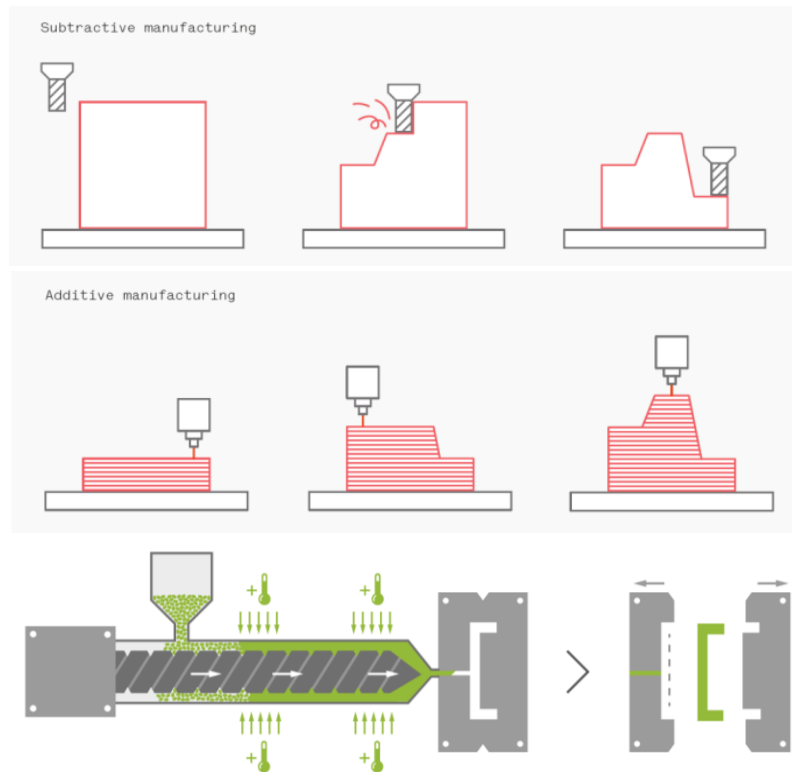


Figure 2 : Comparaison entre fabrication soustractive (haut), fabrication additive (milieu)^[4] et moulage par injection (bas)^[5]

Le marché de l'impression 3D subit un véritable essor depuis ces dernières années. Un rapport de la société 3DHubs paru cette année^[6] fait état de nombreux chamboulements et évolutions dans ce domaine, dont un condensé est proposé dans la suite de cette introduction.

Tout d'abord, les start-up avec des activités dans l'impression 3D ont levé plus de 1,1Mrd\$ durant la seule année 2019, avec un total de 3Mrd\$ depuis leur apparition.

Les investissements dans l'impression 3D sont principalement centralisés aux Etats-Unis avec des compagnies comme Carbon (2,4Mrd\$), Desktop Metal (1,5Mrd\$) et Formlabs (1Mrd\$) qui ont leur siège social sur le sol américain.

Cependant, la scène des start-up en impression 3D est en train de changer avec des financements venant d'investisseurs privés et de programmes nationaux en augmentation à la fois en Chine et en Europe. Tout ceci dans l'objectif de promouvoir la compétitivité des économies locales de fabrication additive. Il est également observé une augmentation du nombre d'investissements dans les applications d'impression 3D, particulièrement dans les secteurs du spatial et du médical. En 2019, le marché mondial de l'impression 3D était estimé entre 9,9Mrd\$ et 15Mrd\$, montrant une croissance de 25% par an depuis 2014. Les analystes prévoient une croissance similaire dans les 5 prochaines années, atteignant 35Mrd\$ en 2024. Il a été reporté dans une enquête que sur 900 compagnies, 65% utilisent déjà l'impression 3D et 18% sont en train de considérer leur mise en application dans un futur proche.

En revanche, les ventes d'imprimantes 3D de bureau ont subi un déclin en 2018, signifiant que le secteur des consommateurs n'est pas une cible de marché valable pour la technologie.

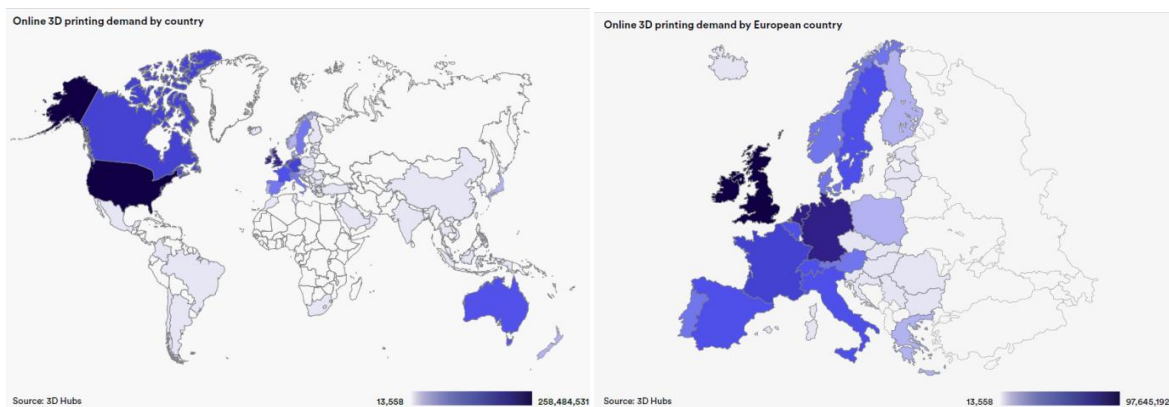


Figure 3 : Carte mondiale (gauche) et européenne (droite) de la demande en impression 3D depuis la plateforme en ligne 3DHubs^[6]

La **Figure 3** donne un aperçu de la distribution globale de la demande en impression 3D sur internet depuis la plateforme 3DHubs. Elle représente la localisation des consommateurs qui ont commandés collectivement plus de 550 000 pièces imprimées en 3D en 2019. L'Amérique du Nord et l'Europe s'imposent clairement comme leaders dans l'impression 3D par internet, représentant ensemble plus de 95% de la demande globale.

Comparée à 2018, la valeur totale des pièces imprimées en 3D a augmenté de 300%, alors que le nombre d'objets imprimés n'a pas évolué à un rythme aussi important. Ceci est un indicateur clair que l'impression 3D en ligne s'est éloignée du marché consommateur à faible budget, pour se tourner vers les flux opérationnels des utilisateurs professionnels qui ont de plus hautes exigences en termes de performance et qualité et les moyens financiers nécessaires.

En Europe, plus de 230 000 pièces ont été imprimées pour les utilisateurs en 2019 à travers la plateforme 3DHubs, ce qui représente 30 000 de moins qu'aux États-Unis. Le Royaume-Uni mène la danse, avec presque 100 000 pièces imprimées en 2019 (et délivrées à plus de 7000 consommateurs), ce qui représente 44% de la demande totale en Europe. Les Pays-Bas arrivent deuxième et l'Allemagne juste derrière avec 30 000 pièces, la France suivant juste après avec plus de 15 000 pièces.

La demande en ligne en Europe suit un schéma similaire à la demande aux États-Unis, portée par les pays qui ont un fort focus sur l'innovation technologique, le matériel et la fabrication.

Il a été observé que l'immense majorité de toutes les commandes (plus de 80%) était composée de moins de 20 pièces, montrant que le prototypage rapide est toujours l'utilisation première de l'impression 3D.

Concernant maintenant la demande par matériau et par type d'impression 3D, les pièces produites à partir de polymères thermoplastiques avec des imprimantes à filaments correspondent à approximativement deux tiers de la demande totale, quand les commandes de pièces métalliques sont presque 100 fois inférieures. En considérant la valeur ajoutée, les plastiques de prototypage ont toujours la plus grande part de marché, mais les résines suivent de très près.

Pour les procédés d'impression 3D, le filament fondu est le leader incontesté à la fois en nombre total de pièces imprimées et en valeur totale des pièces. Cela peut être attribué à la prolifération de ces systèmes, due à leur faible coût.

Après cet aperçu du marché mondial, une illustration plus concrète de l'intérêt de la fabrication additive est proposée dans la suite de cet exposé, à travers deux applications tangibles.

Premièrement, un déploiement récent des technologies de fabrication additive peut être exemplifié dans l'actuelle crise sanitaire mondiale liée au nouveau coronavirus, le SARS-COV-2, responsable de la maladie COVID-19. Durant cette pandémie, des machines d'impression 3D, majoritairement FDM ou SLS, ont été et continuent d'être mises à contribution dans de nombreux pays à travers le monde pour fabriquer sur mesure et à cadence élevée pléthore de pièces pour lutter contre l'épidémie.

Ainsi, des entreprises spécialisées dans l'impression 3D, ou non, ont dédié une partie de leur parc industriel pour imprimer :

- Des valves à oxygène pour appareil respiratoire (Isinnova, Alrwolf3D, Photocentric, Roboze)
- Des masques réutilisables (Roboze, 3D Systems)
- Des poignées de porte main libre (Materialise, BCN3D)
- Des visières de protection (Stratasys, Prodways, iMakr, 3DSystems, Solvay/Boeing, Nissan)
- Des lunettes de sécurité (Chine)
- Des ustensiles pour kits de test (Protolabs, Formlabs, Carbon, 3DSystems)
- Des pièces pour ventilateur (3DHubs, Ferrari, EnvisionTEC, 3DSystems)
- Et même des cabines de quarantaine faites avec des déchets de construction urbaine en Chine (Winsun, voir [Figure 4](#))

Les modèles 3D de certains de ces objets ont de surcroît été mis en ligne sur internet gratuitement afin de permettre à toute personne possédant une imprimante à domicile de participer à l'effort collectif, en téléchargeant simplement le fichier sur son ordinateur personnel. La communauté peut également proposer des adaptations ou des améliorations pour les pièces en les téléversant sur des sites web open source dédiés (comme Autodesk Tinkercad).



Figure 4 : Cabines de quarantaine imprimées en 3D par la société Winsun en Chine^[7]

Deuxièmement, la fabrication additive pourrait avoir un rôle primordial dans l'expansion humaine hors de notre planète bleue. Les spationautes, astronautes, cosmonautes, et autres taïkonautes pourraient embarquer à leur bord des machines d'impression 3D et des matériaux de base en quantité raisonnable. Cela pourrait leur permettre, une fois en mission, de fabriquer sur demande des pièces manquantes ou défectueuses, les plans étant envoyés depuis la Terre. À vrai dire, l'ISS (la station spatiale internationale) possède déjà à l'heure actuelle des imprimantes 3D pour mettre en application cette prérogative.

Du reste, c'est surtout pour des missions à long terme que la fabrication additive pourrait révéler tout son potentiel dans le domaine spatial. En effet, cette technologie permettrait de s'affranchir des contraintes de poids de la charge au lancement, car la matière première pourrait être directement prélevée sur place par l'imprimante pour fabriquer des objets. Dans le cas de la conquête lunaire, il serait envoyé un module gonflable accompagné d'un ou deux robots imprimeurs pour commencer, qui utiliseraient la poussière et le régolithe lunaire pour construire couche par couche un dôme au-dessus du module gonflé (Figure 5, gauche). Il existe ainsi dans la littérature de nombreuses propositions pour des bases lunaires ou martiennes entièrement construites par cette méthode (Figure 5, droite).

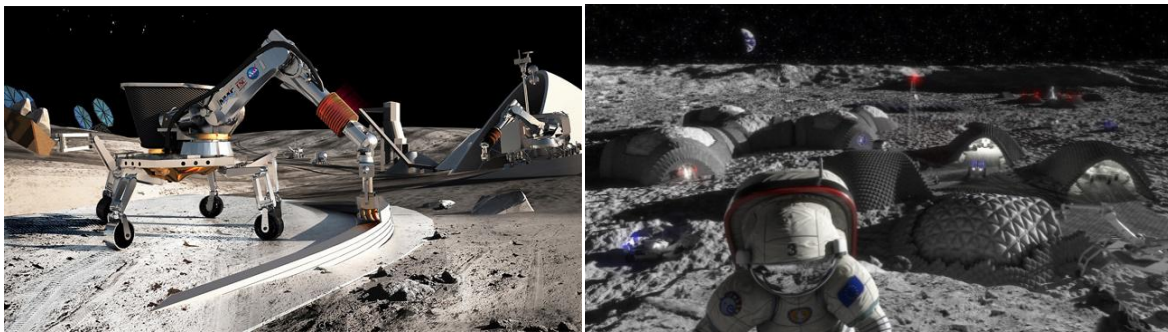


Figure 5 : Concept de robot imprimeur utilisant le régolithe lunaire (gauche)^[8] et vue d'artiste d'une base lunaire façonnée par ce procédé (droite)^[9]

En définitif, quel que soit l'avenir que la science et l'humain nous préparent, la fabrication additive aura un rôle important à y jouer, de près ou de loin, maintenant ou demain. Elle ne pourrait être qu'un épiphénomène d'une transfiguration plus profonde de notre civilisation. Et il est fort à parier que nous n'avons pas encore atteint le plein potentiel de cette technologie, avec par exemple l'arrivée de l'impression 3D alimentaire (agroécologie, bionomie), l'avènement des tissus et prothèses organiques (transhumanisme) et l'apparition de l'impression 3D moléculaire (génie génétique et eugénisme).

De toutes ces observations, ces réflexions, combinées à l'expérience du laboratoire dans le domaine des résines photopolymérisables et de la photochimie, naquit logiquement ce travail de recherche. Ce dernier a eu pour objectif de développer de nouveaux systèmes photoamorceurs pour l'impression 3D photochimique visant la fabrication de nouveaux matériaux hautes performances. Pour cela, il s'est structuré autour de trois points pivots décrits ci-après.

Avant toute chose, le premier chapitre présente les technologies d'impression 3D, et plus spécifiquement les techniques photochimiques et leurs particularités. Il s'intéresse également aux principes de la photopolymérisation et aux mécanismes associés selon les types de monomères et de photoamorceurs utilisés.

Le second chapitre passe en revue l'ensemble des systèmes photoamorceurs employés dans l'impression 3D photochimique et trouvés dans la littérature. Pour cela, un benchmark à deux entrées est réalisé, avec d'un côté les études sur les paramètres photochimiques et de l'autre celles sur les paramètres d'impression. Enfin, ces deux aspects sont mis en relation à travers des modèles empiriques établis dans la dernière décennie.

Dans le troisième chapitre, une méthodologie est établie pour la mesure des paramètres d'impression 3D grâce à une formulation de référence. Après avoir sélectionné cette dernière en la comparant aux résines obtenues du fournisseur, elle subit une série d'expériences afin d'obtenir une technique robuste et reproductible. La méthode mise en place est alors utilisée pour un cas pratique cherchant à déterminer l'impact des concentrations en composés optiquement actifs sur les paramètres d'impression.

Enfin, au vu des données recensées dans l'analyse comparative précédente, il apparaît de prime abord que les systèmes photoamorceurs complexes ont été largement sous-utilisés dans le domaine de la fabrication additive. Par-dessus tout, les systèmes à trois composants sont très peu représentés, malgré leur efficacité bien connue en photochimie. Il a donc été mis en œuvre dans un ultime chapitre un nouveau système à trois composants basé sur la Safranine O et dont les caractéristiques d'impression et de photopolymérisation ont été amplement étudiés. L'utilité de la formulation en impression 3D DLP est démontrée, à laquelle on peut ajouter la création d'un modèle permettant de lier photochimie et impression 3D.

Références

- [1] Scribol, *The Largest Stalactites and Stalagmites on Earth*, **2018**, consulté à l'adresse : <https://scribol.com/outdoor-sports/caving/the-largest-stalactites-and-stalagmites-on-earth/3/>
- [2] Wikimonde, *Néron (Isère)*, **2014**, consulté à l'adresse : http://wikimonde.com/article/Néron_%28Isère%29
- [3] J. E. Blather, US473901A, **1892**.
- [4] A. B. Varotsis (3DHubs), *3D Printing vs. CNC Machining*, consulté à l'adresse : <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/3d-printing-vs-cnc-machining>
- [5] Nurel Biopolymers, *Injection Moulding*, consulté à l'adresse : <https://nurelbiopolymers.com/en/products/injection/injection-moulding>
- [6] 3DHubs Manufacturing LLC, *3D printing trends 2020 - Industry highlights and market trends*, **2020**, disponible à l'adresse : <https://www.3dhubs.com/get/trends/>
- [7] Winsun, *Yingchuang 200 sets of 3D printed donation isolated houses urgently need supporting facilities*, consulté à l'adresse : http://www.winsun3d.com/En/News/news_inner/id/544
- [8] W. Fenlon (Adam Savage's Tested), *Research Project Explores Potential of 3D-Printed Lunar Settlements*, **2012**, consulté à l'adresse : <https://www.tested.com/science/space/3553-research-project-explores-potential-of-3d-printed-lunar-settlements-video/>
- [9] European Space Agency, *Winning ideas for 3D printing on the Moon*, **2019**, consulté à l'adresse https://www.esa.int/Enabling_Support/Space_Engineering_Technology/Winning_ideas_for_3D_printing_on_the_Moon

**CHAPITRE I : PRINCIPES DE
PHOTOPOLYMÉRISATION ET
APPLICATION EN FABRICATION
ADDITIVE**

Table des matières

Introduction	25
I) Formulation photosensible pour l'impression 3D photochimique	26
1) Résines monomères ou oligomères	26
a) Acrylates	26
b) Epoxydes	30
c) Thiol-ènes	32
2) Photoamorceurs	33
b) PIS de Type I	36
c) PIS de Type II	38
d) PIS à trois composants	40
3) Additifs	42
II) Fabrication additive	42
1) Aperçu des technologies	42
2) Photopolymérisation en cuve	44
a) Historique	44
b) SLA vs. DLP	45
c) Sources d'irradiation	46
d) Top-Down et Bottom-up	47
e) Post-traitement	49
3) Techniques dérivées	50
Conclusion	52
Références bibliographiques	53

Introduction

La photopolymérisation est une réaction chimique impliquant un processus de transformation de monomères en polymère sous l'action de lumière UV ou visible (et dans certains cas rayons gamma, rayons X ou faisceau d'électrons). Les molécules réactives appelées unités répétitives se lient entre elles par des liaisons covalentes afin de former les chaînes macromoléculaires qui vont constituer un réseau 3D solide.

Contrairement à une polymérisation thermique classique, la photopolymérisation ne nécessite pas de chaleur pour durcir la résine et permet une vitesse de polymérisation beaucoup plus élevée (de l'ordre de la seconde à la minute, par rapport à plusieurs heures par voie thermique). Elle peut aussi avoir lieu sans solvant, sans déchet ou sous-produit et avec des quantités très faibles de photoamorceur (typiquement 0,1%), ce qui en fait une technique respectueuse des principes fondateurs de la chimie verte.

On distingue trois principaux types de photopolymérisation :

- Cationique, où les centres actifs chargés positivement (de type carbocation) permettent la création de macromolécules à partir de monomères vinyliques ou hétérocycliques
- Anionique, avec cette fois des centres actifs chargés négativement (de type carbanion) générés par des amorceurs de type photobase par exemple, qui induisent la polymérisation des monomères vinyliques, diènes, acrylates et hétérocycliques
- Radicalaire, où la polymérisation en chaîne de monomères insaturés s'opère à l'aide de radicaux carbonés réactifs

Plus précisément, nous allons voir le cas des monomères acrylates et de leur polymérisation radicalaire en chaîne, que l'on réfèrera sous le terme « PRC ». Cette réaction suit les mécanismes de polymérisation en chaîne, comme définit par Paul Flory en 1953^[1]. La source d'irradiation joue uniquement le rôle d'activation de l'amorceur, elle n'interfère pas avec les étapes subséquentes de propagation et de terminaison des chaînes macromoléculaires, propres à toute polymérisation en chaîne.

Le premier à avoir démontré la réaction en chaîne radicalaire photoinduite à l'aide du bromure de vinyle homopolymérisé sous UV est Ivan Ostromislensky dans les années 1910^[2-4] qui a surtout étudié la polymérisation du caoutchouc synthétique. Par la suite, dans les années 60, plusieurs autres composés comme l'amorceur 2,2-azobisisobutyronitrile ont montré une tendance à se dissocier en présence d'une source lumineuse et furent immédiatement utilisés comme photoamorceurs pour l'industrie des polymères^[5].

La photopolymérisation est de plus en plus utilisée dans l'industrie de la fabrication additive, notamment pour les vitesses d'impression rapides et les résolutions très élevées qu'elle permet d'atteindre. C'est pourquoi, après avoir listé les différents composants d'une formulation photopolymérisable et explicité leurs mécanismes réactionnels, ce chapitre s'attèlera à décrire les techniques de fabrication additive existantes et plus particulièrement l'impression 3D photochimique.

I) Formulation photosensible pour l'impression 3D photochimique

1) Résines monomères ou oligomères

Il ne s'agit pas ici de faire un catalogue de tous les monomères disponibles sur le marché mais simplement de décrire les différentes classes de résines utilisées en impression 3D, leurs avantages et inconvénients et leurs principaux mécanismes réactionnels.

a) **Acrylates**

Les monomères (méth)acrylates sont sans aucun doute les plus utilisés en impression par photopolymérisation, de par leur réactivité, leur variété et leur disponibilité. Ce sont des esters contenant une double liaison carbone-carbone et faisant donc partie de la famille des vinyles (**Figure 1**). Les résines peuvent aussi être des oligomères (parfois appelés pré-polymères) dont la chaîne est constituée d'une répétition de quelques motifs monomères. Typiquement, la limite entre oligomère et polymère est fixée à 2000g/mol, correspondant à un degré de polymérisation (nombre d'unités répétitives) de maximum quelques dizaines.

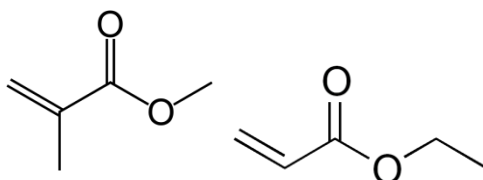


Figure 1 : Méthacrylate de méthyle (gauche) et acrylate d'éthyle (droite)

Les résines photopolymérisables pour PRC sont principalement composées de monomères et/ou oligomères diacrylates ou diméthacrylates, triacrylates voire tétraacrylates (**Figure 2**). Des monoacrylates comme l'isobornylacrylate (IBOA) peuvent aussi éventuellement servir de diluant réactif. Les (méth)acrylates téléchéliques (c'est-à-dire des difonctionnels essentiellement linéaires) amènent généralement une diminution la viscosité de la formulation et une plus grande flexibilité des chaînes une fois le polymère formé, mais la réactivité des méthacrylates est plus faible que celle des acrylates (ils sont en revanche moins toxiques). Les tri et tétraacrylates ont pour but de créer des liens entre les chaînes en formation, ils sont responsables de la réticulation du milieu. La présence d'oligomères permet souvent d'augmenter les propriétés mécaniques du matériau final en apportant résistance et dureté au réseau.

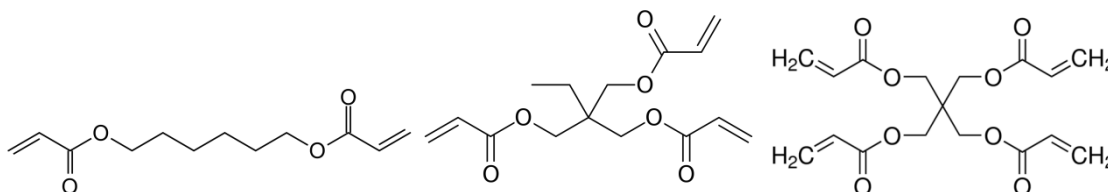


Figure 2 : Exemples de monomères : 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA, gauche), Triméthylolpropane triacrylate (TMPTA, centre) et Pentaérythritol tétraacrylate (droite)

Un point important à considérer dans le choix des constituants est le retrait volumique des pièces après impression.

Celui-ci est inhérent à la polymérisation radicalaire en chaîne, causé par la formation des liaisons C-C simples de 1,54 Å de longueur, réduisant la distance entre les chaînes guidée au préalable par la liaison C=O (3 à 5 Å)^[6]. Le retrait à 100% de conversion (noté S_m) peut être exprimé en %vol en fonction de la fonctionnalité et de la masse molaire du monomère (en g/mol) selon l'équation^[7] :

$$(1) \quad S_m = - 2,18 + 3100 \times \frac{f}{M}$$

De plus, le retrait est directement proportionnel à la conversion^[7].

On peut ainsi faire appel à plusieurs stratégies pour le diminuer, applicables en impression 3D :

- Réduire la fonctionnalité, autrement dit ajouter des monomères mono ou difonctionnels
- Augmenter la masse molaire des monomères utilisés, car cela dilue les fonctions réactives
- Diminuer la conversion atteinte durant l'impression

Dès lors, avec les résines acrylates, la lumière permet un contrôle spatial et temporel inégalé de la réaction : grâce à la très courte durée de vie des radicaux réactifs, la polymérisation n'a lieu que spécifiquement à l'endroit et au moment où arrive le rayon lumineux. En d'autres termes, une fois l'irradiation interrompue, la réaction s'arrête presque instantanément (procédé « cure on-demand »). De plus, les monomères acrylates polymérisables sous UV ne possèdent pas de conditions de stockage spécifiques, ils sont stables à température ambiante même sur le long terme (à l'abri de la lumière, de toute évidence).

À contrario, il existe deux principaux inconvénients à la PRC :

- La sensibilité des acrylates à l'oxygène cause une couche inhibée en surface qui aura alors un aspect collant et durci partiellement
- La lumière ne peut pas pénétrer en profondeur dans un matériau épais ou une formulation colorée/pigmentée qui atténue la lumière

De façon intéressante, dans le cas de l'impression 3D par photopolymérisation, ces deux problèmes deviennent alors des avantages aidant à l'optimisation du procédé de fabrication (voir plus loin la section « Photopolymérisation en cuve »).

Le mécanisme est identique à toute polymérisation radicalaire en chaîne avec les étapes classiques d'amorçage, de propagation et terminaison^[1]; à l'exception du début de l'étape d'amorçage où les radicaux libres primaires sont créés par un système photoamorceur (PIS) (voir la partie « 2) Photoamorceurs »).

Dans ce cas, la réaction du PA est extrêmement rapide et la vitesse d'amorçage dépend de la quantité de photons absorbés par seconde. Elle peut s'écrire comme le produit de l'intensité lumineuse absorbée par le PA et du rendement quantique de formation des radicaux (Φ_a) :

$$(2) \quad R_a = \Phi_a I_{abs}$$

Une fois les radicaux amorceurs générés, les monomères sont attaqués par ceux-ci pour former les premières chaînes. Le radical transfère alors un électron sur le carbone en alpha du groupe carbonyle de l'acrylate, formant une liaison carbone-carbone. Le second électron retourne sur le carbone adjacent, transformant l'ensemble en un nouveau radical (**Figure 3**).

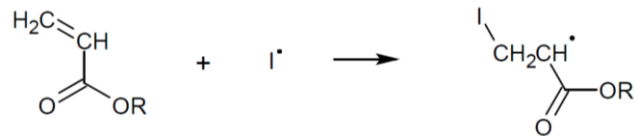


Figure 3 : Début de l'étape de propagation en PRC des acrylates^[8]

Les monomères augmentent ensuite leur longueur de chaîne en répétant le processus, attaquant le monomère suivant avec le nouveau radical formé, c'est la propagation (Figure 4).

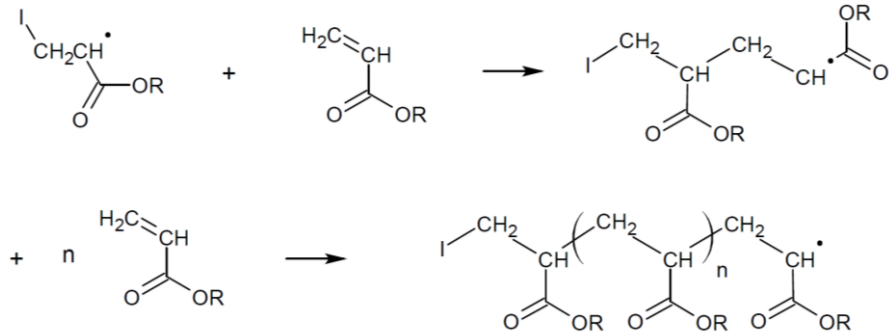


Figure 4 : Propagation de la polymérisation en PRC des acrylates^[8]

On peut définir la constante de propagation k_p et la concentration en macroradicaux $[M^*]$ telle que la vitesse de propagation soit^[9] :

$$(3) \quad R_p = k_p [M][M^*]$$

Les macrochaînes continuent de s'étendre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus assez de monomères ou que la terminaison ait lieu. Cette dernière est inévitable en PRC à cause de la haute réactivité des radicaux, il en existe plusieurs types :

- Recombinaison entre deux bouts de chaînes avec une constante de réaction $k_{t,r}$
- Dismutation, c'est-à-dire arrachement d'hydrogène d'une chaîne à l'autre avec $k_{t,d}$
- Recombinaison entre une fin de chaîne et un radical amorceur primaire, cette voie est considérée négligeable
- Occlusion, où les centres actifs (radicaux ou macroradicaux) se retrouvent enfermés par les chaînes environnantes (voie également négligée)

Dans le premier cas, il y a formation d'une liaison covalente tandis que dans le second il reste deux macromères, l'un à l'extrémité saturée et l'autre insaturée. Si l'on considère la constante de terminaison globale $k_t = k_{t,r} + k_{t,d}$, on peut écrire la vitesse de terminaison^[9] :

$$(4) \quad R_t = k_t [M^*]^2$$

Globalement, la relation qui permet de définir la vitesse de polymérisation V_p représente la variation de la concentration en monomère au cours de la réaction, elle peut s'écrire^[9] :

$$(5) \quad V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M^*]$$

Ainsi, de manière générale, on assimile la vitesse de polymérisation à la vitesse de propagation. De plus, l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire (AEQS) suppose qu'à tout instant, il y a autant de centres actifs détruits que formés. Dans le cas d'une terminaison purement bimoléculaire on a donc :

$$(6) \quad R_a = R_t$$

$$(7) \quad \Leftrightarrow \Phi_a I_{\text{abs}} = k_t [M^\bullet]^2 \Leftrightarrow [M^\bullet] = \sqrt{\frac{\Phi_a I_{\text{abs}}}{k_t}}$$

$$(8) \quad \text{Soit : } V_p = k_p [M] \times \sqrt{\frac{\Phi_a I_{\text{abs}}}{k_t}}$$

Enfin, des inhibiteurs et certaines impuretés extérieures peuvent également diminuer la vitesse de polymérisation. Le dioxygène de l'air est typiquement connu pour désactiver l'état triplet des photoamorceurs (voir partie « 2) Photoamorceurs ») et réagir préférentiellement lorsqu'il rentre en contact avec des radicaux libres, formant des radicaux peroxydes stables et peu réactifs (Figure 5). La réaction de polymérisation ne peut alors démarrer qu'une fois que tous les inhibiteurs du milieu sont consommés. L'effet de l'inhibition par l'oxygène peut être limité en travaillant à forte intensité lumineuse, avec des résines visqueuses, avec des fortes épaisseurs ou laminé entre deux substrats (voire sous atmosphère inerte). Les coamorceurs à hydrogène labile (comme les amines ou les thiols) sont également connus pour réagir avec les peroxydes et les convertir en espèces réactives (Figure 5).

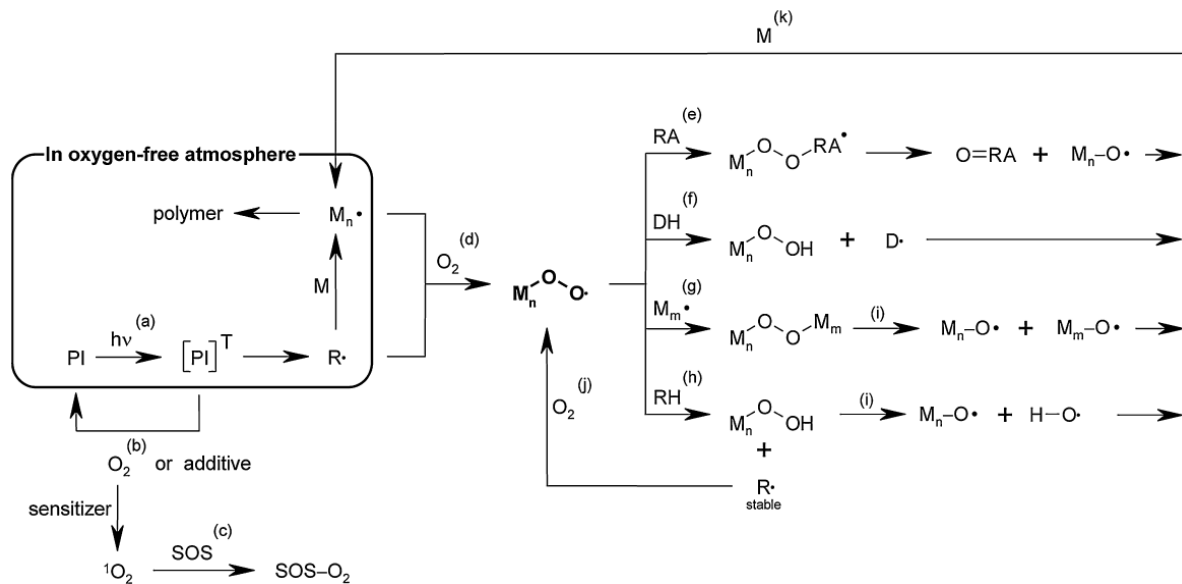


Figure 5 : Mécanismes de l'inhibition par l'oxygène et moyens pour la limiter : (a) Stratégies d'amorçage (i.e., atmosphère inerte, laminé, intensité lumineuse, choix du monomère), (b) Désactivation de l'état triplet du PA, (c) Piégeurs d'oxygène, (d) Formation de radicaux peroxy à partir des radicaux amorceurs ou des macroradicaux, (e) Agents réducteurs (f) Donneurs d'hydrogène, (g) Terminaison par recombinaison (h) Arrachement d'hydrogène, (i) Décomposition des peroxydes, (j) Piégeage d'une molécule d'oxygène, and (k) Réamorçage de la polymérisation.^[10]

Dans une moindre mesure, l'effet Trommsdorff ou effet de gel^[11] est un autre aspect de la PRC qu'il faut prendre en compte. Il correspond dans un premier temps à une forte auto-accélération de la vitesse de polymérisation, causant dans un second temps une augmentation drastique de la viscosité du milieu réactionnel. A terme, ceci a pour effet de diminuer la vitesse de diffusion des macroradicaux puis de les piéger, et donc de limiter le taux de conversion final. La réaction étant exothermique, dans le cas de gros volumes il y a également un risque d'échauffement du milieu et d'emballement de la réaction. Selon Norrish, Smith et Trommsdorff^[11,12], cet accélération serait due à une diminution de la terminaison, puisque dans un milieu devenu visqueux les macrochaînes ont plus de chance de réagir avec des radicaux primaires, de petite taille, qu'avec des macroradicaux (réaction-diffusion). Dans une polymérisation radicalaire d'acrylates multifonctionnels, l'effet Trommsdorff a lieu très tôt, vers 10% de conversion.

Nota Bene : En PRC il existe également des réactions de transfert de chaînes impliquant un arrachement d'hydrogène et aboutissant à la destruction d'un seul radical et la création d'un autre, souvent peu réactif. Il en existe au moins quatre types qui ne seront pas détaillés ici, car non pertinent dans le cadre de notre étude : transfert au monomère, à l'amorceur, au polymère, ou à un agent de transfert de chaîne.

b) Epoxydes

Les époxydes (ou simplement « époxys ») sont d'autres monomères ou prépolymères réactifs utilisés en fabrication additive par photopolymérisation, contenant des fonctions également appelées époxydes. Ces fonctions, parfois appelées oxiranes, sont des éthers cycliques à deux atomes de carbone et un atome d'oxygène, en configuration proche d'un triangle équilatéral (**Figure 6**). Cette disposition engendre de fortes contraintes, ce qui leur confère une réactivité supérieure à la plupart des autres éthers.

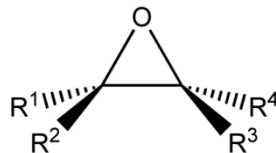


Figure 6 : Structure générale d'un composé époxydé

Les monomères époxys les plus utilisés sont des difonctionnels cycloaliphatiques comme le 3',4'-cyclohexanecarboxylate d'époxy-3,4 cyclohexylméthyle (ECC) ou le 1,2-Cyclohexane dicarboxylate de bis(2-oxiranylméthyle) (**Figure 7**) car les groupes époxydes de ces molécules ont tendance à être plus réactifs que les groupes époxydes présents sur les aliphatiques linéaires ou sur les aromatiques. Ces monomères présentent également une viscosité relativement faible à température ambiante, les rendant facile à manipuler.

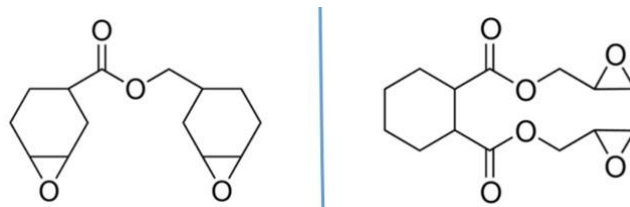


Figure 7 : Structure chimique de l'ECC (gauche) et du 1,2-Cyclohexanedicarboxylate de bis(2-oxiranylméthyle) (droite)

Le principal avantage des monomères époxys par rapport aux acrylates est le retrait beaucoup moins important des pièces polymérisées grâce à l'ouverture de cycle mise en jeu dans la réaction. Par ailleurs, les propriétés mécaniques finales sont souvent supérieures à celles obtenues avec des monomères acrylates (T_g plus haute, meilleure résistance à la rupture notamment). Enfin, ces résines ne sont pas sensibles à l'oxygène mais le sont néanmoins à l'eau et donc à l'humidité lorsqu'elle est trop élevée (voir plus bas).

Cependant, la réactivité des résines époxy est significativement plus faible que celle des acrylates et leur polymérisation peut continuer dans une certaine mesure après arrêt de l'irradiation via ce que l'on appelle la « dark polymerization ».

Ce type de polymérisation peut être amorcé par des PIS dits cationiques, capables de générer un acide fort sous irradiation. La plupart des amorceurs cationiques sont des sels d'iodonium ou de sulfonium et sont donc composés d'un contre-ion qui va jouer un rôle dans le mécanisme de réaction en chaîne. D'autres composés comme les sels de pyrylium peuvent être utilisés aussi bien en tant qu'amorceur thermique que photochimique^[13].

Après une étape de dissociation du PA (équation (1) de la **Figure 8**), les radicaux cations intermédiaires (aryl ou arylodonium) vont arracher des hydrogènes du monomère ou d'autres impuretés présentes dans le milieu pour former un acide de Brönsted (équation (2) de la **Figure 8**). Après quoi, un groupe époxy est protoné (équation (3) de la **Figure 8**), puis le cycle s'ouvre et effectue un transfert de charge à un nouveau groupe époxy, et ainsi de suite durant toute la propagation (équation (4) et (5) de la **Figure 8**).

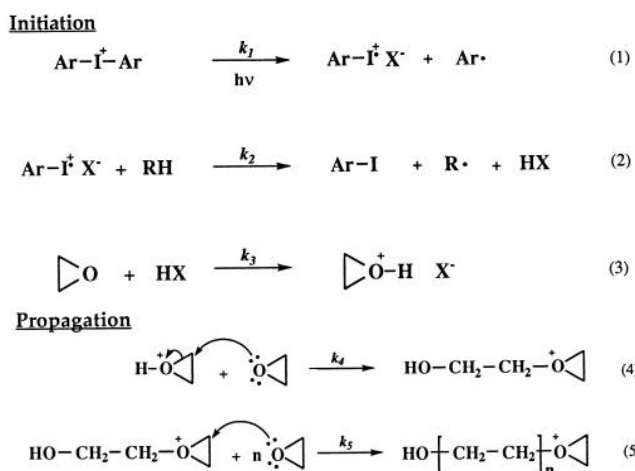


Figure 8 : Mécanismes d'amorçage (haut) et de propagation (bas) de la photopolymérisation cationique. X⁻ est le contre-ion et RH est l'acide de Brönsted formé^[14]

En plus du classique « mécanisme de fin de chaîne activée » ci-dessus, il en existe un autre dit « mécanisme de monomère activé » ayant lieu en présence d'un alcool. Dans celui-ci, l'ion oxiranium en fin de chaîne subit une attaque nucléophile par l'alcool, formant un éther protoné comme dans l'équation (6) de la **Figure 9**. La déprotonation de cette espèce par le monomère époxyde engendre la terminaison de la chaîne en croissance et provoque un transfert de la charge vers le monomère qui peut alors commencer de nouvelles chaînes (équation (7) de la **Figure 9**). La répétition de cette étape régénère un groupe hydroxy en fin de chaîne, poursuivant les étapes de terminaison puis transfert. À noter que ce mécanisme peut être attendu dans une certaine mesure même en l'absence d'alcool, car les groupes hydroxy terminaux sont toujours formés.

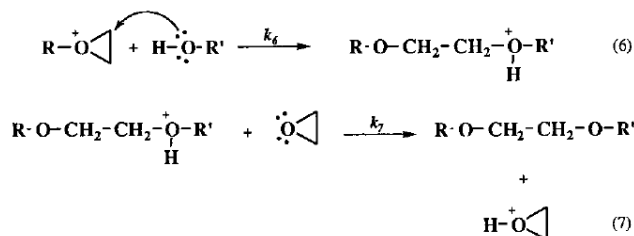


Figure 9 : Mécanisme de monomère activé en photopolymérisation cationique^[14]

Contrairement à la PRC, la recombinaison des centres actifs n'est pas possible. De ce fait, la terminaison peut se produire à travers quatre mécanismes^[15]

- Occlusion des centres actifs lors de la vitrification
- Consommation totale du monomère
- Recombinaison avec une espèce nucléophile
- Complexation avec l'ion halogénure métallique

La voie de terminaison majoritaire reste cependant la recombinaison nucléophile, ce qui rend les époxydes très sensible à l'eau notamment.

Addendum : comme on peut le voir sur la **Figure 8**, les sels d'onium ont aussi la particularité de former des radicaux, ce qui peut leur permettre d'amorcer une polymérisation radicalaire en parallèle de la cationique, notamment dans le cadre de réseaux polymères interpénétrés (IPN) ou de mélanges époxy/acrylate.

c) Thiol-ènes

Un troisième type de chimie employée en fabrication additive photochimique est celle des thiol-ènes, impliquant une réaction organique entre un thiol et un alcène et formant un thioéther (**Figure 10**).

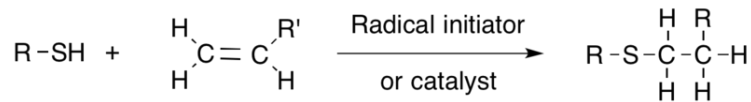


Figure 10 : Schéma général d'une réaction thiol-ène^[16]

Au demeurant, la double liaison est apportée le plus souvent par un monomère acrylate, et le thiol peut être contenu dans un co-monomère ou un additif. Ayant un bon rendement et une haute vitesse de polymérisation, cette réaction rentre de la cadre de la chimie click, ce qui en fait une bonne candidate pour des applications de fabrication additive.

Les monomères thiols employés sont souvent multi-fonctionnels pour permettre une réticulation suffisante du polymère. Parmi les exemples les plus courants, on trouve le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (TMPMP) et le pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopropionate) (PETMP), respectivement tri- et tétra-fonctionnels (**Figure 11**).

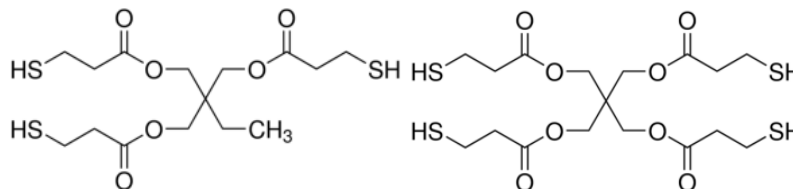


Figure 11 : Le TMPMP (gauche) et le PETMP (droite), monomères communs en chimie thiol-ène

Les réactions thiol-ène sont avantageuses pour la synthèse chimique car les processus de propagation en chaîne et de transfert de chaîne mis en jeu peuvent être manipulés pour former des réseaux polymères homogènes (comme des dendrimères).

Les principaux inconvénients des thiols sont leur odeur soufrée désagréable et leur stabilité limitée, menant à des durées de vie faible des résines.

Les réactions thiol-ène peuvent s'opérer selon deux méthodes : par addition de Michael ou par addition d'un radical libre. Dans le second cas, il met en jeu deux mécanismes réactionnels parallèles (Figure 12) : une polymérisation par étape (propagation et transfert de chaîne) et une polymérisation en chaîne (homopolymérisation).

L'évaluation des voies réactionnelles préférentielles empruntées par une formulation est complexe et dépend notamment du monomère utilisé. La chimie des thiol-ènes est décrite extensivement ailleurs^[17,18] et ne sera donc pas traitée ici.

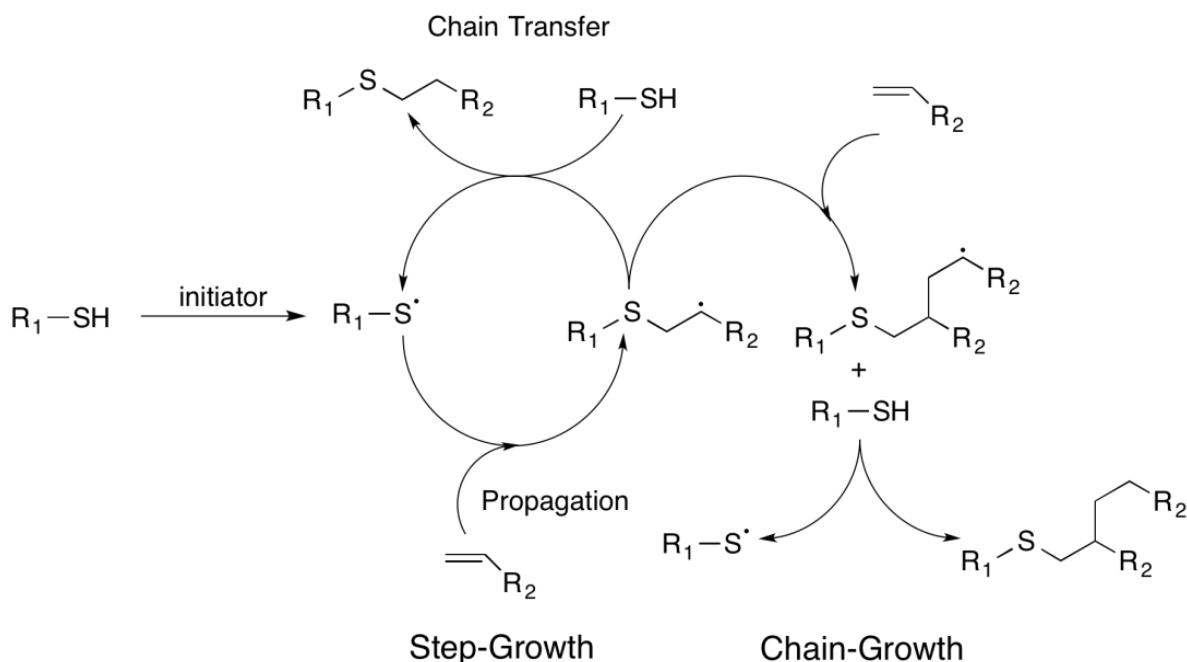


Figure 12 : Principaux mécanismes d'une réaction thiol-ène par addition de radical^[19]

2) Photoamorceurs

a) **Considérations photochimiques**

Fluorescence et phosphorescence

Une molécule capable d'absorber de la lumière pour passer dans un état d'énergie excité est dite photochimiquement active. Ce type de molécule ne peut exister que dans un certain nombre d'états d'énergie discrets correspondant à des configurations électroniques données. Lorsqu'elle absorbe un photon, elle passe dans un état d'énergie où les électrons sont appariés, c'est-à-dire groupés par paires de spins opposés. Il en résulte que le spin global de la molécule est nul et sa multiplicité de spin vaut 1, lui donnant sa dénomination d'état singulet. Par convention, l'état fondamental est noté S_0 et les états excités S_1 , S_2 , etc. jusqu'à S_n . Lors d'un retour à l'état fondamental, la molécule peut émettre un photon à une longueur d'onde supérieure (photons de plus basse énergie) à celle du rayon incident, c'est le phénomène de fluorescence.

La molécule peut également effectuer un croisement inter-système (CIS ou ISC en anglais) avec retournement de spin pour passer dans un autre état électronique où il existe deux électrons non appariés avec des spins de même sens. Son spin global devient alors non nul et sa multiplicité de spin vaut 3, on l'appelle état triplet. Le premier état triplet est noté T_1 , puis $T_2, T_3... T_n$ s'il existe des états triplets supérieurs en énergie. Dans ce cas, le retour à l'état fondamental passe alors par une transition de spin interdite, d'où une durée de vie de l'état triplet plus longue et une émission lumineuse qui perdure même après arrêt de la lumière incidente : c'est la phosphorescence. Toutes ces transitions sont résumées dans un schéma appelé diagramme de Perrin-Jablonski (Figure 13).

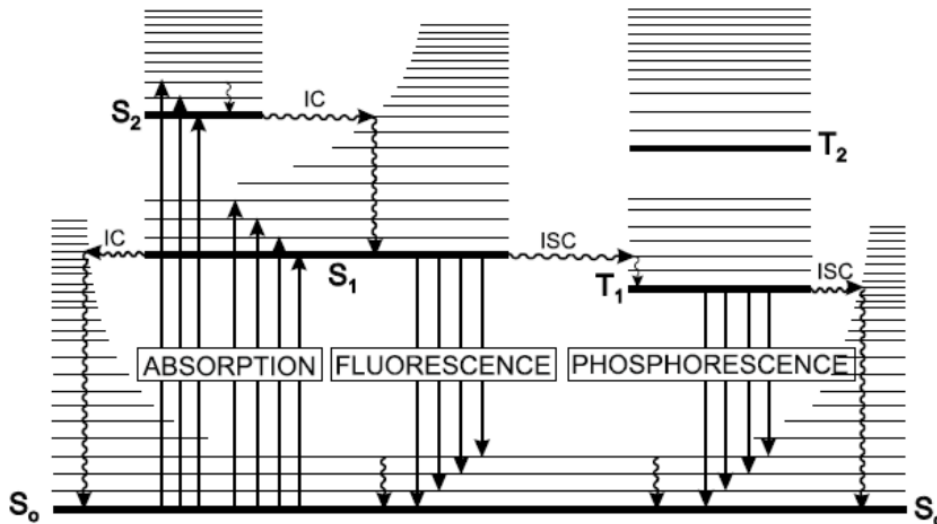


Figure 13 : Diagramme de Perrin-Jablonsky représentant les différents états excités d'une molécule^[20]

Le passage d'un état d'énergie à un autre peut se réaliser grâce à une transition radiative par absorption ou émission d'un photon, comme vu précédemment. D'autres transitions dites de conversion interne (CI ou IC en anglais) ne mettent pas en jeu la lumière mais des pertes d'énergie sous forme de chaleur ou de collisions intermoléculaires.

Ces états excités sont très hauts en énergie et plus réactifs que l'état fondamental S₀, d'où l'intérêt d'utiliser ce type de composés comme photoamorceur. En PRC ce sont majoritairement des réactions avec les états triplets qui vont être observées car la durée de vie des singulets est plus courte (quelques ns contre quelques μs pour le triplet). Par conséquent, il sera nécessaire que l'efficacité du croisement inter-système du PA soit très supérieure à l'efficacité des autres processus de désactivation de S₁ afin de permettre de peupler efficacement l'état triplet.

Absorption et absorbance

Pour que le photoamorceur puisse absorber un photon, il faut que ce dernier possède une longueur d'onde précise correspondant exactement à la différence d'énergie entre un état fondamental et un état excité du PA.

Il est possible de calculer la valeur de l'énergie transportée par un photon (quantum de radiation) grâce à la relation de Planck-Einstein, établie via la dualité onde-corpuscule de la lumière :

$$(9) \quad E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Avec : h la constante de Planck ($\approx 6,6256 \times 10^{-34}$ J.s)
 c la célérité de la lumière dans le vide ($\approx 2,9979 \times 10^8$ m.s⁻¹)
 λ la longueur d'onde de la radiation (en mètres)
 ν la fréquence de la radiation associée au photon (en Hertz)

Par ailleurs, la capacité d'une molécule à absorber la lumière sur une gamme de longueurs d'onde donnée se nomme l'absorbance A ou anciennement la densité optique DO (valeur sans unité). Découverte en 1729 par le physicien français Pierre Bouguer alors qu'il regardait du vin rouge^[21], puis reprise par le mathématicien Mulhousien Jean-Henri Lambert en 1760^[22], cette loi fut parachevée par le physicien allemand Auguste Beer en 1852^[23], lui donnant sa forme actuelle :

$$(10) \quad A = \varepsilon \times l \times [C]$$

Où $[C]$ est la concentration en espèce absorbante en mol.L⁻¹, ε le coefficient d'absorption molaire en mol.L⁻¹.cm⁻¹ et l la longueur du trajet optique en cm.

Le coefficient d'absorption molaire ou absorptivité molaire est un paramètre qui donne la capacité d'un soluté à absorber la lumière à une longueur d'onde donnée, il dépend du solvant et de la température.

Dans le cadre d'une mesure spectrophotométrique UV-visible, l'absorbance peut aussi s'exprimer en fonction de l'intensité lumineuse incidente I_0 et transmise I_T :

$$(11) \quad A = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right)$$

L'absorbance est une valeur additive, ce qui signifie que si plusieurs composés différents absorbent dans une solution, alors l'absorbance globale sera la somme des absorbances individuelles de chaque composé :

$$(12) \quad A_T = \sum_{i=1}^n A_i = l \sum_{i=1}^n \varepsilon_i [C_i]$$

Transitions électroniques

En photochimie, on observe traditionnellement les transitions électroniques correspondant au passage d'un électron de valence d'une orbitale liante vers une orbitale antiliante. Ces transitions peuvent avoir lieu soit à l'intérieur des doubles liaisons ($\pi \rightarrow \pi^*$) soit à partir d'un doublet non liant vers une double liaison ($n \rightarrow \pi^*$). Les secondes étant moins énergétiques, elles correspondent à des bandes d'absorptions plus hautes en longueur d'onde, ce sont les transitions électroniques $S_0 \rightarrow S_1$. La probabilité d'absorption des groupes chromophores se traduit par l'absorptivité molaire, avoisinant les 100 M⁻¹.cm⁻¹ dans le cas d'une transition $n \rightarrow \pi^*$. Pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, elles peuvent correspondre à une absorption au niveau des phényles ou des carbonyles et sont liées dans les deux cas à une transition $S_0 \rightarrow S_2$; les absorptivités molaires sont de l'ordre de 1000 à 100 000 M⁻¹.cm⁻¹.

De manière générale, lorsque la mésomérie d'une molécule augmente, l'énergie de transition entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) diminue, décalant les bandes d'absorption vers le visible (déplacement bathochrome).

Selon les mécanismes d'amorçage mis en jeu, on peut différencier au moins trois types de systèmes photoamorçeurs : PIS de Type I, PIS de type II et PIS à trois composants ou PIS photocyclique (PCIS).

b) PIS de Type I

Dans ce cas de figure, après absorption d'un photon par la molécule et croisement inter-système, on observe une transition de type $n \rightarrow \pi^*$ créant un état excité triplet. Selon un mécanisme de type Norrish I (Figure 14), il peut alors y avoir une rupture homolytique en α du carbonyle^[24-26]. Ceci mène à la création subséquente de deux radicaux amorçeurs de polymérisation.

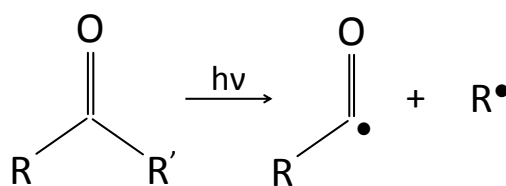


Figure 14 : Mécanisme général de type Norrish I

Ce sont les premiers photoamorçeurs qui ont été découverts dès les années 70 avec les éthers de benzoïne, puis dans les années 80 avec la 2-Hydroxy-2-méthylpropiophénone. Cette molécule a une absorption faible entre 365nm et 395nm (Figure 15) mais un rendement de dissociation proche de 1, ce qui en fait un amorçeur très efficace, toujours utilisé de nos jours. Elle donne cependant une couleur jaunâtre aux polymères formés.

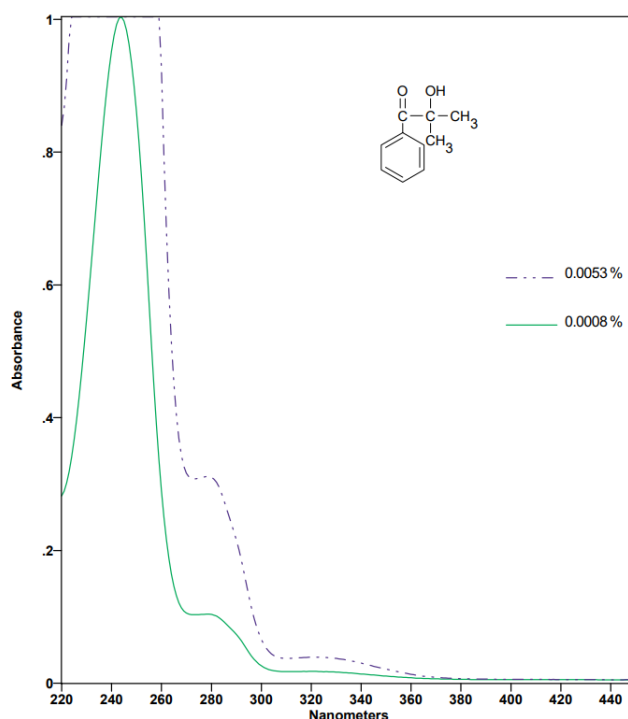


Figure 15 : Structure moléculaire et spectre d'absorption de la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone (en %m dans le méthanol)^[27]

Plus rarement, dans le cas d'amorçeurs halogénés, la rupture peut se faire en β du carbonyle comme sur la Figure 16 ci-après.

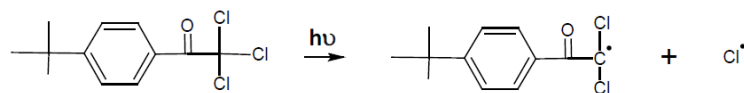


Figure 16 : Rupture homolytique en beta du carbonyl sur la 2,2,2-trichloro-tert-butylacétophénone^[28]

À partir des années 90, on assiste à l'émergence des oxydes de phosphine tels que le diphenyl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine oxide (TPO) ou le phenylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine oxide (BAPO ou Irgacure 819).

Ces composés ont la particularité de posséder un groupe C=O et un groupe P=O disposés à un angle de 70° environ, permettant une délocalisation électronique et donc un décalage de la bande d'absorption vers les 400-440nm^[29] (Figure 17). Cette délocalisation étant modérée grâce à l'angle de 70°, le clivage sous irradiation de la molécule reste possible.

De plus, il se produit peu à peu un photoblanchiment lors de l'irradiation, autrement dit une disparition de la bande d'absorption du photoamorceur, permettant d'obtenir un matériau transparent.

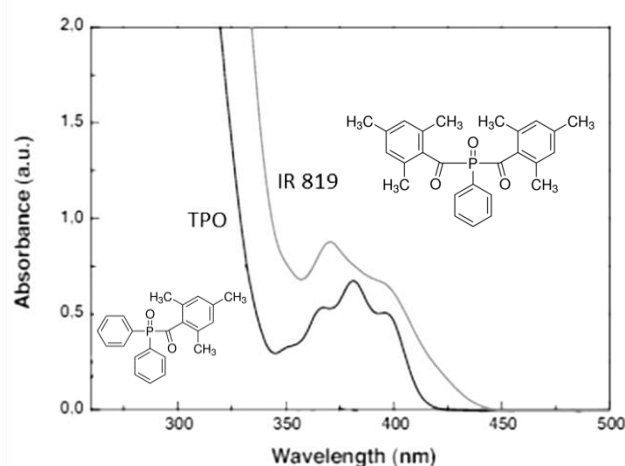


Figure 17 : Structures moléculaires et spectres d'absorption des oxydes de phosphine (à 3% dans le N,N-diméthylformamide)^[30]

Ces systèmes de Type I ne présentent pas de problème de diffusion dans le milieu monomère (visqueux) car le mécanisme est monomoléculaire. Il existe en revanche une possibilité de recombinaison des radicaux amorceurs dans la cage de solvant qui peut diminuer l'efficacité de l'amorçage.

La plupart des Type I absorbent dans le proche UV et le bleu, mais d'autres composés plus marginaux sont capables d'absorber dans de plus hautes longueurs d'onde. On peut citer notamment les dérivés du titanocène comme l'Irgacure 784 (Figure 18, gauche) qui absorbent en général dans la gamme 400-500nm pour former une molécule avec un titane insaturé. Cette espèce s'additionne ensuite sur le CO de l'acrylate et génère les radicaux amorceurs^[31]. La réactivité de ces composés est proche de celle des oxydes de phosphine, mais ils ne sont plus vendus depuis plusieurs années.

Il existe aussi des composés basés sur les acylgermanium tel que l'Ivocerine (Figure 18, droite) dont le maximum d'absorption est situé vers 408nm et capable de créer des radicaux amorceurs benzoyl et germyl après irradiation^[32].

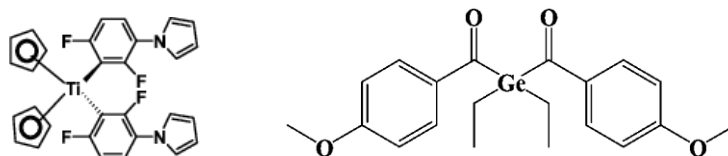


Figure 18 : Structures chimiques de l'Irgacure 784 (gauche) et de l'Ivocerin (droite)

Remarque : pour plus d'exemples de photoamorceurs et coamorceurs, consulter le chapitre sur le benchmark des systèmes photoamorceurs en impression 3D.

c) PIS de Type II

L'un des premiers composés de Type II ayant été utilisé est la benzophénone (BP, Figure 19), qui après irradiation ne subit pas de clivage mais passe dans un état excité singulet puis triplet créé à partir de la transition $n \rightarrow \pi^*$ d'un doublet non liant du carbonyle.

Selon un mécanisme similaire, les colorants comme la camphorquinone (CQ), l'isopropylthioxanthone (ITX), le rose bengale (RB), ou le bleu de méthylène (MB) peuvent être utilisés comme PA de Type II. Certains de ces composés peuvent aussi être employés comme photosensibilisateurs (PS) dans le domaine visible avec des PA de Type I, en leur transférant leur énergie à l'état excité^[33].

Il existe deux principales voies réactionnelles pour les PA de Type II : l'arrachement d'hydrogène et le transfert d'électron.

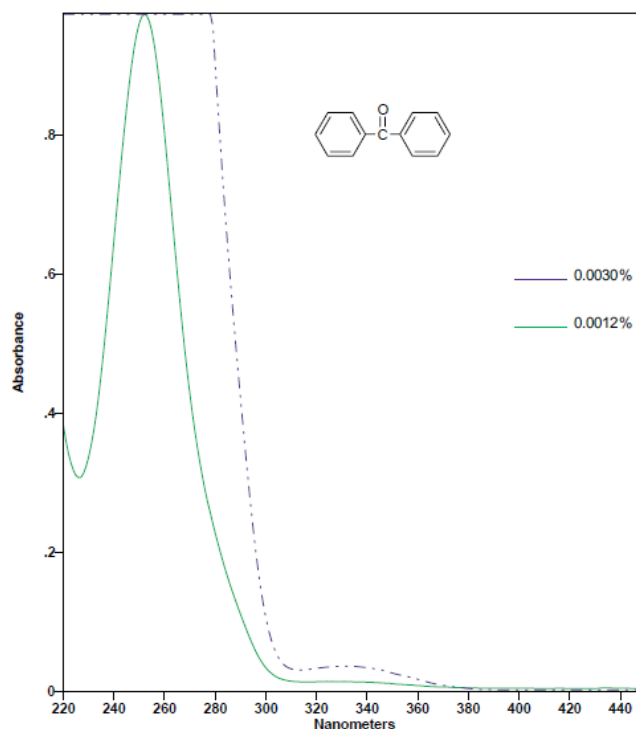


Figure 19 : Structure moléculaire et spectre d'absorption de la benzophénone (en %m dans le méthanol)^[27]

Arrachement d'hydrogène

L'état triplet formé, dont la durée de vie est suffisamment longue, peut réagir avec un second composé (RH) possédant des H labiles via un arrachement d'atome d'hydrogène en une étape (Figure 20). On obtient alors un radical inactif PAH[•] et un radical amorceur R[•]. L'ordre de réactivité des composés est le suivant : alcane < alcool < silane < thiol ≈ amine.

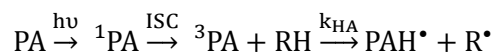


Figure 20 : Mécanisme général d'un arrachement d'hydrogène dans un PIS de type II

Les amines présentent un mécanisme qui a lieu en deux étapes^[34] :

- 1) Transfert d'électron de l'orbitale non liante de l'azote sur la BP via la création d'un complexe à l'état excité ou exciplexe
- 2) Transfert de proton du CH₃ puis création d'un radical sur le carbone

L'efficacité du photoamorçage dépend de la structure de l'amine : elle est élevée s'il est aliphatique ou aromatique mais faible voire inexistante si l'amine est primaire.

Avec un phénol, on observe un mécanisme inverse où une pseudo liaison H est d'abord créée entre la benzophénone et le OH, puis immédiatement suivie par un transfert d'électron. Dans ce cas le radical phénoxy produit est très stabilisé et donc peu réactif vis-à-vis de la photopolymérisation.

En outre, il existe aussi les hexaarylbimidazoles (HABI), molécules composées de deux cycles imidazoles tordus à presque 90° (Figure 21). Ces produits ont une faible sensibilité à l'oxygène et une haute énergie d'état excité, ce qui en fait de très bons réactifs^[35]. L'énergie de la liaison C-N est très faible, permettant une rupture homolytique facile sous irradiation (300-375nm) ou température (255-275nm), séparant la molécule en une paire de triarylimidazoyle (appelés radicaux lophyles sur la Figure 21)^[35].

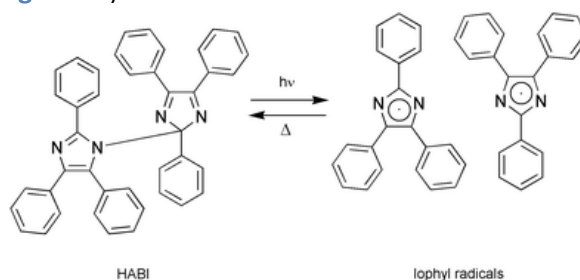


Figure 21 : Structures moléculaires des HABI et des radicaux lophyles^[36]

Ces radicaux seuls sont de mauvais amorceurs de polymérisation radicalaire (haute stabilité, facteurs sphériques), mais étant capables d'arracher facilement des protons, ils fonctionnent bien en présence d'un coamorceur donneur d'hydrogène^[31]. Le design de ces molécules est ainsi optimisé pour exploiter cette propriété : elles sont synthétisées en dimères encombrés stériquement, donnant des radicaux avec de longues durées de vie.

Transfert d'électron

Avec des sels de borate par exemple, la réaction implique uniquement un transfert d'électron du borate vers le photoamorceur (**Figure 22**), donnant un ion radical $PA^{\bullet-}$ et menant à la dissociation du borate en un borane et un radical alkyl amorceur (dépendant de la substitution du borate initial). Souvent, les sels de borate sélectionnés sont des tri- ou tétraorganyl borates car la vitesse de polymérisation augmente lorsque le nombre de groupes alkyl par bore augmente. En contrepartie, la stabilité du composé diminue quand on augmente le nombre de groupes alkyl, il faut donc trouver le meilleur compromis tout en étant également attentif à la solubilité du produit^[37-39].

Avec des sels d'onium, qui sont des accepteurs d'électrons, on peut observer un transfert d'électron dans le sens inverse, c'est-à-dire de l'état excité du PA vers le sel, entraînant tout aussi bien le photoamorçage (**Figure 22**)^[40]. Un diaryliodonium est plus efficace qu'un monoaryliodonium, tout comme un iodonium avec un substituant alkyl est plus efficace qu'un iodonium substitué avec un tétraphényl, car cela forme un à la fois un radical butyl et un radical aryl, tous deux susceptibles d'amorcer la polymérisation^[41].

Dans les deux cas il y a création d'un radical non réactif PA^{\bullet} et d'un radical amorceur R^{\bullet} .

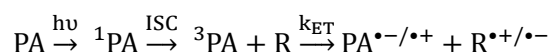


Figure 22 : Mécanisme général d'un transfert d'électron dans un PIS de type II

Les PIS de Type II sont en général moins onéreux que les Type I mais leur efficacité est souvent limitée pour au moins deux raisons. D'une part, le processus étant bimoléculaire, les deux composés doivent se rencontrer avant de réagir. Or, la diffusion des réactifs est faible dans un milieu visqueux comme une résine photopolymérisable. D'autre part, le radical cétyle intermédiaire formé (ou équivalent) après réaction peut être un agent de terminaison des chaînes en construction et donc diminuer la vitesse de polymérisation^[42]. Par ailleurs, des phénomènes de désactivation de l'état triplet par le monomère et de rétro-transfert d'électron peuvent également intervenir selon la durée de vie des états excités.

d) PIS à trois composants

Pour contourner les limitations imposées par les PIS de Type II, les chercheurs ont mis au point dès les années 80 des systèmes dits à trois composants, que nous appellerons « photocycliques » (PCIS). Dans ces systèmes plus complexes, l'efficacité est grandement améliorée en faisant réagir l'agent de terminaison issu de la réaction des deux premiers réactifs avec un troisième composé. Ce dernier est un additif redox capable de capter un électron de la forme semi-réduite et par la même occasion de régénérer le colorant à l'état fondamental^[43] (**Figure 23**). Durant ce processus, il y a formation de deux radicaux amorceurs, l'un créé par le coamorceur et l'autre subséquemment par l'additif redox, ce qui permet à terme d'augmenter la vitesse de polymérisation^[43]. De plus, la régénération du PA permet à celui-ci d'absorber de nouveau la lumière et donc de recommencer un nouveau cycle.

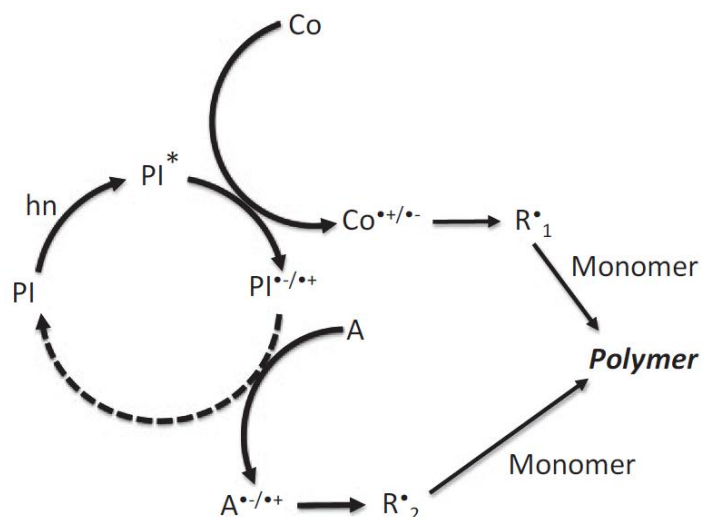


Figure 23 : Mécanisme réactionnel type d'un PIS photocyclique. PI désigne le photoamorceur, Co le coamorceur ou donneur d'électrons et A l'additif rédox ou accepteur d'électrons^[43]

Dans ce PIS photocyclique, la concentration en radical atteignable dépend uniquement de la concentration des coamorceurs et non de celle du colorant comme dans les Type II, puisqu'ici il est régénéré au moins partiellement. Or, les coamorceurs sont habituellement 5 à 30 fois plus concentrés que les colorants dans les formulations classiques, d'où une meilleure réactivité^[44]. Cependant, ce photocycle est idéalisé car il y a en réalité compétition du transfert d'électron de l'état excité du colorant vers soit le coamorceur soit l'additif redox (*i.e.* un cycle oxydatif et un cycle réductif, comme sur la Figure 24). La présence de ces deux photocycles ne diminue en rien la réactivité du système puisqu'ils ont lieu concomitamment.

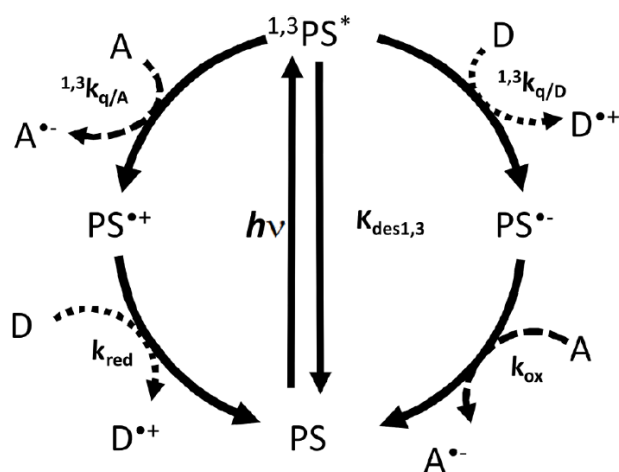


Figure 24 : Schéma réactionnel des deux cycles redox compétitifs d'un PIS à trois composants. PS désigne le photosensibilisateur ou photoamorceur, D le coamorceur donneur d'électrons, A le composé accepteur d'électrons et les "k..." sont les constantes des réactions correspondantes^[44]

La prédominance d'un cycle par rapport à l'autre dépend alors des constantes de vitesse du transfert d'électron et des concentrations en composés donneur et accepteur. Les accepteurs d'électrons les plus utilisés sont typiquement des dérivés de triazine ou des sels d'onium, pour lesquels on observe une amélioration de la vitesse de polymérisation et du temps d'inhibition quels que soit les composés du PIS et le monomère acrylate utilisés.

Les autres avantages des PCIS comprennent notamment :

- La possibilité de photopolymériser des composites relativement épais grâce à la concentration constante en PA qui permet de pousser plus loin la réaction
- La capacité d'amorcer une polymérisation cationique en parallèle de la radicalaire, de par la formation d'espèces chargées positivement

3) Additifs

Un certain nombre d'autres composés peuvent être ajoutés à la formulation pour en modifier des propriétés spécifiques. Par exemple, il est courant d'ajouter des charges minérales comme la silice ou l'oxyde de titane pour améliorer les propriétés mécaniques du produit fini. Dans ce cas, l'ajout d'un dispersant est aussi nécessaire pour garder le milieu homogène et éviter que les particules ne sédimentent. Comme évoqué plus haut, on peut aussi incorporer un diluant (réactif ou non) pour abaisser la viscosité de la résine et éventuellement aider à la dissolution du PIS dans le milieu.

Certaines formulations très réactives possèdent également des inhibiteurs ou stabilisants comme MEHQ pour empêcher un durcissement prématuré de la résine.

Enfin, il est fréquent en fabrication additive par photopolymérisation d'ajouter des photoabsorbeurs ou PABs (aussi appelés « UV blockers » en anglais), composés qui vont permettre de bloquer la pénétration et la propagation de la lumière dans le milieu, ce qui permet de la contenir dans un petit volume lors de l'impression. La résolution des pièces fabriquées s'en trouve alors augmentée, pour un rendu plus fin des détails. Ces PABs doivent être judicieusement choisis pour absorber la lumière dans la même zone que le photoamorceur afin de créer une absorption concurrentielle qui ne sert pas à former des radicaux, mais dont l'énergie est dissipée sous forme de fluorescence, phosphorescence ou chaleur. Sur la [Figure 25](#) est représenté un PABs couramment utilisé avec des PA de type TPO ou BAPO, le 2,5-bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophène, abrégé « BBOT ».

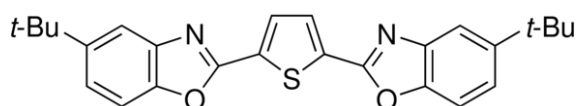


Figure 25 : Structure moléculaire du photoabsorbeur BBOT

II) Fabrication additive

1) Aperçu des technologies

Avant de s'attarder en détail sur les techniques photochimiques, nous allons passer en revue les plus importants types d'impression 3D afin d'acquérir une vision d'ensemble sur cette technologie. Plusieurs classifications sont possibles, nous nous baserons ici sur le formalisme des sept principales familles établit par la norme ISO relative à la fabrication additive^[45]. Plus de détails concernant ces techniques ainsi que leur schéma explicatif sont disponibles en Annexe 1.

La plus utilisée, la plus simple à mettre en place et la plus accessible pour le grand public est sans aucun doute l'impression 3D par extrusion de filament fondu ou dépôt de fil fondu (DFF), aussi appelée « Fused Filament Fabrication » (FFF) ou « Fused Deposition Modeling » (FDM). Dans ce type de système, une bobine de fil ou filament est utilisé comme matériau de base, puis chauffé et déposé sur une plateforme pour construire un objet 3D.

Une autre technique se nomme la projection de matière ou Inkjet ou encore « Material Jetting » (MJ), c'est un procédé d'impression 3D fonctionnant de manière similaire à une imprimante à jet d'encre standard. La principale différence réside dans le fait que, à la place d'imprimer une simple couche d'encre, plusieurs couches sont empilées les unes sur les autres pour obtenir un objet 3D. Le liquide est pour cela durci sous irradiation d'une source lumineuse.

Ensuite, la projection de liant ou « Binder Jetting » (BJ) repose sur l'utilisation d'un lit de poudre comme matériau de construction (sable ou métal). Un agent liant est alors déposé aux endroits voulus pour permettre d'agréger chimiquement les poudres et ainsi former un matériau cohérent dans toutes les directions. Une fois la couche entièrement formée, de la poudre neuve est répandue par-dessus par une racle et la plateforme descend de la hauteur voulue pour répéter le procédé à la couche suivante.

La fusion sur lit de poudre ou « Powder Bed Fusion » (PBF) s'apparente au BJ, comme son nom l'indique, par la présence d'un lit de poudre (métallique ou polymère thermoplastique), mais dont les particules vont cette fois être liées entre elles non pas chimiquement mais par une source d'énergie thermique comme un laser.

Le dépôt sous énergie concentrée ou « Direct Energy Deposition » (DED) reste toujours basé sur la fusion comme dans le cas précédent, mais avec une poudre ou un fil qui est déposé au préalable sur la plateforme de construction par une buse puis immédiatement fondu par une source de chaleur. Comme précédemment, le matériau est fusionné localement et la plateforme se déplace pour permettre l'élaboration d'un objet en 3D après refroidissement.

Le laminage de feuille ou « Sheet Lamination » ou encore « Laminated Object Manufacturing » (LOM) est assez différent de toutes les techniques vues précédemment : le matériau de fabrication consiste en des couches de papier, plastique ou métal laminées et enduites d'un adhésif. Ces laminés sont successivement collés ensembles puis découpés à la forme voulue par une lame ou un laser.

Enfin, la photopolymérisation en cuve ou « Vat Photopolymerization » (VP) est la technique à laquelle nous allons nous intéresser dans cette étude. Dans ce type de procédé, une résine liquide photosensible est contenue dans une cuve et polymérisée sélectivement par une source lumineuse (laser, LED, vidéoprojecteur ou écran LCD). Cette dernière peut être placée soit au-dessus de la cuve, auquel cas la plateforme de construction descend dans la résine au fur et à mesure des couches, de manière similaire aux techniques sur lit de poudre ([Figure 26](#)). Si la source de lumière est située en dessous de la cuve, celle-ci possède une fenêtre transparente, et la plateforme de construction plonge dans le bain de résine jusqu'à une certaine distance du fond.

Après la formation d'une couche, elle remonte d'un cran et la couche neuve est formée sur la précédente. L'objet 3D est ainsi construit à l'envers (la tête en bas) et « sort » petit à petit de la cuve de résine. La formation d'objets aussi petits que 50µm en X, Y et Z est possible avec cette méthode. Toutes ses ramifications et variantes sont décrites dans la partie suivante.

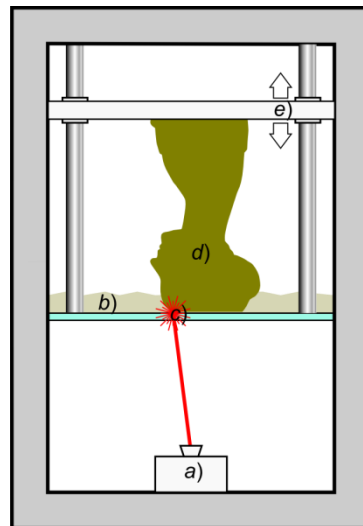


Figure 26 : Principe de la photopolymérisation en cuve : a) une source de lumière polymérise sélectivement b) une résine photosensible liquide contenue dans une cuve à travers c) une fenêtre transparente disposée au fond de la cuve où le monomère liquide durci pour former d) l'objet voulu sur e) une plateforme mobile en axe Z^[46]

2) Photopolymérisation en cuve

a) **Historique**

La toute première forme d'impression 3D, appelée stéréolithographie ou « StereoLithography Apparatus » (SLA), a été mise au point concurrentiellement par une équipe française^[47] et une équipe américaine en 1984, aboutissant à un brevet exploité par la société 3DSystems (fondée par Chuck Hull) paru en 1986^[48]. Développée à l'origine pour des applications de prototypage rapide, la méthode consiste en un laser placé au-dessus de la cuve de résine, dessinant le contour de chaque couche à former.

C'est alors dans les années 2000 que la société EnvisionTEC^[49] développe la technologie du traitement numérique de la lumière ou « Digital Light Processing » (DLP), dans laquelle le laser, coûteux et complexe à paramétrer, est remplacé par un vidéoprojecteur peu cher et facile à mettre en place. Relié à un ordinateur par VGA ou HDMI, il permet de découper les objets 3D en images correspondant chacune à une couche, permettant de solidifier la résine sur la toute la surface d'impression en une unique exposition^[50]. Le contrôle numérique autorise également une surveillance de l'imprimante à distance via une connexion internet.

Plus récemment, l'entreprise EnvisionTEC a mis au point une amélioration de la DLP, nommée CLIP pour « Continuous Liquid Interface Production » (parfois appelée CDLP pour « Continuous DLP ») et depuis exploitée commercialement par 3DCarbon^[51]. Le principe reste identique, à cela près que le fond de la cuve n'est pas seulement transparent à la lumière mais également perméable à l'oxygène, ayant pour effet d'inhiber localement la réaction chimique.

Une zone tampon entre le fond de la cuve et la pièce en train d'être construite est ainsi obtenue, ce qui permet une élévation et une fabrication continue de la pièce sans étape « couche par couche ». Depuis sa création en 2016, la société californienne Nexa3D est un des principaux concurrents de 3DCarbon avec des machines censées atteindre un record de vitesse d'impression de 1cm par minute.

b) SLA vs. DLP

Comme expliqué précédemment, la SLA est basée sur un laser qui nécessite un étalonnage fin et précis pour obtenir une bonne résolution, avec la présence de galvanomètres à miroirs sur le trajet optique du laser pour assurer son déplacement. Leur ajustement est indispensable pour permettre au faisceau laser de se déplacer tout le long de la zone d'impression sans déformation importante de la forme du point de contact avec la résine. Le laser est donc contraint de dessiner tout le schéma d'une couche sur la surface avant de pouvoir passer à la suivante (Figure 27). Par ailleurs, la résolution en XY correspond à la largeur du faisceau laser, de l'ordre de la centaine de microns (Figure 28) et celle en Z est souvent limitée à 100µm par la machine.

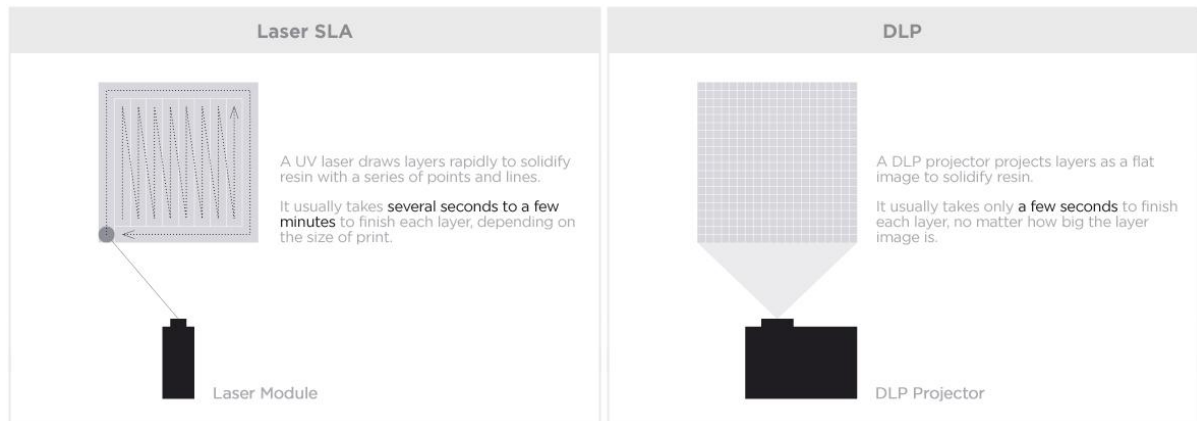


Figure 27 : Comparaison de la création d'une couche en SLA et DLP^[52]

La DLP possède une vitesse d'impression plus rapide, car l'ensemble d'une couche est exposée en une seule fois sur toute la zone d'impression (Figure 27). L'installation ne nécessite pas de miroirs ou d'autre matériel supplémentaire, le vidéoprojecteur suffit tant qu'il est correctement focalisé sur la zone d'impression (une modification de la lentille est souvent requise pour obtenir une distance focale assez courte).

La résolution en XY est dans ce cas tributaire du nombre de pixels par unité de surface (voir Figure 28), c'est-à-dire la combinaison de la résolution inhérente du vidéoprojecteur (souvent de la Full HD, 1920x1080 pixels) et de sa distance à l'espace d'impression. Pour autant, des machines récentes telles que celles équipées de la technologie MovingLight® de Prodways^[53] possèdent un miroir qui permet à la LED d'éclairer plusieurs zones consécutivement, augmentant grandement la surface d'impression tout en conservant la résolution XY native (ordinairement 50µm). Sur l'axe Z, les contraintes mécaniques limitent la résolution à 20µm. Par analogie, le volume de résine XYZ qui reçoit de la lumière d'un pixel XY dans la profondeur Z se nomme un voxel (Figure 29).

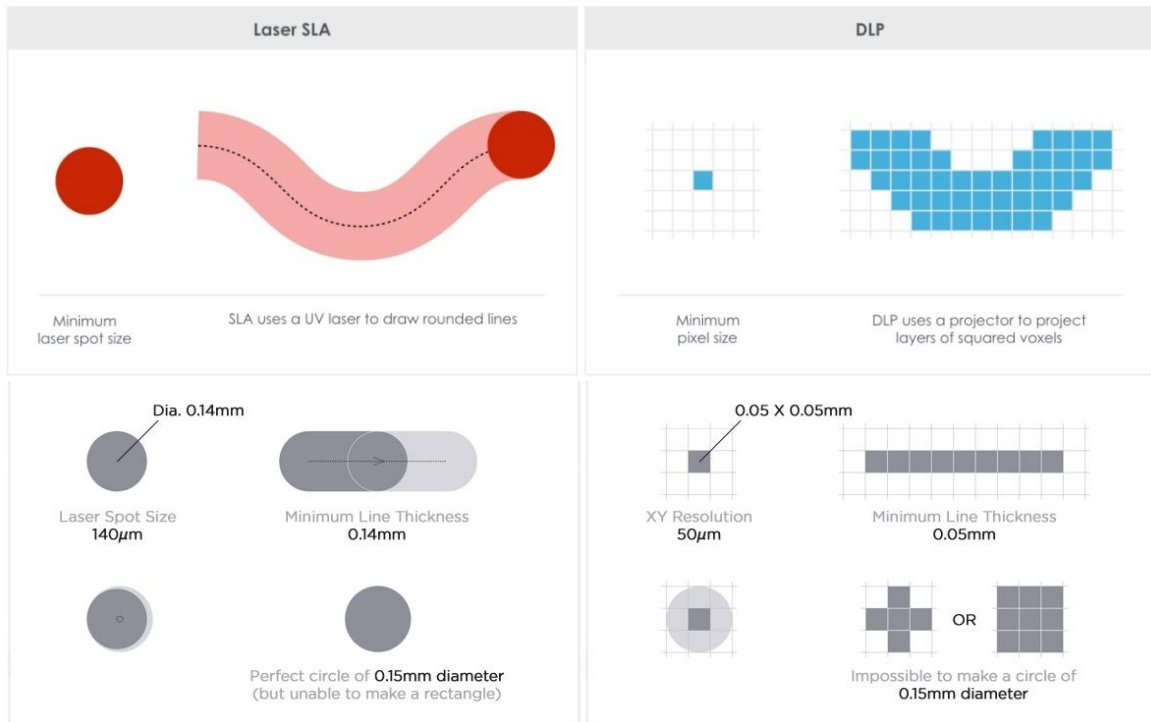


Figure 28 : Comparaison de la résolution minimale atteignable en SLA et DLP^[52]

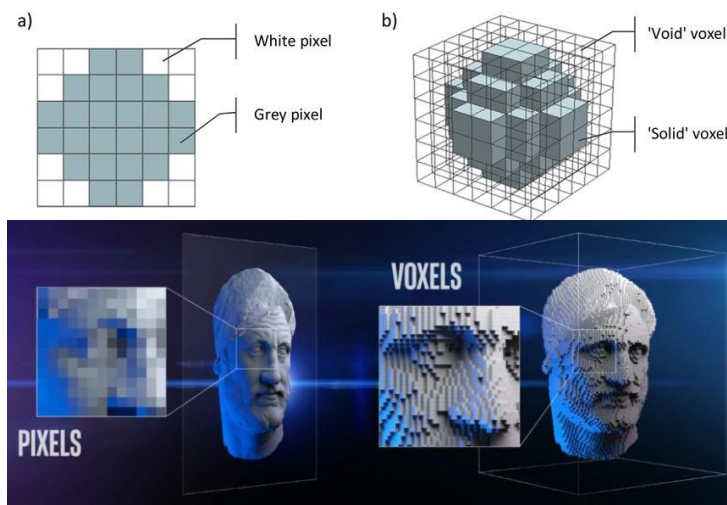


Figure 29 : Représentation a) d'une zone de 6 par 6 pixels et b) de son équivalent voxel^[54]. La partie inférieure illustre la correspondance pixel/voxel^[55]

c) Sources d'irradiation

Lors de sa création, la technologie DLP a été pensée avec un vidéoprojecteur comme source de lumière. Celui-ci est composé d'une lampe xénon ou mercure dont la lumière est dirigée à la surface de la résine à l'aide d'une matrice de micro-miroirs ou « Digital Micromirror Device » (DMD), une technologie développée par Texas Instruments. Il s'agit de minuscules petits miroirs pouvant être en position ouverte ou fermée, correspondant chacun à une zone allumée ou éteinte de la surface d'impression. C'est en contrôlant précisément leur orientation que le projecteur est capable d'illuminer uniquement la zone voulue.

De nos jours, les projecteurs ont tendance à être remplacés par des LED monochromatiques à 365nm, 385nm, 395nm ou 405nm. En effet, les sources polychromatiques comme les vidéoprojecteurs sont peu à peu délaissés pour la technologie LED à cause de leur dangerosité d'une part (Lumière UV, présence de mercure) mais aussi pour permettre une meilleure gestion de l'énergie reçue et absorbée par la résine. La limitation imposée par cette transition est un manque de choix des molécules absorbantes à la longueur d'onde d'une LED, là où une source polychromatique permettait d'exploiter l'entièreté du spectre lumineux. Les LED UV et bleues demeurent majoritairement utilisées dû à l'utilisation toujours prédominante des systèmes photoamorceurs de type I dont les bandes d'absorption se situent dans la gamme 350-420nm.

Dernièrement, certaines machines sont conçues pour l'utilisation d'un écran LCD comme source d'irradiation, procédé parfois appelé « Masked Stereolithography » (MSLA) bien qu'il n'implique pas de laser comme dans la vraie SLA. La technologie LCD utilise des milliers de petites LED qui éclairent un masque laissant passer uniquement les endroits nécessaires à la formation du dessin désiré (Figure 30). L'avantage principal est la simplicité du procédé qui n'a même plus besoin de réglage particulier une fois l'axe Z en marche et l'écran placé sous la cuve de résine, comme celui d'un smartphone par exemple^[56]. En revanche, l'intensité lumineuse atteignable est souvent beaucoup plus faible que celle d'un laser ou d'un vidéoprojecteur, il faut donc contrebalancer ce problème en sélectionnant des résines extrêmement photosensibles, ce qui en retour peut poser des problèmes de stabilité et de mise en œuvre de la formulation.

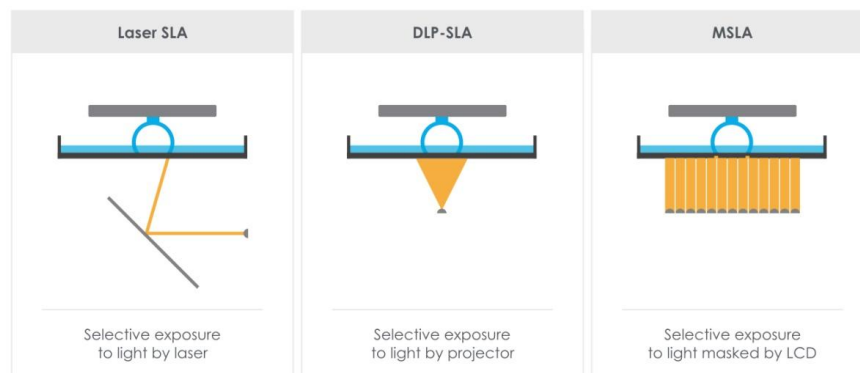


Figure 30 : Comparaison des différentes sources d'irradiation utilisées en VP^[57]

d) Top-Down et Bottom-up

Au sein des techniques de type SLA/DLP, il existe deux variantes qu'il faut considérer : les approches Top-Down (ou "free surface") et Bottom-up (ou "constrained surface"), schématisées sur la Figure 31. Dans la première, la source de lumière est placée au-dessus de la cuve et la plateforme de construction descend petit à petit dans la résine, d'où le nom « Top-Down », que l'on pourrait traduire par « du haut vers le bas ». Dans ce cas, la polymérisation a lieu à l'interface entre la résine et l'air, de là vient le terme « free surface » ou surface libre. La quantité de résine nécessaire pour remplir la cuve est alors très importante. C'est la disposition originelle de la SLA lors de son invention, qui était la plus simple et la plus intuitive. Cependant, les problématiques d'inhibition par l'oxygène dues à la surface libre ont menés les scientifiques à mettre au point l'approche Bottom-Up, « du bas vers le haut » qui a été implémentée lors de la mise au point de la technologie DLP.



Figure 31 : Comparaison des approches Top-Down (gauche) et Bottom-Up (droite) en DLP^[58]

Dans le bottom-up, la source lumineuse est placée sous la cuve, alors que la plateforme de construction est au-dessus, sur un bras pouvant plonger dans la résine. L'objet est donc fabriqué à l'envers sur la plateforme et la polymérisation a lieu entre le fond de la cuve (où la lumière passe à travers une fenêtre transparente) et la plateforme de construction. De cette manière, le volume de résine est beaucoup plus faible et la réaction a lieu sans contact direct avec l'oxygène de l'air, d'où le terme « constrained surface » ou surface confinée. Seul l'oxygène dissous dans la formulation peut ici avoir une incidence, ce qui amène à des vitesses de polymérisation bien plus élevées.

De plus, les résolutions sont généralement meilleures qu'en Top-Down car on s'affranchit des problèmes de maintien d'une surface bien plate et lisse^[59]. Toutefois, ce procédé nécessite une étape de séparation du fond de la cuve entre chaque couche formée, pouvant augmenter considérablement le temps d'impression. Brièvement, la force pour soulever la tête d'impression est soumise à l'adhésion de Stefan (Figure 32, haut) qui est proportionnelle à la surface de la couche à la puissance 4 et inversement proportionnelle à l'espace entre cette couche et le fond du bac à la puissance 3.

Trois stratégies principales de séparation existent alors, toutes ayant pour but de faire baisser drastiquement la force d'adhésion (Figure 32, bas) :

- le « slide », qui déplace la tête d'impression vers une zone de la cuve où le gap devient plus grand, h augmente (technique utilisée dans notre cas)
- le « tilt », où la cuve s'incline pour diminuer la zone de contact entre la couche le fond, le rayon r décroît
- le « flex », qui déforme le fond de la cuve et ainsi à la fois réduit la surface de contact et agrandit localement le gap

Pour faciliter ces processus, la fenêtre en bas de la cuve est enduite d'un matériau antiadhésif, le plus souvent un silicone de type polydiméthylsiloxane (PDMS).

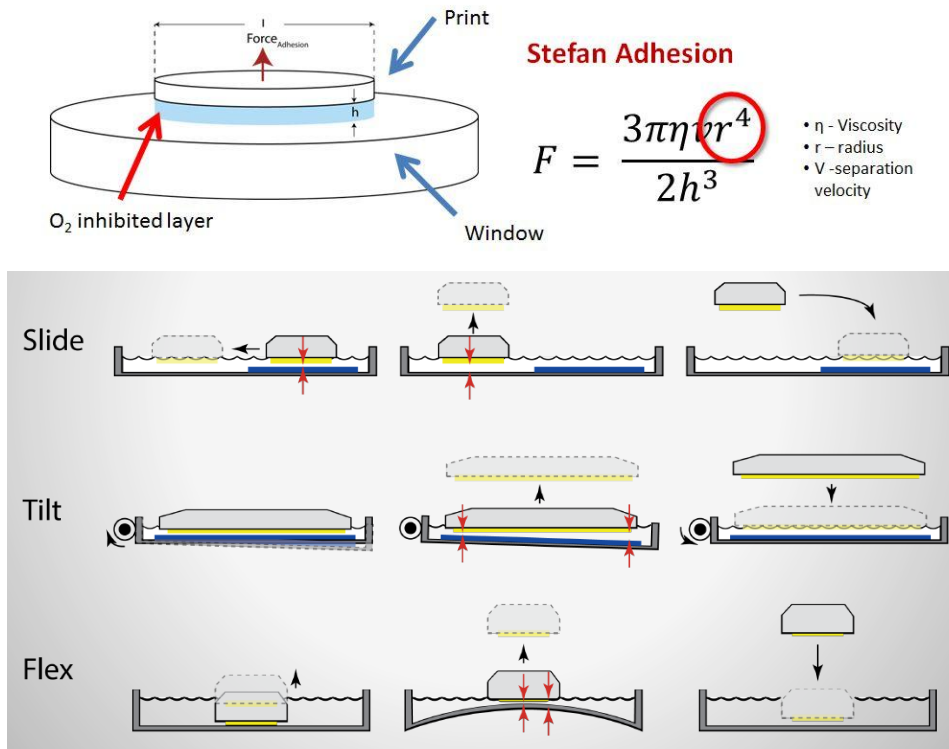


Figure 32 : Force d'adhésion de Stefan (haut) et techniques de séparation utilisées en DLP Bottom-Up (bas)^[60]

Dorénavant, on trouve sur le marché indifféremment des systèmes top-down ou bottom-up, bien que le second ait tendance à se démocratiser davantage (probablement grâce aux atouts mentionnés). Bien évidemment, il faut garder en tête que cela dépend aussi des applications ou propriétés visées, et donc du cahier des charges de la résine. Une petite exception concerne les appareils dont la source de lumière est un vidéoprojecteur : de par son encombrement, il est plus commun et pratique de placer celui-ci dans une configuration bottom-up.

e) Post-traitement

Durant l'impression, le taux de conversion du matériau n'atteint jamais son maximum, car il est essentiel de conserver des fonctions réactives sur chaque couche pour pouvoir former la suivante par-dessus. On obtient ce que l'on appelle une « green part », dont la solidité est suffisante pour avoir un objet cohérent mais sans avoir atteint ses propriétés mécaniques optimales. Après avoir nettoyé les pièces à l'isopropanol en sortie d'impression, il est donc nécessaire de leur faire subir un post-traitement de type post-cuisson et/ou post-photopolymérisation.

Usuellement, ce traitement consiste en une exposition pendant plusieurs dizaines de minutes dans un caisson UV avec une lampe ou une LED de même nature que celle ayant servi à la fabrication, créant de nouveaux radicaux amorceurs. Il peut aussi s'agir d'une cuisson ultérieure à l'étuve ou au four pendant plusieurs dizaines de minutes (voire plusieurs heures) au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère pour que les radicaux piégés puissent de nouveau réagir.

Techniquement, il est même préférable d'irradier et de chauffer simultanément la pièce, afin de conférer aux radicaux nouvellement formés plus de mobilité pour rejoindre les macrochaînes.

3) Techniques dérivées

La CLIP, déjà évoquée dans l'historique des techniques de type VP, se décline en réalité en plusieurs variantes :

- La première ayant été développée, où la zone d'inhibition est créée à l'aide d'une membrane au fond de la cuve, faite d'une variété spécifique de Teflon qui est encore plus perméable à l'oxygène et optiquement transparente (Teflon AF2400)^[61]. L'inconvénient de cette technique est une surface limitée des couches imprimées pour permettre le mouvement ascendant continu sans une force de succion trop importante.
- La technique dite biphasique (« High Area Rapid Printing = HARP) où la polymérisation a lieu à l'interface entre la résine et un perfluoro-polyéther circulant en-dessous, circonvenant au problème d'adhésion dans le fond de la cuve^[62]. Le mouvement du fluide inférieur diminue l'adhésion interfaciale et permet un contrôle de la température dans la zone d'impression en le chauffant ou en le refroidissant. De plus, la réactivité de la résine n'est plus impactée par la présence d'oxygène dans la zone tampon.
- Une méthode où la zone tampon est créée optiquement par une source confocale, provoquant la polymérisation à une certaine hauteur dans la cuve (« Low One Photon Polymerization » = LOPP)^[63]. La technique nécessite une très faible absorption de la formulation, ce qui induit une réactivité faible et donc un temps d'impression plus long et des pièces formées plus petites que dans les autres CLIP.
- La photoinhibition utilisant deux longueurs d'ondes différentes, une pour engendrer la photopolymérisation et l'autre pour stopper localement la réaction grâce à la présence d'un composé absorbant inhibiteur de réaction^[64-65]. Les avantages de cette technique sont comme pour la HARP l'absence de problème d'adhésion et d'inhibition par l'oxygène, avec en plus la possibilité de moduler la taille de la zone tampon en variant l'intensité des deux LED.

Il existe aussi la polymérisation à deux photons ou « Two-Photon Polymerization » (TPP), technologie basée sur la nanostéréolithographie. Celle-ci engage des mécanismes d'absorption moléculaires à deux photons des photoamorceurs^[66]. En focalisant le faisceau lumineux dans une cuve de résine, cette méthode permet de construire de petits objets dans le volume avec une résolution extrêmement fine, de l'ordre de la centaine de nanomètres (**Figure 33**).

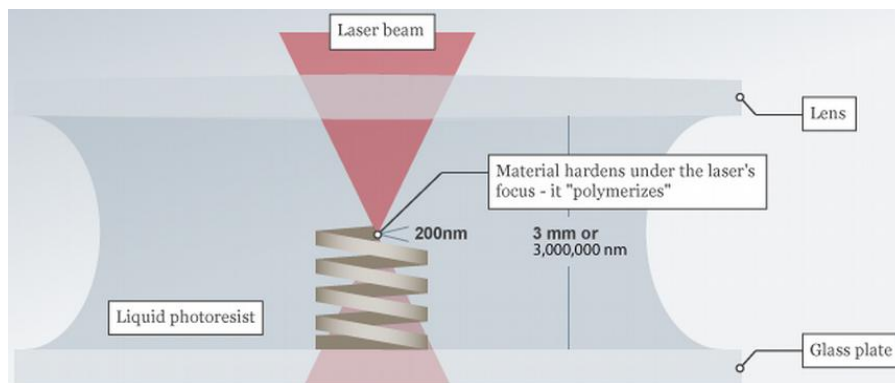


Figure 33 : Principe de la polymérisation à deux photons^[67]

Des techniques plus marginales, employant encore d'autres procédés apparentés, ont récemment fait l'objet de publications :

- Une technique par reconstruction tomographique appelée « Computed Axial Lithography » (CAL), où la cuve cylindrique est en rotation et le vidéoprojecteur est placé de manière latérale, permettant de construire l'objet au centre de la cuve, dans le volume^[68]. La technique utilise des matériaux très visqueux, voire solides, rendant inutile l'utilisation de supports et permettant même de former des structures 3D autour d'objets préexistants.
- Une combinaison SLA/DLP (« Laser DLP » = LDLP) avec une source laser et une source vidéoprojecteur pour profiter des avantages des deux techniques, le laser prenant le relai uniquement sur certaines zones judicieusement choisies^[69]. La vitesse d'impression est ainsi proche d'un système DLP conventionnel alors que la résolution atteignable est supérieure à celle d'un vidéoprojecteur.
- Une machine « 3SP » (Scan, Spin and Selectively Photocure) mise au point par la société EnvisionTEC et qui utilise un laser démultiplié dont les rayons vont balayer la surface de la résine en une seule fois, à la manière d'un scanner 2D^[70]. A mi-chemin entre DLP et SLA, cette technologie permet de s'affranchir des galvanomètres et d'augmenter grandement la vitesse d'impression par rapport à un laser fixe.
- Une méthode volumétrique proche de la TPP, mais dont le confinement de la lumière dans la zone centrale de la cuve ne se fait pas par absorption mais par holographie via trois rayons lumineux^[71]. Comme pour la CAL, des objets complexes peuvent être formés sans support ni plateforme d'impression, en un temps réduit.
- Un mélange entre les technologies DLP et laminage de feuille où une résine photopolymérisable est déposée sur une feuille transparente circulant à l'aide de rouleaux sous la table de construction ; cette dernière descend à chaque exposition faite par la LED sous le tapis roulant pour permettre l'adhésion des couches^[72]. L'avantage de cette technique est une perte quasi nulle de matière car la résine en surplus est récupérée en sortie avant que la feuille ne soit ré-enroulée.

Conclusion

La photopolymérisation en cuve et à la fois la plus ancienne et la plus récente des techniques d'impression 3D. En effet, la stéréolithographie, première méthode de fabrication additive apparue, reposait déjà sur les mécanismes de photopolymérisation. Depuis, la technologie s'est diversifiée, du filament au lit de poudre, de l'empilement de feuilles à la fusion de céramiques, mais la photochimie n'a jamais disparue du paysage. Elle revient même sur le devant de la scène depuis les années 2000, avec l'arrivée du Digital Light Processing.

Il s'agit d'une technique facile à mettre en œuvre avec seulement un vidéoprojecteur, une carte électronique et un moteur contrôlé par ordinateur. Le reste des pièces peut être facilement monté et modulé, contrairement à la SLA où un étalonnage fin du laser et des miroirs est nécessaire.

La résolution des pièces imprimées, de l'ordre de la dizaine de microns, n'atteint pas encore celle des lasers (de l'ordre du micron), mais cela devrait changer à l'avenir avec l'arrivée sur le marché des vidéoprojecteurs à plus haute résolution (4K voire 8K).

Concernant les vitesses d'impression, la DLP est plus rapide que la SLA dans l'immense majorité des cas de par son exposition unique pour chaque couche. De plus, grâce à l'établissement de la méthode « Bottom Up », il est dorénavant possible de s'affranchir presque entièrement des problèmes d'inhibition par l'oxygène, augmentant encore la réactivité.

Par ailleurs, la possibilité de choisir la source d'irradiation (LED, lampe, LCD) en fonction de la formulation utilisée confère à cette technique une polyvalence inaccessible avec des techniques de stéréolithographie. A plus forte raison, l'évolution incessante de la technologie LED permettra bientôt d'étendre les longueurs d'ondes disponibles au-delà de la gamme UV-bleue existant actuellement.

L'émergence récente de dizaines de nouvelles techniques photochimiques - dont la plus importante de ces dernières années est sans nul doute la CLIP - témoigne d'un domaine en perpétuelle expansion, dont chaque nouvelle proposition apporte des solutions innovantes aux problèmes d'hier. On peut ainsi voir se dessiner l'imprimante 3D DLP de demain : accessible au grand public, assemblable et démontable facilement, proposant une gamme de longueurs d'onde d'irradiation, possédant une grande zone d'impression tout en conservant une résolution de l'ordre du micron, le tout avec des vitesses d'impression inégalées.

Références bibliographiques

- [1] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, **1953**.
- [2] P. J. Morris, *Polymer Pioneers: A Popular History of the Science and Technology of Large Molecules*, Chemical Heritage Foundation, **2005**, p13.
- [3] L. I. Nass et C. A. Heiberger, *Encyclopedia of PVC: Resin Manufacture and Properties - Volume 1 of 4*, CRC Press, **1986**, p2.
- [4] G. D. Considine, "Vinyl Chloride" dans : *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, 9th Edition*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**.
- [5] J. V. Crivello et E. Reichmanis, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 533–548.
- [6] Y. He, M. Yao et J. Nie, *Protective Coatings*, M. Wen et K. Dušek, Springer International Publishing, Cham, **2017**.
- [7] Y. Jian, Y. He, T. Jiang, C. Li, W. Yang et J. Nie, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2012**, 50, 923–928.
- [8] Polymer Database, *Polymerization Of Acrylic And Methacrylic Esters*, **2015**, consulté à l'adresse <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Polyacrylates.html>
- [9] A. Ibrahim, V. Maurin, C. Ley, X. Allonas, C. Croutxe-Barghorn et F. Jasinski, *Eur. Polym. J.* **2012**, 48, 1475–1484.
- [10] B. Husár, S. C. Ligon, H. Wutzel, H. Hoffmann et R. Liska, *Prog. Org. Coat.* **2014**, 77, 1789-1798.
- [11] R. Norrish et R. Smith, *Nature* **1951**, 150, 336.
- [12] E. Trommsdorff, H. Koehle et P. Lagally, *Makromol. Chem.* **1948**, 1, 169.
- [13] D. Maréchal, X. Allonas, M. Lecompère et A. Criqui, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, 217, 1169-1173.
- [14] J. V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 389-401.
- [15] X. Allonas, "Photopolymerization, Cationic" dans : *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4th Edition*, John Wiley & Sons, Inc., **2019**.
- [16] Wikiwand, *Thiol-ene reaction*, **2015**, consulté à l'adresse : https://www.wikiwand.com/en/Thiol-ene_reaction
- [17] D. G. Sycks, T. Wu, H. S. Park et K. Gall, *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135, 46259.
- [18] Z. Belbakra, Z. M. Cherkaoui et X. Allonas, *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, 110, 298-307.
- [19] 3D Printing Media Network, *Researchers Study GelAGE As a Platform Bioink for Multiple 3D Biofabrication Technologies*, **2017**, consulté à l'adresse : <https://www.3dprintingmedia.network/researchers-study-gelage-platform-bioink-multiple-3d-biofabrication-technologies/>
- [20] B. Valeur et M. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [21] P. Bouguer, *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*, Claude Jombert, Paris, **1729**, p. 16-22.
- [22] J.-H. Lambert, *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Sumptibus Viduae Eberhardi Klett, **1760**.
- [23] A. Beer, *Annalen der Physik und Chemie* **1852**, 86, 78-88.
- [24] R. G. W. Norrish et C. H. Bamford, *Nature* **1936**, 138, 1016.
- [25] R. G. W. Norrish et C. H. Bamford, *Nature* **1937**, 140, 195.
- [26] S. Bloodworth (Chemistry World), *Norrish photolytic cleavage*, **2019**, consulté à l'adresse : <https://en.chem-station.com/reactions-2/2017/06/norrish-reaction.html>

- [27] “Applications: Free Radical Initiators” dans : *Polymer Products From Aldrich*.
- [28] S. Telitel, *Des systèmes amorceurs hautes performances pour les photopolymérisations radicalaires, cationiques ou radicalaires contrôlées* (Thèse), Université de Haute Alsace (Mulhouse), **2015**.
- [29] J. Chrzanowski, D. Krasowska et J. Drabowicz, *Heteroatom Chem.* **2018**, 29, e21476.
- [30] P.-R. Van den Mooter, N. Daems et I. Vankelecom, *React. Funct. Polym.* **2019**, 136, 189–197.
- [31] J.-P. Fouassier et J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis - Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**, p177.
- [32] N. Moszner, F. Zeuner, I. Lamparth et U. K. Fischer, *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, 294, 877-886.
- [33] T.M.A.R. Dubbelman et J.D. Spikes, “Photosensitizers” dans : *Photobiology in Medicine*, Springer, Boston, MA **1994**.
- [34] C. Devadoss et R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7253-7260.
- [35] D. Ahn, S. S. Sathe, B. H. Clarkson et T. F. Scott, *Dent. Mater.* **2015**, 31, 1075-1089.
- [36] A. Kikuchi, T. Iyodaa et J. Abe, *Chem. Commun.* **2002**, 1484-1485.
- [37] A. M. Sarker, A. Y. Polykarpov, A. M. De Raaff, T. L. Marino, D. C. Neckers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, 34, 2817-2824.
- [38] R. Popielarz, A. M. Sarker et D. C. Neckers, *Macromolecules* **1998**, 31, 951-654.
- [39] S. T. Murphy, C. Zou, J. B. Miers, R. M. Ballew, D. D. Dlott et G. B. Schuster, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13152-13157.
- [40] M. L. Gomez, Carlos M. Previtali et H. A. Montejano, *Int. J. Photoenergy* **2012**, 260728.
- [41] A. Y. Polykarpov, S. Hassoon et D. C. Neckers, *Macromolecules* **1996**, 29, 8274-8276.
- [42] J. Christmann, X. Allonas, C. Ley et C. Croutxe-Barghorn, *Polym. Chem.* **2019**, 10, 1099-1109.
- [43] A. Ibrahim, L. Di Stefano, O. Tarzi, H. Tar, C. Ley et X. Allonas, *Photochem. Photobiol.* **2013**, 89, 1283–1290.
- [44] C. Ley, J. Christmann, A. Ibrahim, L. H. Di Stefano et X. Allonas, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 936–947.
- [45] ISO/ASTM 52900-2015 (révision ISO/ASTM DIS 52900 en cours), consulté à l’adresse : <https://www.iso.org/fr/standard/74514.html>
- [46] R. Scopigno, P. Cignoni, N. Pietroni, M. Callieri and M. Dellepiane, *Computer Graphics Forum* **2017**, 36, 6–21.
- [47] J.-C. André, A. Le Mehauté et O. De Witte (Compagnie industrielle des lasers Cilas Alcatel), FR2567668A1, **1984**.
- [48] C. W. Hull (UVP, Inc.), US4575330, **1984**.
- [49] A. Shkolnik, H. John et A. El-Sibani (Envisiontec GmbH), US7790093, **2004**.
- [50] I. Gibson, D. Rosen et B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies, Second Edition*, Springer Science, New York, **2015**, 95-99.
- [51] J. R. Tumbleston, D. Shirvanyants, N. Ermoshkin, R. Janusziewicz, A. R. Johnson, D. Kelly, K. Chen, R. Pinschmidt, J. P. Rolland, A. Ermoshkin, E. T. Samulski et J. M. DeSimone, *Science* **2015**, 347, 1349-1352.
- [52] 3DMon, *SLA 방식과 DLP 방식의 차이점*, **2016**, consulté à l’adresse : https://www.3dmon.co.kr/main/board.php?bo_table=blog&wr_id=159
- [53] A.-L. Allanic (Prodways), US0355553, **2015**.
- [54] A. O. Aremu, J. P. J. Brennan-Craddock, A. Panesar, I. A. Ashcroft, R. J. M. Hague, R. D. Wildman et C. Tuck, *Additive Manufacturing* **2017**, 13, 1-7.

- [55] C. MacDonald (Daily Mail), *Intel unveils 'voxel' VR system that lets you watch football from a player's point of view and step inside Hollywood movies*, **2018**, consulté à l'adresse : <https://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-5252847/The-voxel-Intel-introduces-volumetric-video.html>
- [56] J.-Y. Jeng, F.-T. Jhang, R. Shafikova et S. Tri (National Taiwan University of Science and Technology), US0264696A1, **2016**.
- [57] S. Frey (The Ortho Cosmos), *Laser SLA vs DLP vs Masked SLA 3D Printing Technology*, **2017**, consulté à l'adresse : <https://theorthocosmos.com/laser-sla-vs-dlp-vs-masked-sla-3d-printing-technology-compared/>
- [58] Formlabs, Inc., *SLA ou DLP : Comparaison des techniques d'impression 3D en résine*, **2020**, consulté à l'adresse : <https://formlabs.com/fr/blog/sla-dlp-impression-3D-comparee/>
- [59] O. Santoliquido, P. Colombo et A. Ortona, *Journal of the European Ceramic Society* **2019**, 39, 2140-2148.
- [60] Autodesk, Inc., *SLA/DLP Basics*, consulté à l'adresse : <https://www.instructables.com/id/SLADLP-Basics/>
- [61] J. M. DeSimone, A. Ermoshkin, N. Ermoshkin et E. T. Samulski (EIP Systems, Inc.), WO126837A2, **2014**.
- [62] D. A. Walker, J. L. Hedrick et C. A. Mirkin, *Science* **2019**, 366, 360-364.
- [63] D. S. Kim, J. Suriboot, M. A. Grunlan et B. L. Tai, *Additive Manufacturing* **2019**, 29, 100793.
- [64] M. P. de Beer, H. L. van der Laan, M. A. Cole, R. J. Whelan, M. A. Burns et T. F. Scott, *Science Advances* **2019**, 5, eaau8723.
- [65] F. Li, S. C. Thickett, F. Maya, E. H. Doeven, R. M. Guijt et M. C. Breadmore, *ACS Macro Lett.* **2020**, 9, 1409-1414.
- [66] S. Maruo, O. Nakamura, et S. Kawata, *Optical Letters* **1997**, 22, 132-134.
- [67] F. Schmidt (Deutsche Welle), *A micro robot for use in the body*, **2017**, consulté à l'adresse : <https://www.dw.com/en/a-micro-robot-for-use-in-the-body/a-39095362>
- [68] B. E. Kelly, I. Bhattacharya, H. Heidari, M. Shusteff, C.M. Spadaccini et H. K. Taylor, *Science* **2019**, 363, 1075-1079.
- [69] B. Buseti, B. Steyrer, B. Lutzer, R. Reiter et J. Stampfl, *Additive Manufacturing* **2018**, 21, 413-421.
- [70] A. El-Sibani, A. Shkolnik et C. Zhou (Global Filtration Systems), US0102531, **2015**.
- [71] M. Shusteff, A. E. M. Browar, B. E. Kelly, J. Henriksson, T.H. Weisgraber, R. M. Panas, N. X. Fang et C. M. Spadaccini, *Science Advances* **2017**, 3, eaao5496.
- [72] P. A. J. M. Kuijpers (Admatec Europe B.V.), W107066A1, **2015**.

**CHAPITRE II : BENCHMARK DES
SYSTÈMES PHOTOAMORCEURS
EN IMPRESSION 3D EN CUVE**

Table des matières

<i>Introduction</i>	61
<i>I) Modèle de Jacobs</i>	62
1) Contexte et historique	62
2) Équation et courbe de travail	62
3) Limitations et perspectives	66
<i>II) Études photochimiques en impression 3D en cuve</i>	68
1) PIS de Type I	68
2) PIS de Type II	69
3) PIS photocycliques	69
<i>III) Études E_c/D_p en impression 3D en cuve</i>	71
1) PIS de Type I	71
2) PIS de Type II	72
<i>IV) Essais de corrélation entre étude photochimique et E_c/D_p</i>	73
1) Modèle d'absorption et modèle d'épuisement des inhibiteurs	73
2) Modèle de consommation des radicaux	76
3) Modèle avec résolution transversale	78
4) Modèle avec conversion et photorhéologie	80
5) Modèle de réponse de la résine à l'irradiance	81
6) Modèle avec point de gel et conversion en profondeur	83
<i>Conclusion</i>	87
<i>Références bibliographiques</i>	89

Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous efforcer de recenser les différents types de photoamorceurs existants pour l'impression 3D en cuve. Au-delà de leur simple utilisation, nous tâcherons d'identifier lesquels ont été réellement étudiés en termes de paramètres photochimiques et d'efficacité d'impression, pour, *in fine*, aboutir aux moyens de relier ces deux aspects.

Pour cela, nous allons commencer dans une première partie par présenter et décrire la loi essentielle régissant le comportement des résines en impression 3D SLA et DLP : l'équation de Jacobs. Celle-ci permet, en mesurant différentes profondeurs de polymérisation, d'ajuster les paramètres d'une imprimante en fonction d'une résine et réciproquement.

Nous nous intéresserons ensuite aux études photochimiques ayant été menées sur des systèmes photoamorceurs pour la fabrication additive par photopolymérisation.

La partie suivante traitera, parmi les systèmes identifiés, de ceux ayant été caractérisés en termes de paramètres d'impression 3D.

Enfin, le dernier segment de ce chapitre s'attachera à combiner les deux facettes précédentes afin de converger vers une vision holistique du paysage photochimique 3D.

I) Modèle de Jacobs

1) Contexte et historique

Comme décrit précédemment, la naissance de la technique de stéréolithographie remonte aux années 80, mais c'est seulement en 1992 dans son livre « Rapid Prototyping & Manufacturing – Fundamentals of StereoLithography »^[1] publié aux Etats-Unis que Paul Francis Jacobs décrit et présente un modèle sur le fonctionnement et les caractéristiques de cette technologie émergente. Jacobs y expose les intérêts du prototypage rapide, rappelle les bases de la chimie des polymères et surtout détaille le matériel et les processus impliqués dans un montage de stéréolithographie, y compris les logiciels de conception et de traitement des objets 3D. Il détaille également le post-traitement des pièces, la précision de la machine et présente plusieurs études de cas. Mais c'est principalement pour son modèle et l'équation qui en découle que Jacobs et ses travaux se sont imposés comme une référence dans le domaine de l'impression 3D SLA, et plus tard DLP, en décrivant à l'aide d'un modèle simple le comportement d'une résine photopolymérisable en impression 3D.

Il faut également noter l'existence d'un second livre, moins connu, intitulé « Stereolithography and other RP&M Technologies – From Rapid Prototyping to Rapid Tooling »^[2] et sorti en 1995, qui complète et améliore le précédent opus sans le modifier substantiellement.

2) Équation et courbe de travail

En considérant un rayon laser de profil Gaussien balayant une surface à vitesse constante V_s et suivant une ligne droite, Jacobs définit un système de coordonnées pour tout point arbitraire Q (**Figure 1**) :

- Le plan XY coïncide avec la surface de la résine
- L'axe X coïncide avec le centre du rayon laser et suit le sens du balayage
- L'axe Z est perpendiculaire à la surface de la résine, avec les Z positifs dirigés vers le bas dans la résine
- La projection de Q sur la surface de la résine devient Q'
- L'origine est choisie de sorte que les coordonnées x et z du point Q' sont zéro ($Q'(x,y,z) = Q'(0,y,0)$).

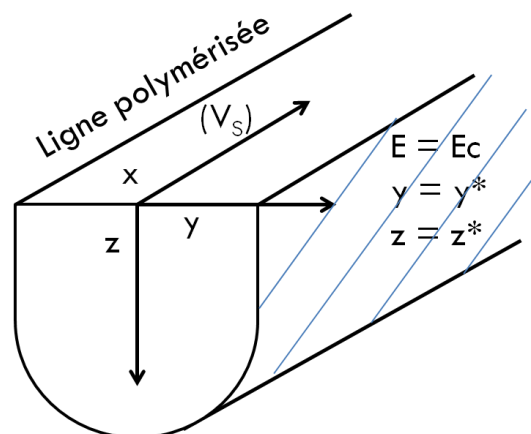


Figure 1 : Système de coordonnées défini par Jacobs et zone (hachurée en bleu) des points $y = y^*$ et $z = z^*$ où $E = E_c$

En supposant que la résine suit la loi de Beer-Lambert-Bouguer on a alors l'irradiance $H(x,y,z)$ à n'importe quel point dans la résine qui est reliée à l'irradiance incidente à la surface de la résine $H(x,y,0)$:

$$(1) \quad H(x, y, z) = H(x, y, 0)e^{-\frac{z}{D_p}}$$

Où D_p est la profondeur de pénétration dans la résine, définie par la profondeur à laquelle l'irradiance est réduite à $1/e$ fois sa valeur à la surface (avec $e = 2,7182818...$).

De plus, pour un faisceau laser de forme gaussienne :

$$(2) \quad H(x, y, 0) = H(r, 0) = H_0 e^{-\frac{2r^2}{W_0^2}}$$

Où W_0 est la demi-largeur de la gaussienne.

Il est alors possible de déterminer la constante H_0 en reconnaissant que l'intégrale de l'irradiance en surface sur tout le plan A de $r = 0$ à $r = \infty$ doit être égale à la puissance incidente du laser P_L . On a donc :

$$(3) \quad P_L = \int_{r=0}^{r=\infty} H(r, 0) dA$$

Avec $dA = 2\pi r dr$.

En remplaçant $H(r,0)$ par l'équation (2), on obtient :

$$(4) \quad P_L = \int_{r=0}^{r=\infty} H_0 e^{-\frac{2r^2}{W_0^2}} 2\pi r dr$$

Jacobs définit alors une variable sans dimension :

$$(5) \quad u = \frac{2r^2}{W_0^2}$$

Et en la dérivant :

$$(6) \quad du = \frac{4r dr}{W_0^2} \quad \text{soit} \quad r dr = \frac{W_0^2}{4} du$$

Par ailleurs, en considérant les limites de l'intégration, il est clair depuis l'équation (5) que quand $r = 0$, $u = 0$ et quand $r = \infty$, $u = \infty$.

En intégrant les équations (5) et (6) dans l'équation (4) :

$$(7) \quad P_L = \frac{\pi}{2} W_0^2 H_0 \int_0^\infty e^{-u} du = \frac{\pi}{2} W_0^2 H_0 [-e^{-u}]_0^\infty = \frac{\pi}{2} W_0^2 H_0$$

Puis, en résolvant pour le pic d'irradiance en surface à $r = 0$ et $z = 0$, on obtient :

$$(8) \quad H_0 = \frac{2P_L}{\pi W_0^2}$$

En intégrant ce résultat dans l'équation (2) :

$$(9) \quad H(r, 0) = \frac{2P_L}{\pi W_0^2} e^{-\frac{2r^2}{W_0^2}}$$

Ensuite, à partir de la géométrie définie précédemment et du théorème de Pythagore on peut écrire :

$$(10) \quad r^2 = x^2 + y^2$$

De plus, pendant le balayage du laser, y est constant et

$$(11) \quad V_s = \frac{dx}{dt}$$

Par définition, l'exposition E à tout point Q' est simplement l'intégrale de l'irradiance à Q' dans le temps. Puisque le rayon laser vient de loin à gauche, passe par Q' puis part loin à droite, alors à la surface de la résine ($z = 0$) on peut écrire :

$$(12) \quad E(y, 0) = \int_{t=-\infty}^{t=\infty} H[r(t), 0] dt$$

Or l'équation (11) donne :

$$(13) \quad dt = dx/V_s$$

En dérivant l'équation (10) avec y constant :

$$(14) \quad dx = \frac{rdr}{x} = \frac{rdr}{\sqrt{r^2 - y^2}}$$

En substituant les équations (9), (13) et (14) dans l'équation (12), une expression intégrale de l'exposition à la surface de la résine peut être obtenue :

$$(15) \quad E(y, 0) = \frac{2P_L}{\pi W_0^2 V_s} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2r^2}{W_0^2}} \frac{rdr}{\sqrt{r^2 - y^2}}$$

On peut reformuler l'équation (10) en :

$$(16) \quad e^{-\frac{2r^2}{W_0^2}} = e^{-\frac{2x^2}{W_0^2}} \times e^{-\frac{2y^2}{W_0^2}}$$

Puis en substituant les équations (14) et (16) dans l'équation (15) :

$$(17) \quad E(y, 0) = \frac{2P_L}{\pi W_0^2 V_s} e^{-\frac{2y^2}{W_0^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2x^2}{W_0^2}} dx$$

À ce niveau, il faut définir une nouvelle variable sans dimension :

$$(18) \quad v = 2x^2/W_0^2$$

$$(19) \quad \text{D'où } v = \frac{\sqrt{2}}{W_0} x$$

En dérivant puis en transposant :

$$(20) \quad dv = \frac{\sqrt{2}}{W_0} dx \Leftrightarrow dx = \frac{W_0}{\sqrt{2}} dv$$

En substituant les équations (18) et (20) dans la (17) :

$$(21) \quad E(y, 0) = \frac{\sqrt{2}P_L}{\pi W_0 V_s} e^{-\frac{2y^2}{W_0^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v^2} dv$$

L'intégrale de cette équation est symétrique car la contribution de $-\infty$ à 0 est égale à la contribution de zéro à $+\infty$. Elle peut donc s'écrire sous la forme :

$$(22) \quad E(y, 0) = \frac{2\sqrt{2}P_L}{\pi W_0 V_s} e^{-\frac{2y^2}{W_0^2}} \int_0^{\infty} e^{-v^2} dv$$

$$(23) \quad \text{avec}^{[3]} \int_0^{\infty} e^{-v^2} dv = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

De là, l'équation d'exposition en surface est obtenue :

$$(24) \quad E(y, 0) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{P_L}{W_0 V_s} \right) e^{-\frac{2y^2}{W_0^2}}$$

Enfin, en repartant de l'équation (1) pour inclure l'absorption, Jacobs obtient l'équation d'exposition en volume :

$$(25) \quad E(y, z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{P_L}{W_0 V_s} \right) e^{-\frac{2y^2}{W_0^2}} e^{-\frac{z}{Dp}}$$

Pour les photopolymères, on peut définir une exposition critique E_c minimale correspondant à la transition d'une phase liquide à une phase solide, *i.e.* correspondant au point de gel. On admet qu'en deçà de cette énergie critique, le photopolymère n'est pas formé et qu'au-delà, il est suffisamment solide pour être manipulé. On peut alors résoudre l'équation pour des zones de point $y = y^*$ et $z = z^*$ qui sont situés juste au point de gel, avec $E = E_c$ (zone hachurée en bleu sur la **Figure 1**).

$$(26) \quad E_c = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{P_L}{W_0 V_s} \right) e^{-\frac{2y^{*2}}{W_0^2} + \frac{z^*}{Dp}} \quad \text{où}$$

$$(27) \quad e^{-\frac{2y^{*2}}{W_0^2} + \frac{z^*}{Dp}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{P_L}{W_0 V_s E_c} \right) \quad \text{soit}$$

$$(28) \quad \frac{2y^{*2}}{W_0^2} + \frac{z^*}{Dp} = \ln \left[\sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{P_L}{W_0 V_s E_c} \right) \right]$$

Comme W_0 , Dp , V_s , P_L et E_c sont toutes des constantes, on peut écrire l'équation (28) sous la forme :

$$(29) \quad ay^{*2} + bz^* = c$$

Jacobs définit ensuite la profondeur de polymérisation maximale C_d valable pour une ligne polymérisée avec un balayage du laser. Ainsi, en prenant $y^* = 0$ et $z^* = 0$ dans l'équation (25), l'exposition maximale incidente au centre du laser E_{\max} est donnée par la relation :

$$(30) \quad E(0,0) = E_{\max} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{P_L}{W_0 V_s} \right)$$

Il est désormais possible de résoudre cette équation pour la profondeur de polymérisation maximale d'une simple ligne polymérisée en fixant $y^* = 0$ et $z^* = C_d$. En transposant l'équation (30) dans l'équation (28), on obtient ladite équation de Jacobs, absolument fondamentale en SLA/DLP :

$$(31) \quad \boxed{C_d = Dp \ln \left(\frac{E}{E_c} \right)}$$

Avec :

- C_d la profondeur de polymérisation en mm.
- Dp la profondeur de pénétration de la lumière en mm.
- E la dose lumineuse reçue en mJ/cm^2 , égale à l'irradiance multipliée par le temps d'exposition.
- E_c l'énergie (ou dose) critique en mJ/cm^2 nécessaire pour polymériser la résine jusqu'à son point de gel.

Pour mesurer physiquement ces paramètres, Jacobs propose une méthode où plusieurs échantillons sont exposés à une irradiance constante pendant divers temps d'exposition, ce qui entraîne différentes épaisseur de films polymères.

Connaissant la dose lumineuse reçue E et en mesurant l'épaisseur de chaque échantillon C_d , il est alors possible de construire la « courbe de travail » en traçant C_d en fonction de $\ln(E)$ (Figure 2). Ceci conduit à la détermination de D_p comme pente et à E_c comme point d'intersection sur l'axe des X après extrapolation^[1-2].

D'après ce modèle, E_c et D_p vont dépendre de la concentration en photoamorceur dans la formulation car celle-ci influence la réactivité et la profondeur de pénétration du faisceau lumineux. Évidemment, la longueur d'onde d'irradiation jouera un rôle tout aussi important, puisque l'absorption relative du photoamorceur en résulte.

En revanche, E_c et D_p ne devraient pas être assujettis à l'irradiance incidente car les profondeurs C_d sont mesurées en fonction de la dose lumineuse. Ils ne devraient pas non plus reposer sur le type de monomères car ceux-ci n'absorbent pas la lumière actinique.

Nous verrons plus loin que cela n'est pas toujours le cas, tout comme l'ajout d'autres espèces absorbantes dans la formulation peut également altérer la valeur des paramètres de Jacobs.

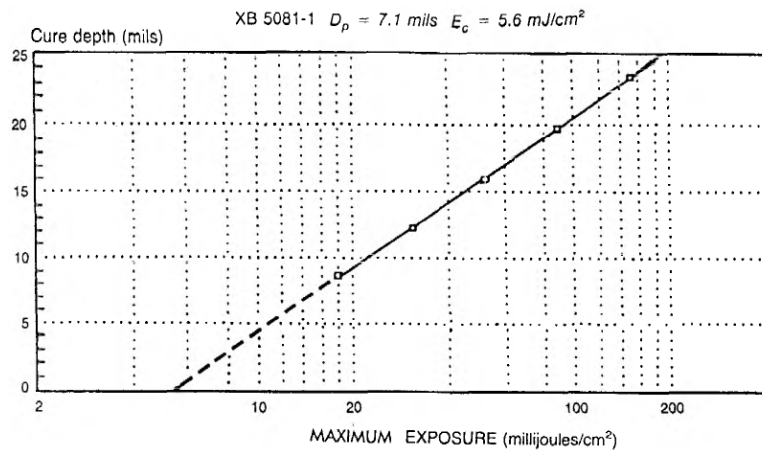


Figure 2 : Courbe de travail telle que tracée par Jacobs en 1992^[1]

3) Limitations et perspectives

Comme tout modèle, celui de Jacobs possède un domaine d'application dont il ne faut pas s'éloigner sous peine de voir les résultats dévier de la réalité.

Jacobs mentionne ainsi dans son ouvrage que les épaisseurs obtenues lors de la création d'une courbe de travail sont généralement confinées à $D_p < C_d < 4D_p$, ce qui oblige à déterminer E_c par extrapolation linéaire.

En effet, si $C_d < D_p$, les propriétés mécaniques du film partiellement durci sont trop faiblement développées pour obtenir des mesures précises et reproductibles.

Par ailleurs, si $C_d > 4D_p$, la courbe de travail commencera souvent à présenter un comportement non-logarithmique (c'est-à-dire une déviation de la linéarité montrée Figure 2 en échelle logarithmique). Jacobs a observé deux tendances durant ses expériences :

- Comportement superlogarithmique où C_d augmente plus rapidement à des hautes irradiances, avec deux explications possibles :
 - o « Photoblanchiment optique », autrement dit une absorption plus faible du solide que du liquide, menant à des profondeurs de pénétration de la lumière plus élevées (*i.e.* consommation du photoamorceur).

- « Auto-focus optique » dans le cas d'un laser, c'est-à-dire une augmentation de l'indice de réfraction lorsque la résine se rétracte et que sa densité augmente, causant une concentration du faisceau vers le centre et donc un Cd plus élevé.
- Comportement sublogarithmique où Cd augmente moins rapidement que la simple dépendance logarithmique à la dose lumineuse, il s'agirait ici de « diffusion optique » due à de microscopiques imperfections (bulles, occlusions...) agissant comme source de diffusion.

On peut ajouter à cela que le système étudié par Jacobs était une composition acrylate commerciale simple (Cibatool XB 5081-1) contenant un photoamorceur de Type I (dont la nature n'est pas précisée) avec un mécanisme de clivage connu. Son modèle pourrait se montrer plus limité pour des PIS de Type II ou des PIS à trois composants, où les mécanismes d'amorçage sont bimoléculaires et multi-étapes. Dans cette optique, une comparaison systématique des paramètres E_c/D_p orientée selon le Type de PA et la concentration de ses différents constituants semble primordiale.

Par ailleurs, les travaux de Jacobs ne prennent pas en compte l'ajout d'additifs comme des charges (diffusantes ou non), des dispersants, des inhibiteurs ou plus récemment des photoabsorbeurs.

On note également qu'ils reposent entièrement sur l'utilisation d'un laser UV comme source d'irradiation, s'appuyant sur un profil gaussien pour l'exposition à la lumière. Il est donc nécessaire de vérifier ce que deviennent les équations dans le cas d'une irradiation numérique de type pixel (cas d'un vidéoprojecteur DLP). Cette démonstration est présentée en Annexe 2.

Les conditions d'irradiation et la présence d'additifs dans la formulation devront donc elles aussi être prises en compte dans cette analyse comparative.

Mis à part cela, Jacobs affirme l'indépendance de sa loi envers l'intensité lumineuse incidente mais n'en fait jamais la démonstration. Or, il est connu que les propriétés des polymères (et donc leur conversion au point de gel) dépendent de l'intensité lumineuse^[4]. Nous vérifierons alors si la littérature corrobore ou non l'hypothèse de Jacobs de manière univoque.

Il se pourrait également que le modèle ne conserve pas sa linéarité dans le cas de résines plus complexes à base de mélanges monomère(s)/oligomère(s) ou de di- et tri- (voire tétra-) fonctionnels, sans parler des formulations mélangeant plusieurs chimies comme les époxy-acrylate ou les thiol-ène. Une attention particulière doit donc être apportée aux mécanismes de polymérisation impliqués et aux types de réseaux macromoléculaires formés en parallèle de la détermination des paramètres E_c/D_p . C'est pourquoi ce benchmark débutera par un inventaire des systèmes ayant fait l'objet d'une étude cinétique de photopolymérisation dans le cadre d'une application 3D. Un tableau des formules chimiques est disponible en Annexe 3.

II) Études photochimiques en impression 3D en cuve

1) PIS de Type I

Tableau 1 : PIS de Type I pour l'impression 3D en cuve dont le Rp(max) et/ou le %Conv(max) ont été étudiés

PA	Concentration	Rp(max)	%Conv(max)	Résine(s)	Lumière	Conditions	Réf.
7M-P 7M-Me-P	1‰m	0,86/0,51 s ⁻¹ 0,33/0,23 s ⁻¹	83,2/53,2 75,9/40,2	TMPTA + ...	Diode laser 405nm (3D) LED 405nm	TEGDVE, 4,31mW/cm ² UVACURE 1500, 8,62mW/cm ²	[5]
BAPO	1‰m		72 63 100	TMPMP/Bis (propargyl) fumarate	Projecteur 10mW/cm ²	70/30 ‰m 77/23 ‰m 84/16 ‰m	[6]
BAPO	0,69 ‰m		65	PEGDA	Projecteur UV	Sudan I 0,10 ‰m 3,2 W/cm ²	[7]
BAPO	0,3 ‰m		71	PETMP/TTT/ TPET	LED 415nm	1,2,3-benzenetriol 0,035‰m (inhibiteur)	[8]
BAPO	1 ‰m		70	ACMO (termoplastic)	LED 405nm 5mW/cm ² 18s	Sudan III 0,025 ‰m 1-décánethiol 1‰m	[9]
BAPO + TPO-L	2‰m + 0,5‰m		52	UC-102M /TMPMP/DEG	Projecteur Lampe UV (IR)	0,1 ‰m Pyrogallol 0,01 ‰m Sudan II	[10]
BlocBuilder- MA	2 ‰m		72	HPMA/1,4- BDMA/UDMA	Laser 10µm	10W, 100s 3D avec 80‰m silice	[11]
Darocur 1173	1 ‰m	0,10 s ⁻¹	95	PEGDA 700	Lampe UV filtre 365nm	45s d'irradiation Laminé, e=15µm	[12]
DMPA	?		33-63	HDDA/SR494	Laser 355nm	Alumine	[13]
Irgacure 184	2 ‰m		90	HDDA/2HEA + PEGDA 200		Alumine 40s	[14]
Irgacure 369	0,05 ‰m		50	TMPTA/PCDA 95/5 ‰m	LED ou laser 405nm	110mW/cm ² , 200s	[15]
Irgacure 369	1 ‰m		88	TMPTA	405nm 110mW/cm ²	Zéolite 33,3 ‰m e = 1,4mm, air, 200s	[16]
Irgacure 369	3 ‰m		98	PEGGEA/ TMPTA	Lampe Hg	Photosensibilisateur ITX 1000W, 6m/min	[17]
Ivocerin	1 ‰m		83	UDMA/D3MA	Lampe Hg 400-500nm	Laminé, 300s	[18]
OXE	2,5 mM	9,7 s ⁻¹	50	PETA	Lampe Hg-Xe filtre 365nm	1,5mW/cm ² , 120s Deux photons (800nm)	[19]
PEG-BAPO	5 mM		52-56	PEGDA/Eau	LED 460nm	8mW/cm ² , >76s (DSC)	[20]
RFT	1,1 ‰m	0,4±0.1 ‰.s ⁻¹	75 ± 5	Sarbio 7202/ 3DA 40:60‰m	LED 395nm	50mW/cm ² , 1000s	[21]
TPO	0,4 ‰m		80	PR48	Lampe Hg, filtre 365nm	2mW/cm ²	[22]
TPO	?		83	HDDA/SR494 7:1 ‰m	UV 405nm	5mW/cm ² , 15s Alumine	[23]
TPO	0,8 ‰m	75 ‰.s ⁻¹	100	EA/TPGDA 1:1	Laser 405nm	6s, N ₂ , e=30-50µm 10‰m CaSO ₄ modifié	[24]
TPO	0,4 ‰m		97 97 92	EGPEA + [PANI-HCl]	LED 405nm 212 mW/cm ²	0 ‰m 0,15 ‰m 0,25 ‰m	[25]
TPO	2 ‰m		66	MV/GDM	Lampe 420- 380nm	250mW/cm ²	[26]
TPO	3 ‰m		65,55 68,34 72,27	PUAs (secrets) / PEGDA 600	LED 405nm	PUA530 PUA800 PUA1000	[27]
TPO + Darocur 1173	2,5/2,5 ‰m	19 s ⁻¹	80	HDDA/TPGDA /SR295/BAEA	LED 405nm	100s, air	[28]
TPO ou Darocur 1173	0,5 ‰m	0,18 s ⁻¹	70	PDMS- Vi/thiol-ène	Laser 405nm	30mW/cm ² , 10s Orasol Red 365 (PA)	[29]

2) PIS de Type II

Tableau 2 : PIS de Type II pour l'impression 3D en cuve dont le Rp(max) et/ou le %Conv(max) ont été étudiés

PIS	Concentrations	Rp(max)	%Conv(max)	Résine(s)	Lumière	Conditions	Réf.
2DPPBA ou DMAPDP/Iod2	2% _m / 2% _m		70-75	BisGMA/TEGDMA	LED 405nm	110mW/cm ² , 100s, e = 1,4mm	[30]
6(ou 5)-aminoindole/Iod2	2 % _m / 2% _m		75 64	BisGMA/TEGDMA	LED 405nm	110mW/cm ² 120s, air, 1,4mm	[31]
A6/Iod2 A5/Iod2	0,1/1 % _m (autre en 3D)		77 74	TMPTA/UVACURE 1500 1:1 % _m	LED 405nm Laser 405nm	19,8mW/cm ² , 25s 3D : 100mW/cm ²	[32]
ANN2/Iod	0,5/2 % _m		60	TMPTA/EPOX 50/50 % _m	LED 405nm	110mW/cm ² 400s, 25µm	[33]
Chalcone 7/Iod2	1,5/1,5 % _m		82	PEGDA	Laser 405nm	200s	[34]
Coumarine 2/Iod4 Coumarine 3/Iod4 Coumarine 7/Iod4	0,04/08 % _m 0,018/0,36% _m 0,05/1 % _m		55 55 57	EPOX-Si200	LED 405nm	110mW/cm ² , 25µm, 800s	[35]
CQ/EDB	0,2/0,5 % _m	0,156M.s ⁻¹ 0,583M.s ⁻¹	55 55	BisGMA/TEGDMA TMPTA	LED 470nm	100mW/cm ² 180s	[36]
CQ/EDB	0,2/0,5 % _m		93	SR349	LED 470nm	100mW/cm ² , 180s, Laminé	[37]
CQ/EDB	0,1-1% _m 1:1m		40	TMPTA	LED 445nm	100mW/cm ² , 60s	[38]
Dye 4/NPG Dye 4/Iod2	0,5/1 % _m (IR) 0,05/0,1 (3D)		61 48	TMPTA	LED 405nm Laser 405nm	110mW/cm ² , 100s	[39]
J-OCH ₃ /Iod2	0,05/1% _m 0,2/1% _m (IR)		49 78	TMPTA/UVACURE 1500	LED 365nm 3,76mW/cm ²	Air Laminé	[40]
MPA-H/Iod3	0,2/2 % _m		83	TPET	LED 405nm	13,5W Laminé, 1mm	[41]
RFT/EDB	1,1% _m / 1% _m	16 % _m .s ⁻¹	85	Sarbio7202/3DA 40:60% _m	LED 395nm	50mW/cm ² , 1000s	[21]
Riboflavine/TEOHA	4,2mM/4,2M			PEGDA/Eau	Laser 780nm	Deux photons	[42]
S8/Iod1	0,1/1 % _m 0,5/1 % _m (3D)	1,3935 mol/dm ³ .s	77,3 (DSC) 50,2	TMPTA	LED 405nm LED 365nm	25mW/cm ² 1,59mW/cm ²	[43]
TER-ST5/Iod1 TER-Ph-5/Iod1	0,3/1 % _m	1,907 s ⁻¹ 4,774 s ⁻¹	43 59	TMPTA/UVACURE 1500 50:50 % _m	405nm laser (3D) ou LED	19,82mW/cm ²	[44]
ZnTPP/Iod2	0,3/1 % _m		70	BisGMA/TEGDMA	LED 477nm	300mW/cm ² , 80s Air, e = 1,4mm	[45]

3) PIS photocycliques

Tableau 3 : PIS photocycliques pour l'impression 3D en cuve dont le Rp(max) et/ou le %Conv(max) ont été étudiés

PIS	Concentrations	Rp(max)	%Conv(max)	Résine(s)	Lumière	Conditions	Réf.
1,4-DAAQ/NVK/Iod1 1,5-DAAQ/TEOHA/R-Br	0,5/3/2 % _m 0,5/2/2 % _m		78 83	Monocure 3D	LED 455nm	60mW/cm ² 300s, laminé	[46]
1,5-DAAQ/EDB/Iod1 1,5-DAAQ/TMA/Iod1	0,5/2/2 % _m		75 (150s) 80 (50s) 70 (60s)	PEGDA HDDA	LED 518nm	60mW/cm ² Laminé	[47]
3HF/NPG 3HF/NPG/Iod2	0,5/1/1 % _m		71 79	BisGMA/TEG DMA	LED 405nm	110mW/cm ² 100s, air	[48]
Ami-2 (ou Ami-6)/EDB/Iod	0,1/2/2 % _m	0,89 ou 4,72 s ⁻¹	90 ou 83	DTPTA	LED 405nm	110mW/cm ² , 400s	[49]
B106/Iod2/NPG ou B107/Iod2/NPG	0,2/1/1 % _m (autre en 3D)		59 55	TMPTA ou BisGMA/TEG DMA	LED 405nm Laser 405nm	110mW/cm ² , 100s 25µm	[50]
BPC1/EDB/Iod2	0,5/1/1 % _m		63	TMPTA	LED 365nm Laser 405nm	40mW/cm ² , 400s	[51]
BPC/Iod2/EDB	0,5/1/1 % _m		65	TMPTA	405nm	400s	[52]
Chalcones/Iod2/EDB	1,5/1,5/1,5% _m		≈85	PEGDA	LED 405nm Laser 405nm	110mW/cm ² , 200s	[53]
Coum2/Iod2/NPG	0,06/0,3/0,3% _m 0,2/1/1 % _m (IR)		80	TMPTA	LED 405nm	110mW/cm ² , 100s	[54]

Tableau 3 : PIS photocycliques pour l'impression 3D en cuve dont le Rp(max) et/ou le %Conv(max) ont été étudiés (suite)

PIS	Concentrations	Rp(max)	%Conv(max)	Résine(s)	Lumière	Conditions	Réf.
Coumarine/Iod2/NPG	0,2/1/1 %m		≈50	TMPTA	LED 405nm Laser 405nm	5 coumarines 100s, 25µm	[55]
CQ/DMAEMA/DEABP	0,5/1/1 %m	34,8 %·s ⁻¹	68,7	BisGMA/TEG DMA	LED 405nm	780mW/cm ² , 300s	[56]
Dye 5 ou Dye 19/Iod2/EDB	0,1/2/2 %m		93 85	Ebecryl 40	LED 405nm	110mW/cm ² 50 secondes	[57]
KC-C/Iod2/NPG KC-D/Iod2/NPG	0,02/0,02/0,09 0,02/0,1/0,1% m		83 82	TMPTA	LED 405nm	110mW/cm ² , 100s	[58]
Ketone 3/EDB/Iod2	0,1/2/2 %m		94	Ebecryl 40	LED 405nm	110mW/cm ² , 400s	[59]
Ketone 8/Iod2/TEOHA Ketone 9/Iod2/TEOHA Ketone 10/Iod2/TEOH	0,1/2/2 %m		75 72 74	Ebecryl 40	LED 405nm	110mW/cm ²	[60]
MPS/2-ITX/Iod2 ODS/2-ITX/Iod2	2/2/2 %m (autre en 3D)		75	UVACURE 1500	LED 405nm Laser 405nm	110mW/cm ² , 100s 3D : 100mW	[61]
RB/Bo/H-Nu254 ZnTPP/Bo/H-Nu254 HNu470/Bo/H-Nu254	0,1/0,2/2 %m 0,3/0,2/2 %m 0,1/0,2/2 %m	6,9 %·s ⁻¹ 14,3 %·s ⁻¹ 10,4 %·s ⁻¹	80	DMAC / TMPTA 80/20	LED 525nm LED 615nm LED 460nm	Sudan IV 0,01 %m Sudan Black 0,002% Sudan I 0,01 %m	[62]
SFH ⁺ /NPG/I250	0,1/0,5/1,5 %m	26±4 s ⁻¹ 32±4 s ⁻¹ 48±2 s ⁻¹	73±3 74±1 77±1	SR349 10% m DMSO	Diode laser 532nm 26mW/cm ²	[Laponite] = 0 g/L 1 g/L 10 g/L	[63]
SFH ⁺ /PETMP/Iod1	0,2/3/3 %m	22,0 s ⁻¹	84	SR349	Xe Lamp, filtre <395nm	10% m DMSO 230mW/cm ²	[64]
T1/EDB/Iod2	0,2/1,5/1 (IR) 0,07/0,5/0,3% m		49	TMPTA	LED 420nm Laser 405nm	14,87mW/cm ² , 300s	[65]
TBP-TPA/Iod2/EDB	0,3/1/1 %mol	1,3 M·s ⁻¹	71	TMPTA	LED 405nm Laser 405nm	110mW/cm ² 25µm, 200s	[66]
TMA ou Am2/Iod1-2 Am2/4DPPBA ou 4DPPS/Iod2	1/2 %m 1/1,5/2 %m		70-85 85	1,4- BDMA/HPMA /oligomère	LED 405nm	65mW/cm ² 120s, air Epaisseur = 1,4mm	[67]
Yellow triazine/Iod/NVK	0,5/2/3 %m	10,22 s ⁻¹	79	HDDA	LED 400nm	6,5mW/cm ² , 300s Laminé	[68]

Le nombre de systèmes identifiés pour l'impression 3D et ayant fait l'objet d'une étude de photopolymérisation est donc très limité, avec 25 systèmes de Type I, 17 systèmes de Type II et 23 systèmes à trois composants seulement. Il y a donc un déficit évident de caractérisation photochimique des PIS pour l'impression 3D dans les études actuelles.

On remarque que presque l'intégralité de ces photoamorceurs est faite pour une utilisation de lumière bleue, avec l'immense majorité pour des LED 405nm. Il y a toutefois une exception marginale pour les résines dentaires basé sur le PIS CQ/EDB, où des LED de 445 à 470nm sont employées.

De plus, dans cette liste, il n'y a que 9 systèmes étudiés avec des lampes Hg/Xe, prédisant peut-être une disparition progressive de ces sources polychromatiques au profit de la technologie LED monochromatique.

Maintenant que les systèmes photoamorceurs caractérisés en photopolymérisation ont été inventoriés, nous allons nous intéresser à ceux dont les paramètres d'impression ont été déterminés.

III) Études Ec/Dp en impression 3D en cuve

1) PIS de Type I

Tableau 4 : PIS de Type I pour l'impression 3D en cuve dont les paramètres Ec/Dp ont été étudiés

PA	Concentration	Ec (mJ/cm ²)	Dp (µm)	Résine(s)	Lumière	Conditions	Réf.
BAPO	0,522 %m	15,8	80,1	SR348L	DLP 405nm	4mW/cm ² , UV-1995	[69]
BAPO	2 %m	32,4	78	PPF/DEF 3:7 %m	Projecteur DLP	33,8mW/cm ²	[70]
BAPO	3 %m	394	285	Acryl/PEG4000/HEMA 1:1	UV	5W/cm ² , 15s Colorant Orasol (PA)	[71]
BAPO	0,5 %m	10,6		UDMA/HDDA/TMPTA	LED 405nm	20mW/cm ²	[72]
BAPO	2 %m	19,69	165	PI-g-GMA/NVP/LMA/PEG400DA	Projecteur DLP	66-380mJ/cm ² 3 secondes	[73]
BAPO	0,5 %m	51	5,88 (/mJ/cm ²)	PEGDMA 750	LED 405nm	Colorant alimentaire noir 0,1 %m	[74]
BAPO	2 %m	13	800	Dymax BT-970/HDDA	Lampe Hg		[75]
BAPO	0,5 %m	18,5	97	PEGDA/AETAC	LED 385nm	16mW/cm ² , RO16A	[76]
BAPO	2 %m	21,52	121,12	HDDA	DLP 405nm	CaP 60% + tensioactif	[77]
BAPO	2,6% m	t _c = 0,823s t _c = 0,684s t _c = 0,512s	6,8 ± 0,2 20,4 ± 0,5 55,7 ± 0,8	HDDA	LED 400nm 7,1mW/cm ²	[Sudan I] 0,5% 0,25% 0,1% m	[78]
BAPO	1% m	t _c = 0,36s	255	AESO/Genomer 1122 3:1	LED 385nm	30mW/cm ²	[79]
BAPO	1% m	14 différents (t _c)	14 différents	PEGDA 258	LED 385nm	21,2mW/cm ² 12 photoabsorbants	[80]
BAPO	2% m	13,4 8,3 4,1	286 89 35	Acrylates commerciaux polyfonctionnel	LED 405nm 90mW/cm ²	Zircone 0%vol 20 %vol 53 %vol	[81]
Benzoïne éthyle éther	?	115 (effectif)	133 (effectif)	HDDA	Lampe Hg filtre 364nm		[82]
DMPA	5 %m	10,4	308 40,7 (avec PA)	IBOA/HDDA/SR 349 8:1:1 %m	Lampe Hg filtre 365nm	33,8mW/cm ² (Tinuvin 327)	[83]
DMPA	5 %m	5,1434	472,357 (DpL) 44,7016 (DpS)	TMPTA	Laser 325nm	38,5mW	[84]
DMPA	40µL/mL de NVP	0,10293	141,459 (DpL) 38,6465 (DpS)	PEGDA + NVP	Laser 325nm	38,5mW	[85]
DMPA	?	190	103	HDDA/SR494	Laser 355nm	1,02J/cm ² , alumine	[13]
H-Nu 470	0,1 %m	1500	2500	75% UDMA/ 15% Pyrrole	Projecteur DLP	Nitrate d'argent ratio molaire 8:1	[86]
Irgacure 184	2 %m	30		HDDA/2HEA + PEGDA 200		Alumine	[14]
Irgacure 184	?	10,2 (1) 19,4 (2) 13,4 (3) 10,8 (4)	119 (1) 69 (2) 260 (3) 56 (4)	4 formulations	He/Cd Laser 355nm, 30mW	(1) SL-5170 Al ₂ O ₃ /acrylamides/aq (3) SiO ₂ /acrylates (4) HA/acrylates	[87]
Irgacure 184	2 %m	8,38	680	PUA/BPAGDA	Laser 355nm	400mW, diluant IBOA	[88]
Irgacure 184	4 %m	2,18 (0%SiC) 4,63 (5%SiC) 12,4(10%SiC) 20,1(15%SiC)	31,3 17,24 11,31 7,3	DTPTA/HDDA 70/30 %m	Laser 355nm	SiC/Al ₂ O ₃ (charges) + PEG-400, acide stéarique(dispersants)	[89]
Irgacure 184 + Ar ₃ SSbF ₆	?	12,2 10,1	160 150	2 formulations Epoxy-acrylate	Laser 355nm	100-120mW + Siloxane + polyol	[90]
Irgacure 784	1 %m		153,1 32,5 (avec PA)	TMPTA	LED 410nm	Disperse Orange 13 PA	[91]
Ivocerin	0,99 %m	3,2 (laser) 27,4 (DLP)	64,3 (laser) 113 (DLP)	SR348L	Laser 405nm DLP 450nm	31,8mW, 20mW/cm ² Sudan Yellow 177	[92]
LAP	0,1 %m	8 différents	8 différents	PEGDA 700 9% dans l'eau	Laser 405nm	[Chlorophylline] ou [Tartrazine] variable	[93]

Tableau 4 : PIS de Type I pour l'impression 3D en cuve dont les paramètres Ec/Dp ont été étudiés (suite)

PA	Concentration	Ec (mj/cm ²)	Dp (µm)	Résine(s)	Lumière	Conditions	Réf.
LAP	0,5 % m/v	t _c = 2,4s 3,2s 3,8s 4,0s 4,3s		PEGDA 20%/v / GelMA 10%/m/v	Lampe UV filtre 365nm 2,25mW/cm ²	Brilliant Blue 0%/m/v 0,05 %m/v 0,15 %m/v 0,20 %m/v 0,25 %m/v	[94]
RFT	1,1% _m	3000	800	Sarbio 7202/ 3DA 40:60% _m	Projecteur 380-800nm	37mW/cm ²	[21]
TPO	0,4 % _m	15	600	Dymax BR- 345/IBOA	LED UV		[75]
TPO	0,4 % _m	5,4 (365nm) 6,3 (405nm)	25,5 (365nm) 53 (405nm)	PR48	Lampe Hg collimatée	2,3-5,09 mW/cm ²	[95]
TPO	0,4 % _m	24	260	PR48	LED 405nm	25mW/cm ²	[22]
TPO	0,4 % _m	51,552	105	PR48	Laser 405nm	120mW	[96]
TPO	?	4,6	56,36	HDDA/SR494	UV 405nm	5mW/cm ² , Alumine	[23]
TPO	0,4 % _m	t _c = 0,298s	80,2	DTPTA/TPET/BA CA	LED 412nm	BBOT PA 0,16 % _m	[97]
TPO	1 % _m	30,845 (OA) 30,362 (SA) 23,561 (PAA)	46,61 51,63 44,39	HDDA	LED 405nm	Alumine	[98]
TPO	?	37,5 (seule) 693 (styrène)	318 (seule) 57(styrène)	Formlabs Clear FLGPCL02	Laser 405nm	0,5 % _m 4,7-distyrène- 2,1,3-benzothiadiazole	[99]
TPO	0,4 % _m	51 1989 2194 2273	108,9 226,2 193,7 152,7	EGPEA + [PANI- HCl]	LED 405nm 212 mW/cm ²	0 % _m 0,15 % _m 0,25 % _m 0,40 % _m (+HDDA)	[25]
TPO	2 % _m	187	340	MV/GDM	Laser 405nm	150mW	[26]
TPO	0,4% _m	24	29	PR48	LED 405nm 20mW/cm ²	10 % _m TiO ₂	[100]
TPO-L	4 % _m	4 à 8	200 40 (avec PA)	SR349	Laser 405nm	30mW, Fe (II,III) Oracet Yellow 130 PA	[101]
TPO-L	1 % _m	45 (1) 14 (2) 21 (3)	68 44 43	(1) HDDA (2)IBOA/TMPTA (3) IDA/TMPTA	Projecteur 405nm, 21mW/cm ²	28vol% ZrO ₂ stabilisé avec 8%mol Y ₂ O ₃ , tensioactif	[102]
TPO-L	0,6 % _m	t _c ≈ 3s	212,5	PDMS-E PDMS-S	LED 385nm	0,3% _m ITX comme PA	[103]

2) PIS de Type II

Tableau 5 : PIS de Type II pour l'impression 3D en cuve dont les paramètres Ec/Dp ont été étudiés

PIS	Concentrations	Ec (mj/cm ²)	Dp (µm)	Résine(s)	Lumière	Conditions	Réf.
CQ/DMAEMA	0,33% _m , 1:2 mol	24,48	122,8	HDEODA	LED 460nm		[104]
CQ/EDB	5,2mM, 1:1% _m		22000	BPAGDA/ PEGDA	DLP filtre 455nm		[105]
CQ/EDB	1,9% _m / 0,95% _m	150 (mj/cm ³)	2000	CN991/HDDA	LED bleue	Tinuvin 328, CI-HABI Epolight 5675	[106]
CQ/EDB	0,5-1% _m , 1:1 m	21,3	4700	TMPTA	LED 445nm		[38]
ITX/Iod3	0,5 % _m / 4 % _m	14,8±1,2 16,6±1,5 (silice)	120±9 114±10 (silice)	UVACURE 1500/NGDE/ SR295	Laser 405nm	0,5 % _m zéolites 0,1% _m triphenyl phosphite	[107]
RFT/EDB	1,1% _m / 1% _m	81 45 36	61 62 65	Sarbio 7202/ 3DA 40:60% _m	LED 405nm	20mW/cm ² 30mW/cm ² 40mW/cm ²	[21]

Ce qui saute tout de suite aux yeux, c'est l'absence de PIS à trois composants ayant fait l'objet d'une caractérisation Ec/Dp. À vrai dire, même parmi ceux étudiés en RT-FTIR, seuls trois d'entre eux ont été réellement mis en application dans une imprimante 3D^[46-47, 64] et très peu d'autres dans le reste de la littérature^[108]. Ne serait-ce que parmi les Type II, il n'a été répertorié que 6 PIS dont les paramètres Ec/Dp ont été un tant soit peu étudiés.

Le chapitre IV sera par conséquent dédié à l'étude, entre autres, des paramètres E_c/D_p d'un nouveau système amorceur photocyclique basé sur la Safranine O (SFH^+), un sel de borate et une triazine.

Concernant les Type I, il y a une certaine diversité même si encore une fois la plupart sont adaptés à une absorption de lumière dans le bleu. La tendance à l'utilisation de LED à 405nm ou similaire en lieu et place des vidéoprojecteurs à spectre visible est confirmée ici.

On peut faire une observation intéressante sur la formulation commerciale libre de droit « PR48 » qui est étudiée à trois reprises dans la littérature : aucun des articles ne présentent de valeurs E_c/D_p similaires, ni même proches. Certes, les sources d'irradiation diffèrent de par leur technologie (Lampe collimatée, LED, laser) mais elles sont toutes centrées sur 405nm et devraient donc donner des valeurs comparables, au moins du même ordre de grandeur. Force est de constater que ce n'est pas le cas : E_c varie de 6,3 à 51,6mJ/cm² et D_p de 53 à 260µm, indiquant que d'autres paramètres photochimiques doivent intervenir pour expliquer ces écarts. C'est précisément ce que nous allons essayer d'identifier dans la partie suivante.

IV) Essais de corrélation entre étude photochimique et E_c/D_p

Nous avons vu dans les parties précédentes que des travaux ont été réalisés soit en photopolymérisation soit en courbe de travail 3D, mais très peu en tentant de corréler les deux. Il existe cependant des modèles développés au cours des dernières années qui tentent d'intégrer des paramètres photochimiques dans l'équation de Jacobs.

1) Modèle d'absorption et modèle d'épuisement des inhibiteurs

Le premier de ces modèles à avoir fait surface est celui de John W. Halloran en 2010^[109] qui bien qu'établi originellement pour des résines photosensibles chargées en céramiques peut aussi s'appliquer dans le cas de résines non chargées via les équations suivantes :

$$(32) \frac{1}{D_p} = \epsilon_p C_p + \epsilon_D C_D \quad \text{et} \quad E_c = \frac{h\nu}{\Omega} (\gamma_Q Q + \gamma_O O + \gamma_D C_D) \frac{1}{\epsilon_p C_p}$$

Avec :

- ϵ_p l'absorptivité molaire du photoamorceur en L/mol/cm
- C_p la concentration du photoamorceur en mol/L
- ϵ_D l'absorptivité molaire du photoabsorbeur en L/mol/cm
- C_D la concentration du photoabsorbeur en mol/L
- Ω le nombre de radicaux générés par photons absorbés
- γ_Q le nombre de radicaux consommés par l'inhibiteur
- Q la concentration de l'inhibiteur en mol/L
- γ_O le nombre de radicaux consommés par l'oxygène dissous
- O la concentration d'oxygène dissous en mol/L

Ils sont nommés respectivement modèle d'absorption pour D_p et modèle d'épuisement des inhibiteurs pour E_c . Mais Halloran ne fait pas qu'énoncer ces paradigmes, il conduit également toute une batterie d'expériences pour les éprouver.

Dans sa formulation à base de diacrylate (SR238) et de tétraacrylate (SR494) il fait varier la concentration de photoamorceur (Irgacure 184), de charges (silice), d'inhibiteurs (Tinuvin 123, Irgastab UV 10 ou MEHQ) et de photoabsorbeur (Tinuvin 171) en observant leur incidence sur les paramètres E_c et D_p .

Ainsi, il peut déterminer si les tendances observées sont cohérentes avec les postulats du modèle. Pour déterminer les courbes de travail, il emploie la méthode mise au point par Jacobs avec une imprimante SLA-250 (3D Systems) équipée d'un laser 355nm ayant une puissance de 30mW et un rayon du faisceau de 125 μ m.

Les expériences montrent, concernant D_p tout d'abord, que :

- Les inhibiteurs utilisant une amine encombrée (Tinuvin 123 et Irgastab UV 10) n'ont aucun impact sur D_p
- Quand la concentration en silice augmente, D_p diminue
- Quand la concentration en PA augmente, D_p diminue
- Quand la concentration en PAbs augmente, D_p diminue plus rapidement que dans le cas précédent

Ensuite, l'évolution des valeurs de E_c indique que :

- Quand la concentration en Tinuvin 123 ou MEHQ augmente, E_c augmente légèrement
- Quand la concentration en Irgastab UV 10 augmente, E_c augmente drastiquement
- Quand la concentration en PA augmente, E_c diminue
- Quand la concentration en PAbs augmente, E_c augmente
- Quand la concentration en silice augmente, E_c diminue

Tous ces résultats sont en adéquation avec les valeurs prédites par le modèle comme en atteste la **Figure 3** ci-dessous. En effet, les points représentés par des symboles pleins sur le graphique de gauche sont calculés en utilisant les coefficients d'absorption molaire dérivés du modèle. On observe qu'ils sont très proches de la droite $y = x$, signifiant des valeurs mesurées de D_p comparables aux valeurs prédites. Les symboles vides représentent quant à eux les données obtenues par calcul du coefficient d'absorption molaire par spectrophotométrie, on remarque que leur valeur est systématiquement surévaluée. Cette dernière méthode serait donc moins fiable pour prédire le D_p .

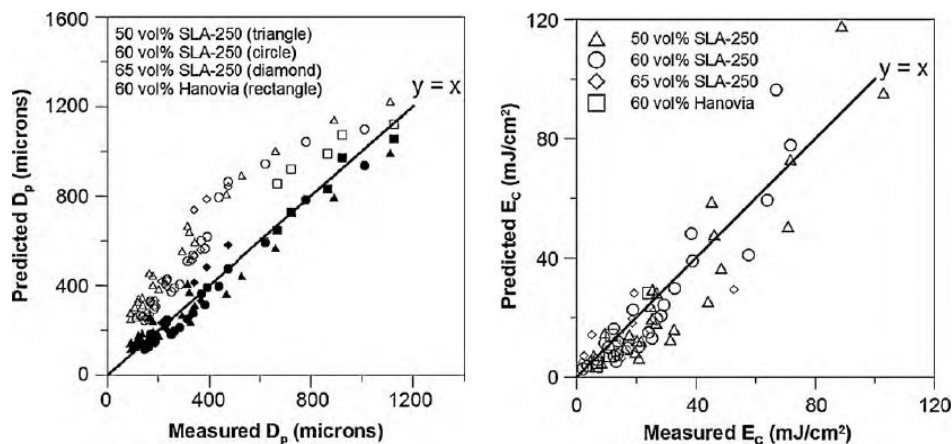


Figure 3 : Valeurs de D_p (gauche) et E_c (droite) prédites vs. mesurées pour différentes concentrations en silice, PA et PAbs^[109]

Concernant le graphe de droite, les points mesurés sont éparpillés mais bien répartis autour de la droite idéale $y = x$, indiquant une prédiction bruitée mais correcte. L'auteur attribue cette dispersion à l'imprécision intrinsèque sur la mesure de E_c , due à l'extrapolation de la droite de travail sur un axe logarithmique.

Cette étude préliminaire démontre déjà l'utilité du modèle, mais Halloran ne s'arrête pas là et publie la même année deux autres articles élargissant la gamme de paramètres étudiés : un se concentrant uniquement sur D_p ^[110] et l'autre sur E_c ^[111].

En conservant la même base de formulation, il fait cette fois-ci varier le type de photoamorceur (Irgacure 184 ou Irgacure 819), le type de charges (silice ou alumine) et le type de photoabsorbeur (Tinuvin 171 ou Thermoplast Yellow 104). La méthode reste la même mais avec une amélioration de la précision dans la mesure de l'épaisseur des films : la valeur est moyennée sur cinq endroits différents et chaque expérience est répétée deux ou trois fois. Cela permet de diminuer les incertitudes dues au nettoyage et/ou à la déformation des films, notamment sur la valeur de E_c , imprécise par nature (comme discuté plus haut).

Les résultats supplémentaires pour D_p sont les suivants :

- Les inhibiteurs utilisant une amine encombrée n'ont toujours aucun impact sur D_p , mais
- Quand la concentration en MEHQ augmente, D_p diminue
- Quand la concentration en PA et en charges augmentent conjointement, D_p diminue plus vite
- D_p est beaucoup plus élevé avec l'alumine qu'avec la silice
- En présence d'un colorant, D_p n'est plus impacté par une variation de la concentration en PA

S'agissant de E_c , les tendances observées sont les mêmes que précédemment mais sur une échelle de concentrations plus grande.

Cette fois-ci, le modèle est toujours raisonnablement proche de la réalité pour D_p mais n'est en revanche pas capable de prédire E_c pour des valeurs excédant 50 mJ/cm^2 , pour lesquelles il surestime systématiquement (Figure 4). L'explication avancée est que le PA pourrait absorber plus de photons que ce qui est prédit par le modèle en présence de photoabsorbeur ou de charges diffusantes.

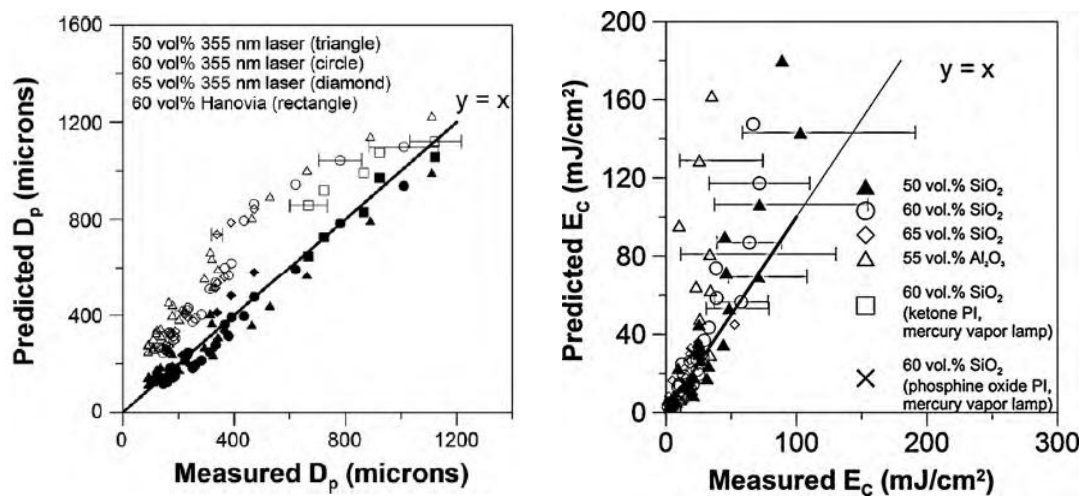


Figure 4 : Valeurs de D_p (gauche) et E_c (droite) prédites vs. mesurées pour différentes concentrations en silice, PA et PABs^[110-111]

2) Modèle de consommation des radicaux

Dans le but d'améliorer les prédictions sur E_c , Halloran publie en 2012 un nouveau modèle complétant le précédent^[112]. Ce dernier divise E_c en une somme de deux termes, dont le premier nommé $E_{c_{DE}}$ (« dose equivalence ») est indépendant de l'intensité lumineuse et correspond à la dose nécessaire pour consommer tous les inhibiteurs. Le second, $E_{c_{excess}}$, désigne quant à lui l'énergie en excès des radicaux consommés avant d'amorcer la polymérisation, il dépend de l'intensité.

$$(33) E_c(I) = E_{c_{DE}} + E_{c_{excess}}(I)$$

$$(34) E_c = (1 - \Phi) \frac{h\nu}{\Omega} \left(\frac{Y_{INH} C_{INH} + Y_D C_D}{\epsilon_P C_P} \right) + \frac{(1-\Phi)}{\Omega f k_p [M]} \left(\frac{Y_{INH} C_{INH} + Y_D C_D}{\epsilon_P C_P} \right) I$$

Avec :

- Y_{INH} le nombre de radicaux consommés par les inhibiteurs
- C_{INH} la concentration des inhibiteurs en mol/L
- Φ la fraction volumique des charges
- f un facteur de corrélation
- k_p la constante de vitesse de propagation en L/mol/s
- $[M]$ la concentration en monomère en mol/L
- I l'intensité lumineuse reçue en mW/cm²

Halloran indique que le $E_{c_{excess}}$ peut être négligé dans le cas d'un monomère polymérisant suffisamment vite et exposé à une intensité suffisamment faible. A l'inverse, $E_{c_{excess}}$ doit être pris en compte quand la vitesse de formation des radicaux libres est supérieure à leur vitesse de réaction avec les monomères. Dans cette étude, deux monomères différents sont donc utilisés, l'un à réactivité « rapide » (HDDA) et l'autre « lente » (PPGDMA 400). Le reste de la formulation et la méthode reste inchangés par rapport aux expériences précédentes (PA = Irgacure 184, PABs : Tinuvin 171, charges = silice, inhibiteur = Irgastab UV 10).

Dans le cas d'une polymérisation rapide on observe que :

- La plupart du temps E_c est indépendant de l'intensité
- E_c devient dépendant de l'intensité lumineuse uniquement lorsque $[PA]$ est très faible ou $[PABs]$ est très élevée, car cela revient alors au cas où la réactivité est très faible et donc la polymérisation très lente

Pour la polymérisation lente :

- E_c est dépendant de l'intensité quel que soit $[PA]$ ou $[PABs]$, il augmente lorsque l'intensité augmente
- La variation de E_c quand l'intensité augmente est plus importante à mesure que $[PA]$ diminue ou que $[PABs]$ augmente

Dans les deux cas :

- Les valeurs de E_c sont plus éparées quand la concentration en inhibiteurs augmente
- D_p reste constant quand l'intensité varie

Toutes les tendances observées pour E_c et D_p valident significativement le modèle proposé sur une vaste gamme de compositions, il peut donc être utilisé pour décrire l'énergie critique de manière adéquate.

Dans un article sorti la même année^[113], ce modèle est ensuite corrélé à des expériences de photorhéométrie. Les mêmes formulations sont employées (PA = Tinuvin 171), auxquelles sont ajoutées un diluant réactif ou non à 30%*m* (IBOA ou décahydronaphtalène, respectivement). Les concentrations en PA, PAbs et diluant sont des paramètres variables et la source lumineuse est une lampe UV avec un filtre basse-bande de 320-500nm et une intensité de 23mW/cm². Les paramètres mesurés sont tirés du modèle sigmoïdal de Boltzmann, servant à analyser la réponse rhéologique d'une suspension induite par photopolymérisation :

$$(35) \log \eta(t) = \log \eta_{\infty} + \frac{\log \eta_0 - \log \eta_{\infty}}{1 + e^{-\frac{t-t_{50}}{\Delta t}}}$$

Où t est le temps de réaction, η_0 et η_{∞} sont les viscosités initiales et finales avant et après illumination, respectivement.

En ajustant les données expérimentales avec l'équation (35), on peut suivre trois paramètres :

- t_0 : temps d'induction, représentant le temps nécessaire pour l'amorçage de la réaction
- t_{50} : temps de demi-réaction, correspondant au temps requis pour augmenter la viscosité de sa valeur initiale $\log \eta_0$ à $(\log \eta_0 + \log \eta_{\infty})/2$
- Δt : période dénommant le temps pour lequel la viscosité dévie de η_0 dans le régime linéaire de la sigmoïde

Ces paramètres sont alors comparés aux mesures E_c/D_p déjà réalisées sur 20 compositions différentes. Quels que soient les conditions, ils sont alors trouvés proportionnels au temps critique t_c correspondant à E_c , issu des expériences E_c/D_p .

$$(36) t_c = (1 - \phi) \frac{h\nu}{\Omega} \left(\frac{Y_{INH} C_{INH} + Y_D C_D}{\epsilon_P C_P} \right) \frac{1}{I} = A \left(\frac{Y_{INH} C_{INH} + Y_D C_D}{\epsilon_P C_P} \right) \frac{1}{I}$$

Comme attendu par le modèle, t_0 et t_{50} sont une fonction linéaire de la concentration en PAbs, de la concentration en inhibiteurs et de l'inverse de la concentration en PA. Le modèle de consommation des radicaux peut ainsi être utilisé pour analyser qualitativement l'effet d'espèces photoactives dans des données rhéologiques.

Dans une autre publication parue en 2012^[114] les expériences de courbe de travail et de photorhéologie sont reconduites sur la formulation avec le HDDA et 60%vol de silice mais en remplaçant le PAbs par différents colorants absorbant également dans l'UV (New Fuchsin, Vert Malachite, Bleu Victoria et Crystal Violet). Leur impact sur les paramètres E_c/D_p et les paramètres de Boltzmann est alors évalué dans les mêmes conditions expérimentales. Les conclusions de l'étude amènent à une variation linéaire de E_c et D_p avec une augmentation de la concentration en colorant, excepté pour la New Fuchsin dont le pouvoir absorbant est le plus faible, ce qui est en accord avec le modèle d'épuisement des inhibiteurs. Les paramètres t_0 et t_{50} sont encore une fois proportionnels à t_c et augmentent linéairement quand la concentration en colorant augmente. En convertissant le temps t en énergie ($E = I \times t$), il est possible de comparer quantitativement les courbes de travail et les données rhéologiques : elles concordent de manière significative.

On a donc un modèle fiable pour D_p et un modèle fiable pour E_c , qui peuvent tous les deux être comparés à des mesures photorhéologiques sur une grande variété de paramètres (type de PAbs, type d'inhibiteur, type de diluant, [PA], [PAbs], [inhibiteurs], [diluant], [charges]).

Dans l'ensemble, les tendances montrent que E_c diminue quand $[PA]$ augmente ou que la concentration en charges augmente. En revanche, il diminue lorsque $[PAbs]$ ou la concentration en inhibiteurs augmente. Par ailleurs, E_c est indépendant de l'intensité incidente dans le cas d'une polymérisation rapide mais devient croissant avec une augmentation d'intensité si la polymérisation est lente. Concernant D_p , il diminue lorsque $[PA]$, $[PAbs]$ ou la concentration en charges augmentent. La présence d'un PA a plus d'impact sur D_p que l'augmentation de $[PA]$. Il n'est cependant pas impacté par une augmentation de la concentration en inhibiteurs (sauf MEHQ) ni par une variation d'intensité.

3) Modèle avec résolution transversale

Pour aller plus loin, de nouvelles expériences sont menées en 2013 par l'équipe de Halloran^[115] avec les mêmes composés (HDDA, Irgacure 184, pas de PAbs ni d'inhibiteur) mais en s'intéressant cette fois à de nouveaux paramètres faisant intervenir la résolution transversale, c'est-à-dire la résolution en XY (Figure 5) :

- E_c est renommé E_d , énergie critique en profondeur
- D_p est renommé S_d , sensibilité en profondeur
- E_w est l'énergie critique transversale
- S_w est la sensibilité transversale
- w_{cure} est la largeur de polymérisation transversale qui peut être séparée entre :
 - o w_{beam} la polymérisation due à la largeur d'illumination
 - o w_{ex} la polymérisation en excès due à l'élargissement dans la suspension

Ces valeurs sont exprimées selon les équations ci-dessous :

$$(37) \quad C_d = S_d \ln\left(\frac{E_0}{E_d}\right), \quad w_{ex} = S_w \ln\left(\frac{E_0}{E_w}\right) \quad \text{et} \quad w_{ex} = \frac{w_{cure} - w_{beam}}{2}$$

Le montage pour mesurer E_c/D_p est modifié, avec une LED collimatée à 365nm dont la lumière passe à travers un masque. Les rayons lumineux atteignent ensuite la résine contenue dans un compartiment fermé avec un fond en verre, éliminant toute inhibition par l'oxygène. Plusieurs types de charges sont étudiés (Silice, Mullite, Alumine, Zircon) avec un taux de 40%vol.

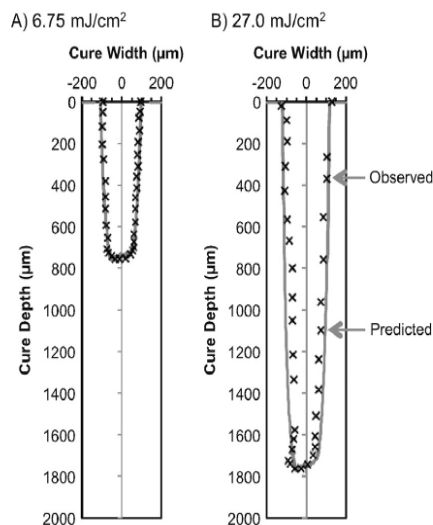


Figure 5 : Schéma des profondeurs et des largeurs de polymérisation pour une dose de 6,75mJ/cm² (gauche) et 27,0mJ/cm² (droite)^[115]

Comme l'on pouvait s'y attendre, les expériences démontrent que chacun de ces paramètres varient systématiquement pour chaque poudre.

Il est montré que E_w est significativement plus grand que E_d tel qu'il existe une profondeur de polymérisation maximale D_b jusqu'à laquelle il n'y a pas d'augmentation de la résolution transversale. Au-delà, la polymérisation commencera à s'étendre en XY.

$$(38) D_b = S_d \ln \left(\frac{E_w}{E_d} \right)$$

Ce D_b décroît avec le logarithme de la variation d'indice de réfraction entre les céramiques et la résine.

Dans un second article^[116], les nouveaux paramètres définis sont étudiés en fixant 60%vol de silice et en faisant varier la concentration en PA (Irgacure 184) et en PABs (Tinuvin 171). Il en ressort que les sensibilités transversale et en profondeur diminuent toutes deux lorsque la concentration en PI ou en PA augmente. L'énergie critique transversale et l'énergie critique en profondeur diminuent également lorsque la concentration en PI augmente.

Quand la concentration en PABs augmente, l'énergie critique transversale augmente mais pas l'énergie critique en profondeur, indiquant que l'on peut alors polymériser plus profondément sans risquer de voir apparaître de l'overcure en X et Y (ce qui se traduit par un D_b qui décroît en même temps que la concentration en PABs).

Dans une dernière publication parue en 2014^[117], les paramètres de résolution transversale sont étudiés en faisant cette fois varier la fraction volumique de charges type alumine (= Φ , de 0 à 60%vol) ou la différence d'indice de réfraction entre des charges de type silice et la résine (via l'ajout de 10% ou 20% de deux diluants différents). Le montage reste inchangé mais des mesures de photo-DSC sont réalisées en plus (avec une irradiance constante de 6,5mW/cm²) pour suivre les vitesses de réaction et les conversions de chaque composition. Le facteur d'atténuation en profondeur, $A_d = 1/S_d$ et le facteur d'atténuation transversal, $A_w = 1/S_w$, sont définis.

Les profils de conversion sont tous très proches les uns des autres, une conversion finale de 90% est observée au bout de 200s, quelle que soit la formulation. Quand la fraction volumique en silice augmente, A_d augmente mais pas A_w , E_d , E_w et D_b , signifiant qu'une augmentation de la quantité de charges dans la résine ne fait que diminuer la pénétration de la lumière en profondeur, et rien d'autre (concernant les paramètres étudiés).

En revanche, quand la différence d'indice de réfraction entre la résine et les charges augmente, A_w augmente mais pas A_d , E_d augmente mais E_w diminue et D_b diminue. Autrement dit, quand la différence d'indice de réfraction augmente, la résolution transversale diminue mais la réactivité transversale augmente, la réactivité en profondeur diminue et la profondeur atteignable sans augmenter la largeur diminue également.

On a donc un modèle utile pour décrire le comportement de la polymérisation en largeur selon le type de charges, la dose lumineuse, [PA], [PABs], la fraction volumique en charges et la différence d'indice de réfraction entre les charges et la résine. Toutefois, encore aucun lien n'est fait entre les facteurs photochimiques et les paramètres de photopolymérisation de la résine.

4) Modèle avec conversion et photorhéologie

En parallèle des travaux de Halloran, Chartier et ses collègues^[118] étudient en 2012 les paramètres E_c/D_p de plusieurs photosuspensions et l'évolution de leurs courbes de photopolymérisation par RT-FTIR (similaire à ce que Halloran fera par la suite en photo-DSC). Outre la concentration en charges et l'ajout d'un diluant réactif, un paramètre inédit est étudié : l'état de la dispersion.

La formulation est composée du photoamorceur DMPA, d'un monomère polyester acrylate modifié par une amine (PEAAM), de silice, de 1% massique d'ester de phosphate comme dispersant et éventuellement de HDDA comme diluant réactif.

La source d'irradiation est un laser à Argon ionisé émettant à 353nm avec une puissance maximale de 1W et un faisceau de 100 μ m de rayon (en RT-FTIR, l'irradiance reçue est de 5,3mW/cm²).

Deux tendances ont pu être dégagées de cette étude, selon la quantité de charges dans le milieu. Pour les milieux peu chargés (en-dessous de 10%vol), la rhéologie des particules n'affecte pas la photopolymérisation et les paramètres de Jacobs.

Pour des milieux plus chargés, les interactions particule-particule et particule-monomère limitent la diffusion des radicaux libres dans la solution, ce qui a pour effet de diminuer la conversion et la vitesse de polymérisation. Les paramètres E_c et D_p sont aussi impactés puisqu'ils diminuent tous les deux, ce qui traduit une meilleure réactivité mais paradoxalement une moins grande profondeur de polymérisation.

On remarque que la photopolymérisation et les paramètres de Jacobs sont analysés de concert, mais sans réelle mise en relation entre les deux, par manque d'un modèle unificateur à l'époque.

Un tel modèle émerge pour la première fois d'un travail réalisé par l'équipe de Liska en 2018^[119]. Dans cette étude, les paramètres E_c/D_p sont mis côte à côte avec des mesures de RT-NIR-photorhéomètre sur une formulation vinyl ester composée de 60% massique de DVA, 30% de 10MV, 9,98% de TMPMP et 0,02% de stabilisant PYR. À cela s'ajoute une concentration variable en photoamorceur Ivocerin (0,25-1% m) et en photoabsorbeur Quinoline Yellow SS (0,04-0,12% m).

Les mesures E_c/D_p sont réalisées dans le bac de l'imprimante avec la source LED à 460nm du vidéoprojecteur et une irradiance constante de 19mW/cm², elles permettent de déduire les points suivants :

- Lorsque [PA] augmente, E_c diminue logiquement mais D_p varie peu
- Lorsque [PAbs] augmente, D_p diminue logiquement mais E_c augmente
- Pour [PA] et [PAbs] donnés, il est possible de trouver une dose minimale de polymérisation E_{cd} correspondant à une épaisseur C_d

Le RT-NIR-Photorhéomètre est équipé d'un Vertex 80 et d'une source lumineuse LED 460nm (Omniculture). Pour imiter les conditions dans l'imprimante, l'espace entre la plaque de verre et le système de mesure est fixé à 100 μ m et l'irradiance est maintenue à 19mW/cm².

La courbe du module de stockage (G') peut alors être superposée avec la conversion en double liaison C=C (bande de vibration à 6256-6127cm⁻¹) et les E_{cd} (énergie critique à une profondeur donnée) obtenus dans les expériences précédentes comme sur la [Figure 6](#).

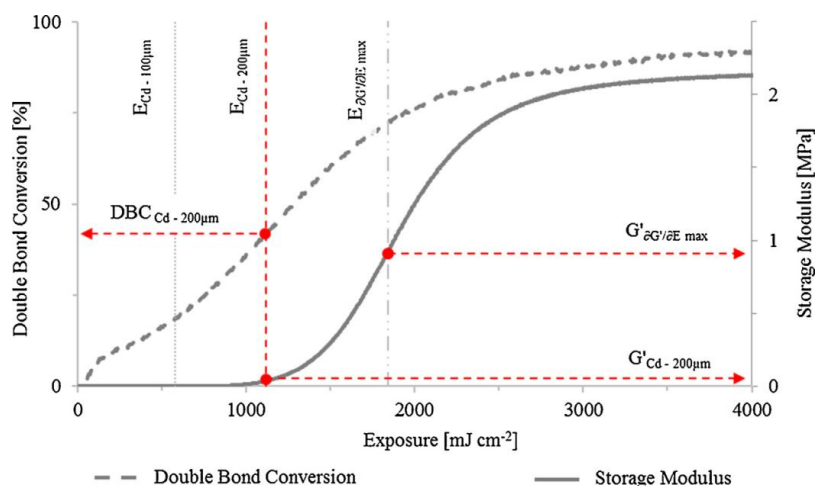


Figure 6 : Conversion des liaisons C=C et module de stockage de la formulation en fonction de la dose lumineuse^[119]

Cela permet, en remplaçant n'importe quelle dose lumineuse sur le graphe, d'obtenir la conversion et le module de stockage de la formulation pour cette dose. Par exemple, pour $E_{Cd,200\mu m}$ (dose correspondant à l'énergie critique pour polymériser une épaisseur de $200\mu m$), on obtient une conversion d'environ 40% et un G' d'environ 0,1 MPa.

A l'inverse, en déterminant la dose correspondant au début d'augmentation du G' (ici $577\text{mJ}/\text{cm}^2$), on obtient une estimation de la valeur de $E_{Cd,100\mu m}$ car l'épaisseur de l'échantillon est de $100\mu m$. Enfin, le point d'inflexion à $1835\text{mJ}/\text{cm}^2$ est défini comme le maximum de la vitesse de polymérisation correspondant à l'irradiance optimale pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques ($E_{(\partial G'/\partial E)max}$).

L'étude de concentration sur [PA] et [PAbs] révèle que quand [PAbs] augmente, la conversion et le G' correspondants à $E_{Cd,200\mu m}$ augmentent, mais il est par contre difficile d'interpréter l'influence de [PA] qui est visiblement plus faible.

En définitif, il nous est rendu possible avec ce modèle de prédire l'irradiance adéquate pour obtenir des propriétés mécaniques optimales et de connaître la conversion correspondant à une dose dans l'imprimante. Nonobstant, cela nécessite de pouvoir mesurer la conversion de la formulation sous irradiation en même temps que sa variation de viscosité, ce qui est loin d'être chose aisée. Par ailleurs, la méthode suppose une homogénéité de la conversion dans l'échantillon, qui peut ne pas être réelle étant donné l'épaisseur assez importante des échantillons en photorhéologie ($\approx 200\mu m$). Enfin, il faut que les mesures E_c/D_p soient effectuées avec la même source de lumière que la photorhéologie RT-FTIR pour que les comparer ait un sens.

5) Modèle de réponse de la résine à l'irradiance

Plus tard la même année, une autre approche a été proposée par McLeod *et al.*^[120] dans laquelle il est mis en avant la relation existant entre intensité lumineuse et vitesse de polymérisation. Il est ainsi possible de définir la réponse de la résine face à une variation d'irradiance :

$$(39) R_p = \alpha I_0^\beta$$

Avec I_0 l'irradiance incidente et α et β des coefficients à déterminer.

La résine utilisée est un mélange de PEGDA à 99% et PETMP à 1%. Dans le cas des mesures RT-FTIR, 0,05% de TPO est utilisé comme photoamorceur. Lors des mesures E_c/D_p et des impressions 3D, la quantité de TPO est de 0,25% à laquelle s'ajoute 0,5% de Tinuvin CarboProtect (PABs). Dans le premier cas, la source d'irradiation était une lampe UV avec un filtre passe-bande entre 400 et 500nm et des intensités allant de 6,75 à 75mW/cm². Dans le second, un système DLP utilise une LED Thorlabs à 405nm et une intensité de 15mW/cm².

Le raisonnement part du postulat simple qu'en première approximation, on peut définir l'évolution de la conversion comme le produit de la vitesse de polymérisation et du temps :

$$(40) \text{Conv}(t) = R_p \times t \quad \text{et donc} \quad \text{Conv}(t) = \alpha I_0^\beta \times t$$

Cette équation est valable durant tout le régime de polymérisation, mais il faut aussi tenir compte du régime correspondant à l'inhibition par l'oxygène, qui selon l'auteur serait défini par :

$$(41) t_c = E_c I_0^{-n}$$

Avec t_c le temps critique correspondant au E_c que l'on obtiendrait avec la courbe de travail de la résine et n un facteur de puissance. L'hypothèse est alors que le temps critique est identique au temps d'inhibition, c'est-à-dire qu'une fois que tous les produits inhibiteurs sont consommés, le point de gel est immédiatement atteint.

En traçant la conversion en fonction de la dose et en ajustant une droite de tendance sur la partie linéaire, il est alors possible de déterminer les coefficients α et β . En faisant de même avec t_c en fonction de l'intensité, on obtient une exponentielle décroissante donnant les paramètres E_c et n . La conversion peut donc être modélisée quelle que soit l'intensité et le régime :

$$(42) C_p(I, t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq t_c(I) \\ R_p(I)(t - t_c(I)) & \text{si } t_c(I) < t < \frac{1}{R_p(I)} + t_c(I) \\ 1 & \text{si } t \geq \frac{1}{R_p(I)} + t_c(I) \end{cases}$$

Ce modèle peut être combiné avec la loi de Beer-Lambert-Bouguer pour dériver une version modifiée de la loi de Jacobs qui incorpore le facteur de puissance n de l'inhibition par l'oxygène :

$$(43) C_d = \frac{D_p}{n} \ln\left(\frac{I_0^n t}{E_c}\right) = \frac{D_p}{n} \ln\left(\frac{E_0}{E_c}\right)$$

En théorie, une version corrigée des valeurs E_c/D_p en fonction de la réponse de la résine à l'intensité lumineuse est obtenue. Les prédictions ont le mérite de bien fonctionner quelle que soit l'irradiance utilisée et le temps d'inhibition par l'oxygène est également très bien retranscrit dans les courbes de conversions simulées.

Cependant, nous verrons dans le chapitre IV que bien que le modèle puisse prédire le comportement d'un système idéal, il n'est pas valable dans le cas d'un système complexe où les paramètres α et β varient grandement en fonction de la conversion. De plus, il suppose une conversion finale de 100% et un temps de gel identique au temps d'inhibition ce qui est rarement le cas en pratique. Un défaut supplémentaire est l'absence de lien entre E_c et les mesures de conversion, alors que celles-ci étaient au cœur de l'étude, un point qui sera également traité dans le chapitre IV.

6) Modèle avec point de gel et conversion en profondeur

L'équipe de Chartier publie en 2017 des travaux^[13] toujours sur des mesures de RT-FTIR d'une formulation dont le E_c et le D_p sont connus. Cette fois-ci l'intérêt réside dans l'impact de l'irradiation subie par les couches supérieures sur les couches inférieures. L'influence de la puissance du laser, de sa vitesse de balayage et du nombre d'irradiations sur le degré de polymérisation sont évalués. La formulation est composée de DMPA comme photoamorceur, de 10% m de SR494 et 90% m de HDDA ainsi que de 50% vol d'alumine. Le montage de stéréolithographie utilisé dispose d'un laser UV à 355nm comme source d'irradiation.

Les expériences ont permis de montrer qu'avec la formulation utilisée, si l'irradiance est de 1,02 J/cm², elle est assez intense pour continuer à polymériser les couches supérieures à travers 5 couches de 50 μm . Une vitesse de balayage faible associée à une faible puissance du laser permettent d'améliorer l'homogénéité de la conversion dans une couche. L'homogénéité peut être encore améliorée en illuminant plusieurs fois la même zone avec une irradiance faible au lieu d'une seule fois avec une forte irradiance.

Ce travail où la conversion est bien étudiée mais les paramètres E_c/D_p sont eux juste mentionnés permet surtout de se rendre compte le Raman n'est étonnamment pas utilisé pour la conversion en profondeur mais uniquement sur les faces haut et bas des échantillons.

C'est cette constatation qui a amené à la création d'un modèle empirique pour prédire la conversion en profondeur par Champion *et al.* en 2019^[21], avec la possibilité de vérifier ces prédictions avec des mesures de microscopie Raman confocale. Ce modèle permet en vérité de prédire plusieurs caractéristiques de n'importe quelle résine photopolymérisable :

- Le profil de pénétration de la lumière et donc le D_p à partir de la loi de Beer-Lambert-Bouguer et d'une mesure d'absorbance (ou de la valeur de l'absorptivité molaire et de [PA])
- La dose théorique nécessaire pour atteindre le point de gel E_c à partir d'une courbe de conversion RT-FTIR et de la conversion au point de gel calculée
- Le profil de conversion en profondeur obtenu à partir de la courbe de conversion et du profil de pénétration de la lumière (en dose)

Le raisonnement est détaillé sur l'étude de cas d'une résine biosourcée et biocompatible composée de Sarbio7202/3DA 40:60% m avec RFT/EDB 1:1,1% m comme PA de Type II. Les mesures RT-FTIR sont réalisées avec une LED à 395nm à 40mW/cm² et les mesures E_c/D_p avec un vidéoprojecteur émettant un spectre visible de $\approx 380-800nm$ ou une LED à 405nm.

Les valeurs prédites sont systématiquement comparées aux valeurs trouvées dans la littérature ou celles obtenues expérimentalement.

La première étape consiste à tracer le profil de pénétration de la lumière en termes de dose (mJ/cm²) dans la résine grâce à la loi de Bouguer-Lambert-Beer :

$$(44) I_{T(395nm)} = I_0 \times 10^{-\epsilon_{395} \times z \times [PA]}$$

Avec I_T l'intensité transmise en mW/cm^2 , I_0 l'intensité incidente en mW/cm^2 , ϵ_{395} l'absorptivité molaire du PA à 395nm en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, z la profondeur de l'échantillon en cm et $[\text{PA}]$ la concentration en espèce absorbante en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On peut également en extraire la formule de D_p si l'on considère que $z = D_p$ et que D_p correspond à la profondeur à laquelle l'intensité ne vaut plus que 37% ($\approx 1/e$) de son intensité à la surface.

$$(45) 0,37 \times I_0 = I_0 \times 10^{-\epsilon_{395} \times z \times [\text{PA}]}$$

$$(46) D_p = \frac{\log(0,37)}{-\epsilon_{395} \times [\text{PA}]}$$

En mesurant l'absorbance de la formulation à 395nm et en prenant bien soin de normaliser la valeur par rapport à la dilution, on obtient alors :

$$(47) D_p = \frac{\log(0,37)}{77} = 56\mu\text{m}$$

Dans un second temps, il s'agit de déterminer un E_c empirique en estimant la conversion au point de gel théorique du système. Il faut donc avant toute chose bien choisir de quelle manière on définit le point de gel.

Dans ce travail c'est la théorie de Flory-Stockmayer qui est sélectionnée car elle permet de définir un E_c non pas au début ou à la fin de la réticulation mais plutôt pour lequel la résine durcie aura des propriétés mécaniques suffisantes pour que les couches soient réticulées entre elles durant l'impression 3D.

$$(48) \alpha = \frac{1}{f-1}$$

Avec α l'avancement de la réaction à partir duquel le réseau va gélifier et mener à une masse molaire infinie (équivalent de la conversion en %) et f la fonctionnalité du ou des monomères, c'est-à-dire le nombre de liaisons qu'ils peuvent former.

Dans le cas d'une résine complexe faite d'un mélange de monomères, une fonctionnalité moyenne peut être calculée. Pour la formulation Sarbio 7202/3DA utilisée ici, $f = 5$ soit $\alpha = 25\%$.

Il suffit alors de tracer comme sur la **Figure 7** la courbe de conversion de la formulation obtenue en RT-FTIR non pas en fonction du temps mais de la dose (Irradiance x temps) pour pouvoir reporter dessus la conversion au point de gel (ici 25%) et par lecture graphique obtenir directement le E_c en mJ/cm^2 .

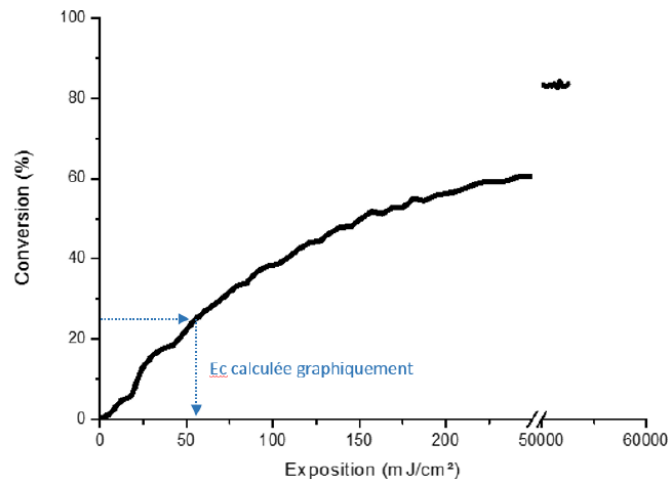


Figure 7 : Courbe de conversion de la formulation étudiée en fonction de la dose lumineuse reçue et report de la valeur du point de gel calculée ($50\text{mW}/\text{cm}^2$, $50\mu\text{m}$)^[21]

Pour obtenir un résultat plus précis, il est possible de faire un ajustement paramétrique des points avec une fonction mathématique, ici une fonction de Hill. On obtient alors l'équation ci-dessous et une valeur de E_c de $44\text{mJ}/\text{cm}^2$.

$$(49) \text{ Conv}(\%) = \frac{80,4 \times E(z)^{1,25}}{103^{1,25} + E(z)^{1,25}}$$

Ces valeurs prédites sont comparées avec les valeurs expérimentales obtenues via les courbes de travail de la loi de Jacobs dans le **Tableau 6**.

Tableau 6 : Comparaison des E_c/D_p calculés et mesurés en fonction de l'irradiance incidente^[21]

	20mW/cm ²	30mW/cm ²	40mW/cm ²
E_c (mJ/cm ²)	81	45	36
E_c calculé (mJ/cm ²)	44	44	44
D_p mesuré (μm)	61	62	65
D_p calculé (μm)	56	56	56

Le modèle prédit raisonnablement bien D_p dans tous les cas et E_c à 30 et 40mW/cm². L'écart de la valeur à faible intensité peut s'expliquer par l'incertitude sur la valeur de E_c due à l'échelle logarithmique employée.

Enfin, la dernière expression obtenue de la conversion en fonction de la dose lumineuse est importante car elle peut être combinée avec le profil de pénétration de la lumière dans la résine pour prédire la conversion en profondeur au sein d'une même couchée irradiée. En effet, connaissant la conversion en fonction de la dose et la dose en fonction de la profondeur, on peut alors tracer la conversion en fonction de la profondeur pour un I_0 et un temps d'irradiation donnés (ici 40mW/cm² et 8 secondes, respectivement). La courbe résultante est donnée sur la **Figure 8**.

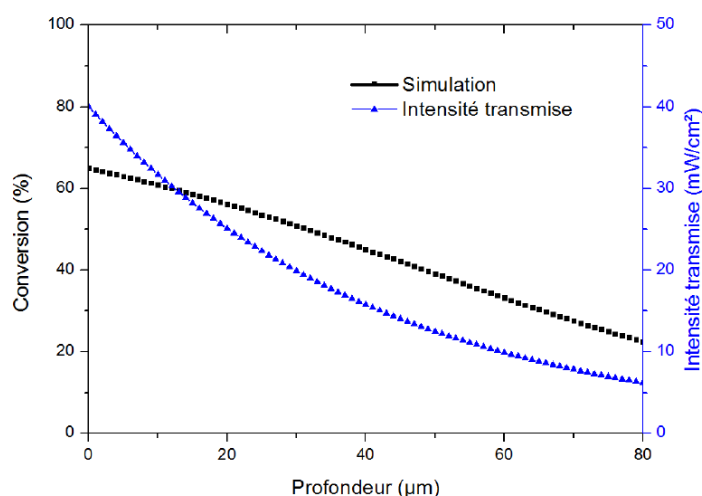


Figure 8 : Intensité lumineuse transmise et conversion prédite en fonction de la profondeur du film^[21]

Cette prédiction est vérifiée sur la **Figure 9** en effectuant des mesures de conversion en profondeur sur chaque série de films à l'aide d'un microscope Raman confocal (photopolymérisés sur verre avec une LED 405nm).

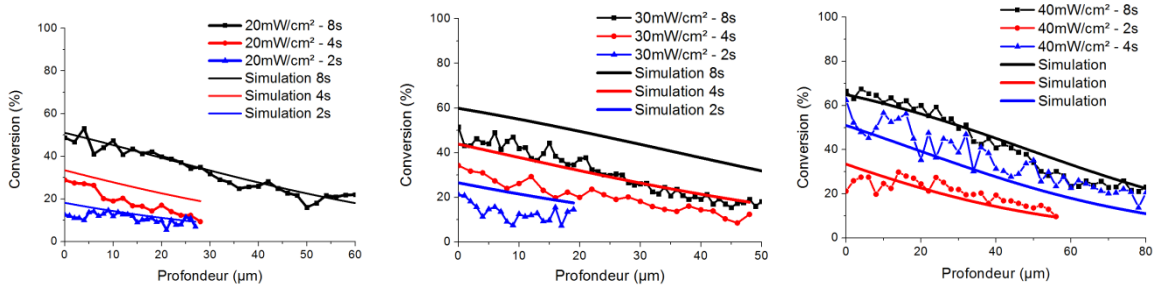


Figure 9 : Conversion prédite et conversion mesurée en fonction de la profondeur et de l'irradiance incidente^[21]

On remarque que le modèle s'ajuste très bien à la conversion à 40mW/cm² mais qu'il a tendance à surestimer légèrement les conversions à 20 et 30mW/cm².

Dans tous les cas, la conversion minimale observée des films est d'environ 10%, ce qui est inférieure à la valeur prédite par Flory-Stockmaker mais correspond aux valeurs de la littérature avec la méthode de la percolation. Cependant, il a été décidé de choisir un point de gel tel que les propriétés mécaniques soient suffisantes pour maintenir l'intégrité d'une pièce entière imprimée en 3D, ce qui ne n'est pas le cas d'un réseau avec seulement 10% de conversion.

Cette même étude est reconduite avec la RFT à 1,1%_m seule comme amorceur, dans ce cas la profondeur de conversion prédite est systématiquement plus faible que la réalité, et le profil de conversion est presque homogène quelle que soit l'épaisseur du film, autour de 25% minimum (prédit par Flory-Stockmaker) et 40% maximum (**Figure 10**). On peut en déduire que la RFT subit un photoblanchiment causant une augmentation de la distance de pénétration de la lumière dans la résine. La valeur du Dp trouvée nettement supérieure (=800µm) à la valeur prédite de 66µm tend à confirmer cette hypothèse. La valeur de Ec prédite (2,3J/cm²) est quant à elle très proche de la réalité (3J/cm²).

En conclusion, dans le cas d'un PA qui a tendance à beaucoup photoblanchir, le modèle utilisant le RT-FTIR et le Raman peut être utilisé pour prédire Ec, mais doit être implémenté de la diminution de l'absorbance du PI en fonction du temps pour prédire correctement Dp.

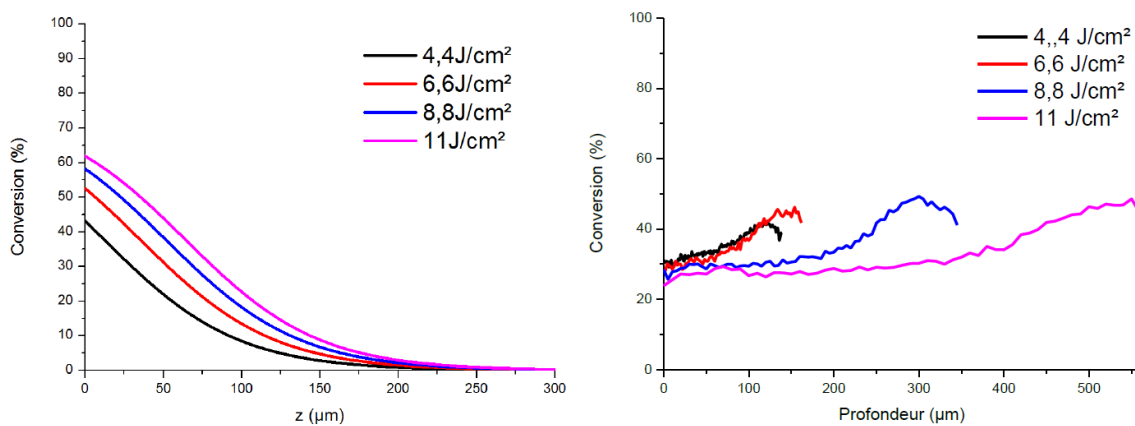


Figure 10 : Conversion prédite (gauche) et mesurée (droite) en fonction de la profondeur et de l'irradiance incidente pour un photoamorceur qui photoblanchit^[21]

Conclusion

Ce benchmark a permis de mettre en exergue un manque incontestable d'études photochimiques et photocinétiques sur les PIS utilisés en impression 3D en cuve. En effet, si les composés de type I à mécanisme dissociatif ont bien été caractérisés d'un point de vue photopolymérisation aussi bien que d'un point de vue impression 3D, force est de constater que ce n'est pas le cas pour les PIS à deux ou trois composants avec transfert d'électron ou arrachement d'hydrogène.

Par ailleurs, des écarts à la loi de Jacobs ont été constatés, dénotant sans équivoque des processus chimiques sous-jacents pouvant intervenir lors de la polymérisation. Pour identifier ces mécanismes d'action, différents modèles ont été proposés, mettant en jeu des paramètres photochimiques tels que l'irradiance, les concentrations des composés et même la conversion.

Le modèle d'absorption et d'épuisement des inhibiteurs est le premier à avoir fait surface, il intègre des données de photochimie dans les formules de E_c et D_p , notamment les coefficients d'absorption molaire des molécules et le nombre de radicaux générés par photons absorbés. Ainsi, il permet de prédire adéquatement les paramètres E_c et D_p de formulations sur une vaste gamme de concentrations en différents PA, PAbs et charges et avec la présence ou non d'inhibiteurs. Il se limite cependant pour E_c à des valeurs n'excédant pas $50\text{mJ}/\text{cm}^2$, au-delà de laquelle il présente une tendance systématique à surestimer la prédiction ; et nécessite de connaître le nombre de radicaux formés et consommés ainsi que la concentration en inhibiteurs dans la résine.

Pour pallier ce problème, un second modèle dit « de consommation des radicaux » est développé pour E_c , sa formule est alors découpée en deux termes. Tout d'abord, la « dose équivalente » correspondant à la formule du modèle précédent ; à laquelle on adjoint l'énergie en excès des radicaux consommés avant d'amorcer la polymérisation. Cette seconde partie dépend de l'intensité lumineuse incidente et de la constante de vitesse de polymérisation ; il modifie significativement le comportement du modèle. Celui-ci autorise alors des valeurs plus élevées de E_c et démontre également que cette donnée est indépendante de l'irradiance dans le cas d'une vitesse de polymérisation élevée, mais pas dans le cas contraire. Le modèle est utilisé pour corréler les expériences à des mesures de photorhéométrie, permettant de déduire un lien en le temps critique correspondant à E_c et les paramètres rhéologiques de photopolymérisation. Cependant, les deux modèles précédents ne tiennent encore pas compte d'une donnée importante en impression 3D : la résolution en XY ou résolution transversale.

Une possibilité d'inclusion de cette donnée est proposée dans un autre modèle dont les résultats indiquent une profondeur de pénétration Z limite au-delà de laquelle la polymérisation commencera à s'étendre en XY, appelée D_b . Connaissant l'irradiance incidente et la largeur du faisceau, le modèle est capable de prédire E_c et D_b avec plusieurs types de charges et ce quelle que soit la concentration en PA, PAbs et desdites charge. Il montre également l'impact de la différence d'indice de réfraction entre la résine et les charges sur cette valeur de D_b . Des mesures de RT-FTIR sont menées en parallèle sur chaque formulation mais sans faire le lien avec le modèle, échouant encore une fois à relier les paramètres photochimiques et d'impression 3D.

Ce manque est comblé par deux modèles récents. Dans le premier, une courbe de photorhéologie est superposée à une courbe de conversion, elle-même mise en relation avec des valeurs de E_c . De ce fait, il est possible de prédire l'irradiance nécessaire pour obtenir des propriétés mécaniques optimales après polymérisation. Le modèle rend possible la connaissance de la conversion pour une dose donnée dans l'imprimante. Cela dit, il a l'inconvénient de supposer une homogénéité de la conversion dans toute l'épaisseur de l'échantillon, ce qui peut s'avérer problématique sur une épaisseur de plusieurs centaines de microns. De plus, l'appareillage utilisé est coûteux et complexe, rendant la mesure initiale difficile à effectuer.

Le second modèle, en utilisant la loi qui relie la vitesse de polymérisation à l'irradiance, permet l'obtention d'une version corrigée des valeurs E_c/D_p en fonction de la réponse de la résine à l'intensité lumineuse. Il faut pour cela mesurer les courbes de conversion à différentes irradiances et en déduire une expression de R_p selon la variation de celle-ci.

Les prédictions retranscrivent bien le temps d'inhibition et l'allure des courbes de conversion quelle que soit l'irradiance incidente. Le problème réside ici dans l'absence de lien entre E_c et les mesures de conversion et le fait que le modèle s'applique uniquement aux systèmes idéaux (conversion de 100%, α et β constants).

Dans ces deux derniers modèles, les photoamorceurs étudiés sont de type I et les liens entre E_c et la conversion sont faibles, avec notamment l'absence d'une relation avec le point de gel de la formulation. De ces omissions est née l'importance de l'étude présentée dans le chapitre IV, montrant un lien entre un modèle amélioré de conversion et l'énergie critique au point de gel, le tout sur un système photoamorceur à trois composants.

En perspective, on peut citer le modèle de Champion *et al.* qui présente une conversion reliée à E_c sur un système de Type II et une résine biosourcée complexe, avec la particularité de prédire le profil de conversion en profondeur vérifié avec la microscopie Raman confocale. Il suffit pour cela de calculer la dose lumineuse en fonction de la profondeur et de tracer la conversion en fonction de la dose lumineuse, puis de relier les deux. Par contre, la modèle a tendance à dévier de la réalité lorsque le PA utilisé présente un fort photoblanchiment.

Références bibliographiques

- [1] P. F. Jacobs, *Rapid Prototyping and Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography*, McGraw-Hill, Inc., **1993**.
- [2] P. F. Jacobs, *Stereolithography and Other RP&M Technologies: From Rapid Prototyping to Rapid Tooling*, Society of Manufacturing Engineers, **1995**.
- [3] I. N. Sneddon, *Special functions of mathematical physics and chemistry*, Oliver and Boyd, Edinburgh, **1961**.
- [4] a) O. George, *Principles of Polymerization* **2004**, 198-349; b) E. Andrzejewska, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 605-665; c) C. Ley, J. Christmann, A. Ibrahim, L. H. Stefano et X. Allonas, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 936-947.
- [5] M. Topa, E. Hola, M. Galek, F. Petko, M. Pilch, R. Popielarz, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. Lalevée et J. Ortyl, *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 5261-5278.
- [6] I. Roppolo, F. Frascella, M. Gastaldi, M. Castellino, B. Ciubini, C. Barolo, L. Scaltrito, C. Nicosia, M. Zanetti et A. Chiappone, *Polymer Chemistry* **2019**, *10*, 5950-5958.
- [7] D. Wu, Z. Zhao, Q. Zhang, H. J. Qi et D. Fang, *Soft Matter* **2019**, *15*, 6151-6159.
- [8] C. Wang, C. Wang et Z. Li, *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2020**, *33*, 285-290.
- [9] S. Deng, J. Wu, M. D. Dickey, Q. Zhao et T. Xie, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1903970.
- [10] L. Strohmeier, H. Frommwald et S. Schlögl, *RSC Advances* **2020**, *10*, 23607-23614.
- [11] A.-H. Bonardi, F. Dumur, D. Gimes, Y.-Y. Xu et J. Lalevée, *ACS Omega* **2020**, *5*, 3043-3046.
- [12] A. Vitale et J. T. Cabral, *Materials (Basel)* **2016**, *9*, 760.
- [13] T. Chartier, C. Dupas, P.-M. Geffroy, V. Pateloup, M. Colas, J. Cornette et S. Guillemet-Fritsch, *Journal of the European Ceramic Society* **2017**, *37*, 4431-4436.
- [14] C. V. Adake, P. Bhargava et P. Gandhi, *Ceramics International* **2015**, *41*, 5301-5308.
- [15] Y. Y. Xu, Z. F. Ding, F. Y. Liu, K. Sun, C. Dietlin, J. Lalevee et P. Xiao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 1658-1664.
- [16] Y. Xu, C. Jambou, K. Sun, J. Lalevée, A. Simon-Masseron et P. Xiao, *ACS Applied Polymer Materials* **2019**, *1*, 2854-2861.
- [17] J. Li, Y. Cui, K. Qin, J. Yu, C. Guo, J. Yang, C. Zhang, D. Jiang et X. Wang, *Polymer Bulletin* **2015**, *73*, 571-585.
- [18] C. Gorsche, K. Seidler, P. Knaack, P. Dorfinger, T. Koch, J. Stampfl, N. Moszner et R. Liska, *Polymer Chemistry* **2016**, *7*, 2009-2014.
- [19] R. Zhou, J. P. Malval, M. Jin, A. Spangenberg, H. Pan, D. Wan, F. Morlet-Savary et S. Knopf, *Chem. Commun. (Camb.)* **2019**, *55*, 6233-6236.
- [20] J. Wang, S. Stanic, A. A. Altun, M. Schwentenwein, K. Dietliker, L. Jin, J. Stampfl, S. Baudis, R. Liska et H. Grützmacher, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 920-923.
- [21] A. Champion, *Potentiel des résines biosourcées photopolymérisables pour les revêtements et l'impression en 3D* (Thèse), Université de Haute Alsace (Mulhouse), **2019**.
- [22] B. J. Green et C. A. Guymon, *Additive Manufacturing* **2019**, *27*, 20-31.
- [23] X. Li, K. Hu et Z. Lu, *Journal of the European Ceramic Society* **2019**, *39*, 2503-2509.
- [24] Y. Liu, Y. Lin, T. Jiao, G. Lu et J. Liu, *Polymer Chemistry* **2019**, *10*, 6350-6359.
- [25] G. Arias-Ferreiro, A. Ares-Pernas, M. S. Dopico-García, A. Lasagabáster-Latorre et M.-J. Abad, *European Polymer Journal* **2020**, *136*, 109887.
- [26] A. W. Bassett, A. E. Honnig, C. M. Breyta, I. C. Dunn, J. J. La Scala et J. F. Stanzione, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 5626-5635.
- [27] H. Chen, S. Y. Lee et Y. M. Lin, *Polymers (Basel)* **2020**, *12*, 1500.
- [28] X. Zhang, Y. Xu, L. Li, B. Yan, J. Bao et A. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47487.
- [29] H. Xiang, X. Wang, Z. Ou, G. Lin, J. Yin, Z. Liu, L. Zhang et X. Liu, *Progress in Organic Coatings* **2019**, *137*, 105372.
- [30] D. Wang, P. Garra, S. Lakhdar, B. Graff, J. P. Fouassier, H. Mokbel, M. Abdallah et J. Lalevée, *ACS Applied Polymer Materials* **2019**, *1*, 561-570.

- [31] D. Wang, P. Garra, J. P. Fouassier, B. Graff, Y. Yagci et J. Lalevée, *Polymer Chemistry* **2019**, *10*, 4991-5000.
- [32] E. Hola, J. Ortyl, M. Jankowska, M. Pilch, M. Galek, F. Morlet-Savary, B. Graff, C. Dietlin et J. Lalevée, *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 922-935.
- [33] J. Zhang, N. Zivic, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes et J. Lalevée, *Polymer Chemistry* **2018**, *9*, 994-1003.
- [34] H. Chen, G. Noirbent, Y. Zhang, D. Brunel, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, B. Graff, P. Xiao, F. Dumur et J. Lalevée, *Polymer Chemistry* **2020**.
- [35] M. Abdallah, A. Hijazi, F. Dumur et J. Lalevee, *Molecules* **2020**, *25*, 2063.
- [36] H. L. van der Laan, M. A. Burns et T. F. Scott, *ACS Macro Letters* **2019**, *8*, 899-904.
- [37] M. P. de Beer, H. L. van der Laan, M. A. Cole, R. J. Whelan, M. A. Burns et T. F. Scott, *Science Advances* **2019**, *5*, eaau8723.
- [38] K.-J. Cui, C.-Z. Zhu, H. Zhang, Q. Xuan, W.-Z. Zou, Z.-Y. Zhang, X.-C. Lin, N. Zhao et J. Xu, *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 12035-12038.
- [39] M. Abdallah, F. Dumur, B. Graff, A. Hijazi et J. Lalevée, *Dyes and Pigments* **2020**, *182*, 108580.
- [40] E. Hola, M. Topa, A. Chachaj-Brekiesz, M. Pilch, P. Fiedor, M. Galek et J. Ortyl, *RSC Advances* **2020**, *10*, 7509-7522.
- [41] D. Zhao, J. You, H. Fu, T. Xue, T. Hao, X. Wang et T. Wang, *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 1589-1596.
- [42] A. K. Nguyen, S. D. Gittard, A. Koroleva, S. Schlie, A. Gaidukeviciute, B. N. Chichkov et R. J. Narayan, *Regenerative Medicine* **2013**, *8*, 725-738.
- [43] P. Fiedor, M. Pilch, P. Szymaszek, A. Chachaj-Brekiesz, M. Galek et J. Ortyl, *Catalysts* **2020**, *10*, 284.
- [44] W. Tomal, M. Pilch, A. Chachaj-Brekiesz, M. Galek, F. Morlet-Savary, B. Graff, C. Dietlin, J. Lalevée et J. Ortyl, *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 4604-4621.
- [45] A. Al Mousawi, C. Poriel, F. Dumur, J. Toufaily, T. Hamieh, J. P. Fouassier et J. Lalevée, *Macromolecules* **2017**, *50*, 746-753.
- [46] J. Zhang, K. Launay, N. S. Hill, D. Zhu, N. Cox, J. Langley, J. Lalevée, M. H. Stenzel, M. L. Coote et P. Xiao, *Macromolecules* **2018**, *51*, 10104-10112.
- [47] G. Wang, N. S. Hill, D. Zhu, P. Xiao, M. L. Coote et M. H. Stenzel, *ACS Applied Polymer Materials* **2019**, *1*, 1129-1135.
- [48] A. A. Mousawi, P. Garra, M. Schmitt, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, J. P. Fouassier, F. Dumur et J. Lalevee, *Journal of Material Science & Engineering* **2018**, *51*, 4633-4641.
- [49] Y. Xu, G. Noirbent, D. Brunel, Z. Ding, D. Gigmes, B. Graff, P. Xiao, F. Dumur et J. Lalevée, *Polymer Chemistry* **2020**.
- [50] M. Abdallah, T.-T. Bui, F. Goubard, D. Theodosopoulou, F. Dumur, A. Hijazi, J.-P. Fouassier et J. Lalevée, *Polymer Chemistry* **2019**, *10*, 6145-6156.
- [51] S. Liu, H. Chen, Y. Zhang, K. Sun, Y. Xu, F. Morlet-Savary, B. Graff, G. Noirbent, C. Pigot, D. Brunel, M. Nechab, D. Gigmes, P. Xiao, F. Dumur et J. Lalevee, *Polymers (Basel)* **2020**, *12*, 1394.
- [52] S. Liu, D. Brunel, K. Sun, Y. Xu, F. Morlet-Savary, B. Graff, P. Xiao, F. Dumur et J. Lalevée, *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 3551-3556.
- [53] H. Chen, G. Noirbent, K. Sun, D. Brunel, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, Y. Zhang, S. Liu, P. Xiao, F. Dumur et J. Lalevée, *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 4647-4659.
- [54] M. Abdallah, A. Hijazi, B. Graff, J.-P. Fouassier, F. Dumur et J. Lalevée, *ACS Applied Polymer Materials* **2020**, *2*, 2890-2901.
- [55] M. Abdallah, A. Hijazi, J.-T. Lin, B. Graff, F. Dumur et J. Lalevée, *ACS Applied Polymer Materials* **2020**, *2*, 2769-2780.
- [56] D. H. Lee, H. N. Mai, J. C. Yang et T. Y. Kwon, *J. Adv. Prosthodont.* **2015**, *7*, 386-391.
- [57] K. Sun, C. Pigot, H. Chen, M. Nechab, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, B. Graff, S. Liu, P. Xiao, F. Dumur et J. Lalevée, *Catalysts* **2020**, *10*, 463.
- [58] M. Abdallah, F. Dumur, A. Hijazi, G. Rodeghiero, A. Gualandi, P. G. Cozzi et J. Lalevée, *Journal of Polymer Science* **2020**, *58*, 1115-1129.

- [59] Y. Xu, G. Noirbent, D. Brunel, F. Liu, D. Gignes, K. Sun, Y. Zhang, S. Liu, F. Morlet-Savary, P. Xiao, F. Dumur et J. Lalevée, *European Polymer Journal* **2020**, *132*, 109737.
- [60] K. Sun, Y. Xu, F. Dumur, F. Morlet-Savary, H. Chen, C. Dietlin, B. Graff, J. Lalevée et P. Xiao, *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 2230-2242.
- [61] D. Wang, P. Garra, J. P. Fouassier et J. Lalevée, *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 857-866.
- [62] D. Ahn, L. M. Stevens, K. Zhou et Z. A. Page, *ACS Central Science* **2020**, *6*, 1555-1563.
- [63] C. Ley, A. Ishak, B. Metral, J. Brendle et X. Allonas, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 20507-20514.
- [64] A. Nejadbrahim, M. Ebrahimi, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn, C. Ley et B. Métal, *RSC Advances* **2019**, *9*, 39709-39720.
- [65] E. Hola, M. Pilch et J. Ortyl, *Catalysts* **2020**, *10*, 903.
- [66] S. Liu, D. Brunel, K. Sun, Y. Zhang, H. Chen, P. Xiao, F. Dumur et J. Lalevee, *Macromol. Rapid. Commun.* **2020**, e2000460.
- [67] P. Garra, B. Graff, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, J.-M. Becht, J.-P. Fouassier et J. Lalevée, *Macromolecules* **2017**, *51*, 57-70.
- [68] H. Lai, D. Zhu et P. Xiao, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2019**, *220*, 1900315.
- [69] B. Steyrer, B. Buseti, G. Harakály, R. Liska et J. Stampfl, *Additive Manufacturing* **2018**, *21*, 209-214.
- [70] J.-W. Choi, R. Wicker, S.-H. Lee, K.-H. Choi, C.-S. Ha et I. Chung, *Journal of Materials Processing Technology* **2009**, *209*, 5494-5503.
- [71] Z. Ji, X. Zhang, C. Yan, X. Jia, Y. Xia, X. Wang et F. Zhou, *Macromol. Rapid. Commun.* **2019**, *40*, e1800873.
- [72] R. Bail, J. Y. Hong et B. D. Chin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *38*, 141-145.
- [73] Y. Guo, Z. Ji, Y. Zhang, X. Wang et F. Zhou, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 16307-16314.
- [74] R. Bail, *Key Engineering Materials* **2017**, *753*, 194-199.
- [75] D. A. Walker, J. L. Hedrick et C. A. Mirkin, *Science* **2019**, *366*, 360.
- [76] U. Simon et S. Dimartino, *J. Chromatogr. A* **2019**, *1587*, 119-128.
- [77] Y. Wei, D. Zhao, Q. Cao, J. Wang, Y. Wu, B. Yuan, X. Li, X. Chen, Y. Zhou, X. Yang, X. Zhu, C. Tu et X. Zhang, *ACS Biomaterials Science & Engineering* **2020**, *6*, 1787-1797.
- [78] E. Behroodi, H. Latifi et F. Najafi, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 19692.
- [79] E. Skliutas, M. Lebedevaite, S. Kasetaitė, S. Rekstyte, S. Lileikis, J. Ostrauskaite et M. Malinauskas, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 9758.
- [80] H. Gong, B. P. Bickham, A. T. Woolley et G. P. Nordin, *Lab on a Chip* **2017**, *17*, 2899-2909.
- [81] L. Wang, X. Liu, G. Wang, W. Tang, S. Li, W. Duan et R. Dou, *Materials Science and Engineering: A* **2020**, *770*, 138537.
- [82] C. Sun, N. Fang, D. M. Wu et X. Zhang, *Sensors and Actuators A: Physical* **2005**, *121*, 113-120.
- [83] J. W. Choi, *Rapid Prototyping Journal* **2009**, *15*, 59-70.
- [84] S. Jariwala Amit, *Rapid Prototyping Journal* **2011**, *17*, 168-175.
- [85] A. S. Jariwala, F. Ding, X. Zhao et D. W. Rosen, *ASME 2009 International Design Engineering Technical Conferences and Computers and Information in Engineering Conference* **2009**, pp. 685-694.
- [86] A. T. Cullen et A. D. Price, *Synthetic Metals* **2018**, *235*, 34-41.
- [87] G. A. C. Brady, Tien-Min; Halloran, John W., *International Solid Freeform Fabrication Symposium* **1996**.
- [88] T. Zhao, R. Yu, X. Li, B. Cheng, Y. Zhang, X. Yang, X. Zhao, Y. Zhao et W. Huang, *European Polymer Journal* **2018**, *101*, 120-126.
- [89] H. Xing, B. Zou, X. Wang, Y. Hu, C. Huang et K. Xue, *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *828*, 154347.
- [90] B. Huang, L. Han, B. Wu, H. Chen, W. Zhou et Z. Lu, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* **2019**, *34*, 1470-1478.

- [91] P. Lehtinen, M. Kaivola et J. Partanen, *Additive Manufacturing* **2018**, *22*, 286-289.
- [92] B. Busetti, B. Steyrer, B. Lutzer, R. Reiter et J. Stampfl, *Additive Manufacturing* **2018**, *21*, 413-421.
- [93] A. D. Benjamin, R. Abbasi, M. Owens, R. J. Olsen, D. J. Walsh, T. B. LeFevre et J. N. Wilking, *Biomedical Physics & Engineering Express* **2019**, *5*, 025035.
- [94] Y. Li, Q. Mao, X. Li, J. Yin, Y. Wang, J. Fu et Y. Huang, *Additive Manufacturing* **2019**, *30*, 100889.
- [95] J. Bennett, *Addit Manuf* **2017**, *18*, 203-212.
- [96] J. T. Sutton, K. Rajan, D. P. Harper et S. C. Chmely, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 36456-36463.
- [97] H. Gong, M. Beauchamp, S. Perry, A. T. Woolley et G. P. Nordin, *RSC advances* **2015**, *5*, 106621-106632.
- [98] K. Li et Z. Zhao, *Ceramics International* **2017**, *43*, 4761-4767.
- [99] A. Zhakeyev, J. Tobin, H. Wang, F. Vilela et J. Xuan, *Energy Procedia* **2019**, *158*, 5608-5614.
- [100] P. S. Sokolov, D. A. Komissarenko, S. K. Belus, G. A. Dosovitskiy, D. Y. Kozlov, A. E. Dosovitskiy et M. V. Korzhik, *Optical Materials* **2020**, *108*, 110393.
- [101] C. Credi, A. Fiorese, M. Tironi, R. Bernasconi, L. Magagnin, M. Levi et S. Turri, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 26332-26342.
- [102] D. A. Komissarenko, P. S. Sokolov, A. D. Evstigneeva, I. A. Shmeleva et A. E. Dosovitskiy, *Materials (Basel)* **2018**, *11*, 2350.
- [103] N. Bhattacharjee, C. Parra-Cabrera, Y. T. Kim, A. P. Kuo et A. Folch, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1800001.
- [104] E. Johansson, O. Lidstrom, J. Johansson, O. Lyckfeldt et E. Adolfsson, *Materials (Basel)* **2017**, *10*, 138.
- [105] B. E. Kelly, I. Bhattacharya, H. Heidari, M. Shusteff, C. M. Spadaccini et H. K. Taylor, *Science* **2019**, *363*, 1075.
- [106] Z. D. Pritchard, M. P. Beer, R. J. Whelan, T. F. Scott et M. A. Burns, *Advanced Materials Technologies* **2019**, *4*, 1900700.
- [107] M. Invernizzi, R. Suriano, A. Muscatello, S. Turri et M. Levi, *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137*, 48333.
- [108] a) J. Zhang, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, D. Gimes, J. Pierre Fouassier et J. Lalevée, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2016**, *54*, 1189-1196; b) J. Zhang, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, D. Bardelang, D. Gimes, J. P. Fouassier et J. Lalevée, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2054-2063.
- [109] V. Tomeckova et J. W. Halloran, *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 2833-2840.
- [110] V. Tomeckova et J. W. Halloran, *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 3023-3033.
- [111] V. Tomeckova et J. W. Halloran, *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 3273-3282.
- [112] V. Tomeckova et J. W. Halloran, *Journal of the European Ceramic Society* **2013**, *33*, 25-35.
- [113] V. Tomeckova, F. Teyssandier, S. J. Norton, B. J. Love et J. W. Halloran, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, *247*, 74-81.
- [114] V. Tomeckova, S. J. Norton, B. J. Love et J. W. Halloran, *Journal of the European Ceramic Society* **2013**, *33*, 699-707.
- [115] S. P. Gentry et J. W. Halloran, *Journal of the European Ceramic Society* **2013**, *33*, 1981-1988.
- [116] S. P. Gentry et J. W. Halloran, *Journal of the European Ceramic Society* **2013**, *33*, 1989-1994.
- [117] S. P. Gentry et J. W. Halloran, *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, *35*, 1895-1904.
- [118] T. Chartier, A. Badev, Y. Abouliatim, P. Lebaudy et L. Lecamp, *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, *32*, 1625-1634.
- [119] C. Hofstetter, S. Orman, S. Baudis et J. Stampfl, *Additive Manufacturing* **2018**, *24*, 166-172.
- [120] A. C. Uzcategui, A. Muralidharan, V. L. Ferguson, S. J. Bryant et R. R. McLeod, *Adv. Eng. Mater.* **2018**, *20*, 1800876.

**CHAPITRE III : DÉVELOPPEMENT
MÉTHODOLOGIQUE PAR
L'UTILISATION D'UN SYSTÈME
DE RÉFÉRENCE**

Table des matières

<i>Introduction</i>	99
<i>I) Choix du système</i>	100
1) Propriétés optiques	100
2) Etude de viscosité	102
3) Tests d'impression	104
4) Mesures de conversion	105
<i>II) Mise en place de la méthode de mesure E_c/D_p</i>	108
1) Méthode Autodesk	108
2) Variante avec plusieurs films	110
3) Méthode avec LED	112
<i>III) Variation des concentrations en TPO et BBOT</i>	119
1) Concentration en BBOT	119
2) Concentration en TPO	123
3) Vue d'ensemble	126
<i>Conclusion</i>	130
<i>Références bibliographiques</i>	131

Introduction

L'analyse menée au chapitre précédent nous dirige vers l'étude d'un nouveau système photoamorceur à trois composants. Pour préparer cette étude, il est nécessaire au préalable de mettre en place une méthode de mesure fiable et reproductible pour les paramètres E_c et D_p . En effet, il a été constaté une absence de méthode universelle et normée dans la littérature, et rares sont les articles comparant plusieurs techniques^[1]. La plupart des fabricants d'imprimante 3D ont leur propre moyen d'obtenir les E_c et D_p , quand ils ne décident pas simplement de s'en passer.

Pour commencer, il faut sélectionner une formulation de référence qui nous servira de base pour la mise au point de la méthode. Cette formulation devra être facile à préparer, compatible avec l'impression 3D et posséder une chimie simple pour ne pas compliquer le procédé de mise en place. Ainsi, plusieurs variantes d'une formulation classique utilisée en impression 3D sont étudiées et comparées aux résines fournies par le fabricant dont la composition est inconnue. Une attention particulière est portée aux spectres d'absorption, à la viscosité et à la réactivité des formulations.

Après sélection de la meilleure formule, le développement méthodologique à proprement parler est mené via différentes séries d'expériences réparties selon plusieurs strates d'optimisation. On part tout d'abord de la méthode industrielle utilisant directement l'imprimante 3D, qui est progressivement modifiée pour aboutir à la création d'un tout nouveau montage servant spécifiquement aux mesures E_c/D_p .

Dans une dernière partie, la méthode est éprouvée à travers une application concrète : la détermination de l'influence des concentrations en photoamorceur et en photoabsorbeur sur les courbes de travail, et les variations d'énergie critique et de profondeur de pénétration de la lumière engendrées.

I) Choix du système

1) Propriétés optiques

L'imprimante est fournie avec un lot de 5 résines ayant chacune une pigmentation et donc une réactivité différente :

- « B9R-3-Emerald » de couleur verte
- « B9R-1-Cherry » de couleur cerise
- « B9R-1-Red » de couleur rouge
- « B9R-4-Yellow » de couleur jaune
- « B9R-2-Black » de couleur noire

Ces résines étant protégées par le secret commercial, les fiches techniques ne donnent qu'une composition partielle incluant un oligomère (50-90%), un monomère (10-30%), un PA (1-5%) et des pigments (0,1-1%). Or, nous devons connaître tous les composants et leur proportion exacte pour maîtriser les paramètres de notre étude. C'est pourquoi une résine libre de droit et spécialement développée pour l'impression 3D a été choisie comme base de formulation : la « Prototyping Resin 48 » ou « PR48 » de la société Autodesk. Elle contient les produits suivants (formules chimiques visibles sur la [Figure 1](#)) :

- Oligomère 1 : Allnex Ebecryl 8210 à 40%
- Oligomère 2 : Sartomer LM5401 (anciennement SR 494LM) à 40%
- Diluant réactif : Rahn Genomer 1122 à 20%
- Photoamorceur : TPO (2,4,6-Triméthylbenzoyl-diphénylphosphineoxyde) à 0,4%
- Photoabsorbeur : BBOT (2,2'-(2,5-thiophenediyl)bis(5-tertbutylbenzoxazole)) à 0,16 %

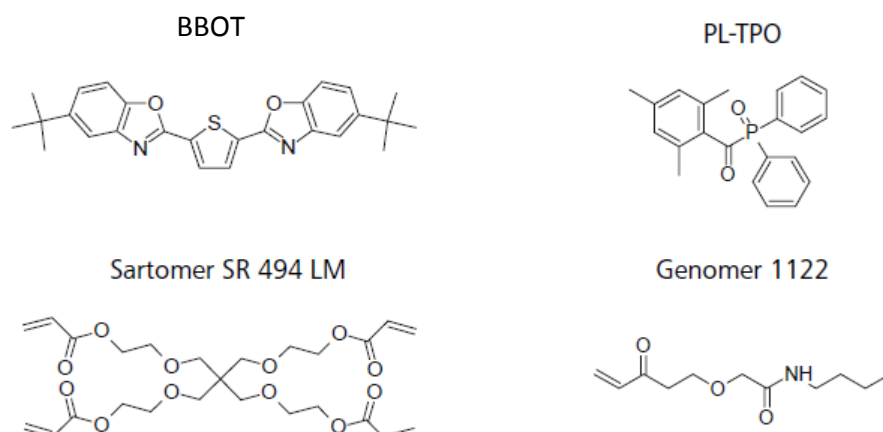


Figure 1 : Composés de la formulation PR48 d'Autodesk (l'Ebecryl 8210 n'est pas représenté car sa formule n'est pas connue)^[2]

D'après Autodesk, cette formulation a été conçue pour une épaisseur de couche de 25 à 100 μ m lors de l'impression. Comme vu précédemment, c'est l'ajout du PABs qui permet de limiter la pénétration de la lumière dans la résine. A titre comparatif, nous avons choisi de tester aussi la résine d'abord avec un autre PABs absorbant à une longueur d'onde différente du BBOT ; puis sans PABs mais avec une concentration de 4% en TPO. En effet, un PI utilisé à haute concentration peut potentiellement jouer le rôle de PABs car l'absorption de la lumière se fera majoritairement en surface.

Le second PAbs utilisé est le Sudan IV (Figure 2), un colorant rouge absorbant majoritairement dans le visible. Le but est alors de déterminer si le fait que le PAbs absorbe dans la même zone que le PA a une importance ou non pour la réactivité et la résolution lors de l'impression.

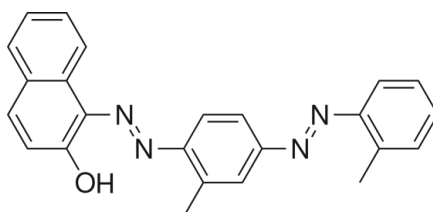


Figure 2 : Formule chimique de notre photoabsorbeur (Sudan IV)

Dans un premier temps, les spectres d'absorption de toutes les résines commerciales et des trois formulations sont comparés pour s'assurer que leur bande d'absorption est similaire et donc qu'elles seront compatibles avec la source de lumière de l'imprimante 3D (Figure 3).

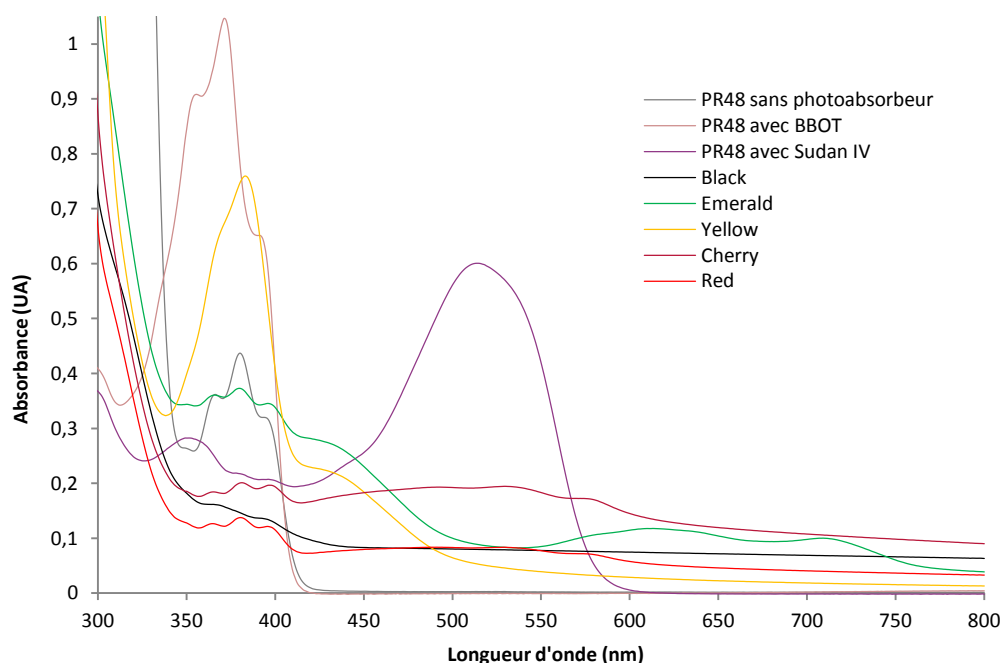


Figure 3 : Spectres d'absorption des résines commerciales et de nos formulations (Spectrophotomètre Cary, 0,5%*m* dans l'acétonitrile, cellule 1cm)

Il est bien visible sur le graphe que les bandes d'absorption sont concomitantes avec une allure assez proche, il est donc fort probable que le PA utilisé dans les résines commerciales soit également la TPO. On peut également superposer le spectre d'émission du vidéoprojecteur de l'imprimante avec le spectre d'absorption de la TPO pour vérifier qu'il y a un recouvrement satisfaisant et donc que le PA va absorber suffisamment de lumière (Figure 4). Le spectre d'émission est mesuré avec un spectromètre HR4000 (Ocean Optics) à travers la cuve et le silicone (PDMS), dans la zone d'impression.

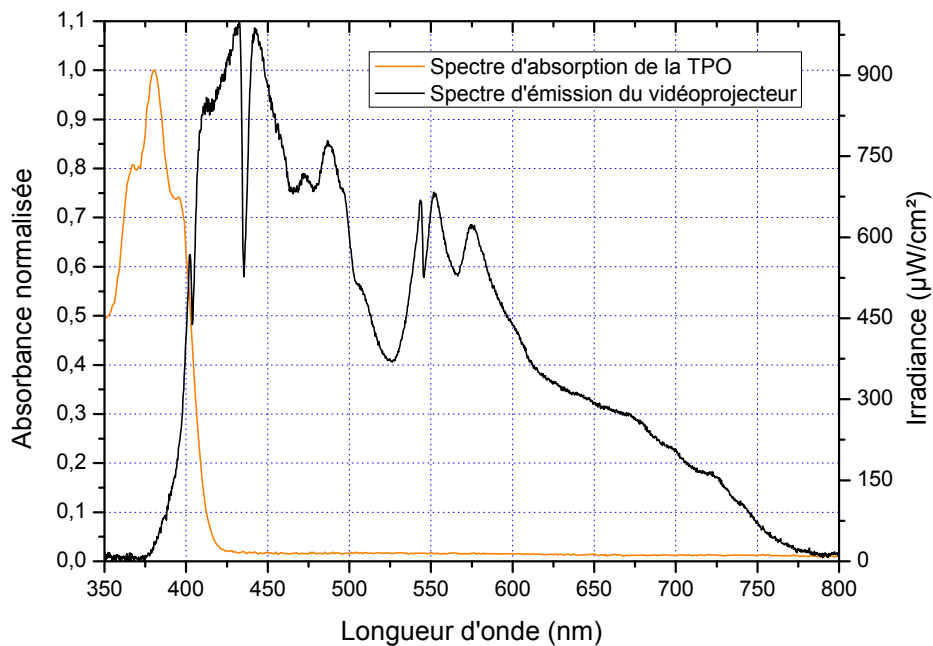


Figure 4 : Spectre d'émission du vidéoprojecteur de l'imprimante 3D superposé avec le spectre d'absorption de la TPO

Le recouvrement ne semble pas très important, mais il est au final équivalent à celui d'une LED qui serait centrée autour de 400nm. Cela devrait donc être suffisant pour amorcer la polymérisation, d'autant plus que la puissance fournie par un vidéoprojecteur est souvent supérieure à celle d'une LED.

2) Etude de viscosité

Un autre paramètre qu'il faut maîtriser est la viscosité de la résine, qui ne doit pas être trop élevée comme l'impose le procédé DLP. Par des tests annexes dans notre machine, on peut déterminer que la viscosité de la résine doit typiquement être inférieure à 1000mPa.s pour assurer un bon écoulement lors du remplissage initial et entre chaque couche. Sur la [Figure 5](#) on voit que la viscosité de notre formulation est un peu supérieure aux résines du fournisseur, mais toujours largement en-dessous de la valeur maximale acceptable. La formulation mesurée est celle sans PABs, mais les résultats seraient identiques avec le BBOT ou le Sudan IV puisque ce sont uniquement les monomères ou oligomères qui influent sur la viscosité du mélange. D'autre part, la résine peut subir différentes contraintes pendant l'impression (cisaillement, traction, compression...), c'est pourquoi il est important de vérifier que sa viscosité ne variera pas trop sur une large gamme de gradient de cisaillement, comme c'est le cas ici.

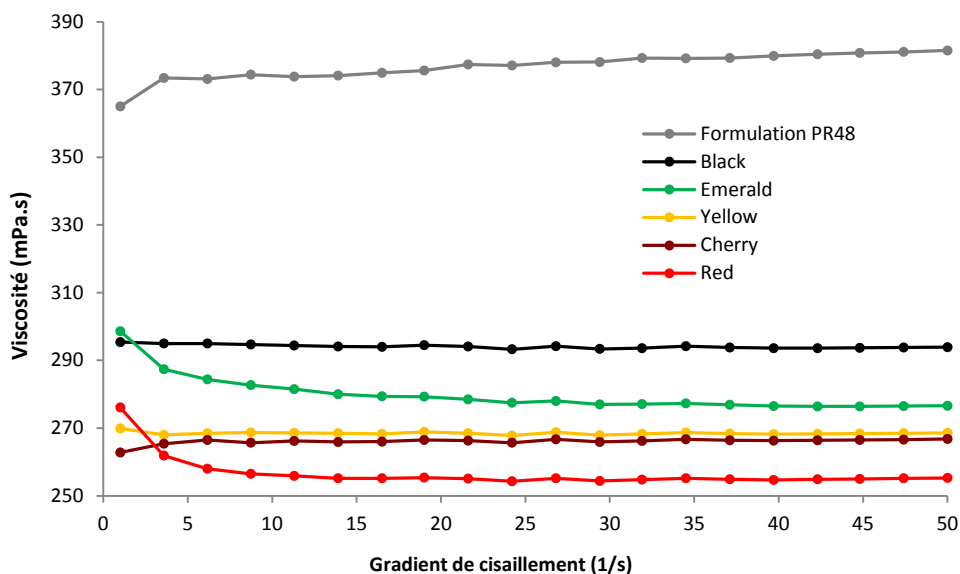


Figure 5 : Viscosité des résines commerciales et de la formulation PR48 en fonction du gradient de cisaillement (Rhéomètre Anton Parr, Température = 20°C)

Par ailleurs, le vidéoprojecteur étant situé directement en-dessous du bac de résine, la chaleur résiduelle de la lampe a tendance à réchauffer cette dernière durant l'impression. Or, une variation de viscosité peut entraîner une variation de réactivité due à la différence de mobilité des chaînes. Il est de ce fait nécessaire de contrôler l'évolution de la viscosité de la formulation PR48 avec la température (Figure 6). La température maximale enregistrée par un thermomètre plongeant dans le liquide après un long cycle d'impression est de 32°C, avec une évolution assez lente (environ une heure pour atteindre le plateau). La température de la résine dans la cuve se situera donc toujours entre la température ambiante et 32°C, intervalle représenté par les pointillés sur la Figure 6.

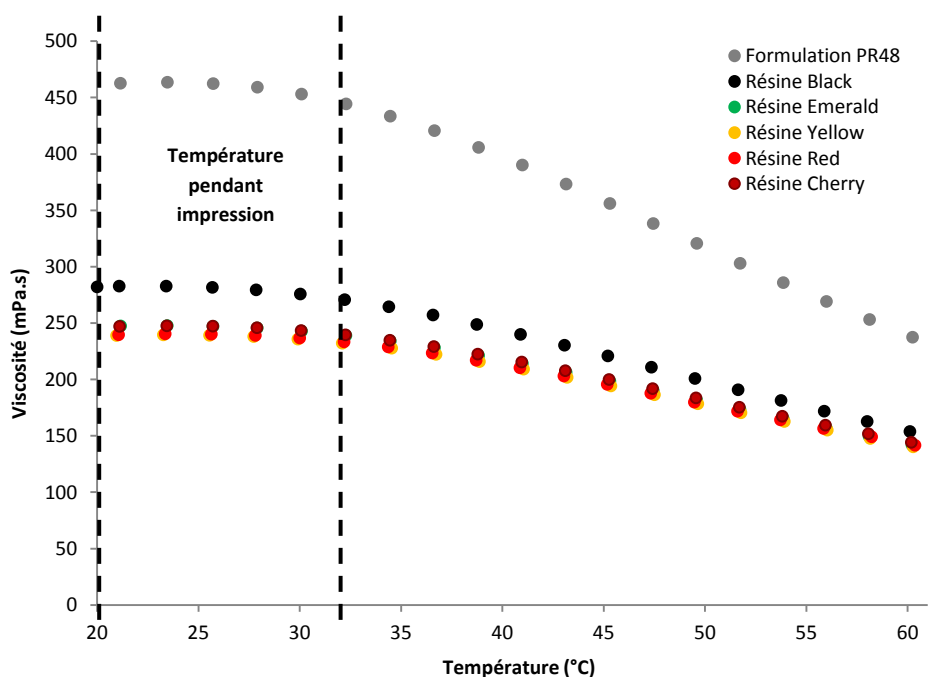


Figure 6 : Viscosité des résines commerciales et de la formulation PR48 en fonction de la température (Rhéomètre Anton Parr, Gradient de cisaillement = 20 s⁻¹, Temps entre chaque point = 10 s)

Dans l'écart de température considéré, on peut remarquer que la viscosité ne varie quasiment pas, aussi bien pour les résines de référence que pour la formulation PR48 ; il est donc raisonnable de considérer que la réactivité en restera inchangée. La différence de viscosité initiale de notre formulation entre les deux expériences est attribuable à une légère variance dans la pesée des différents oligomères et monomères.

3) Tests d'impression

Maintenant que la processabilité de la résine dans l'imprimante a été vérifiée, la prochaine étape est un test d'impression avec une pièce permettant de déterminer la résolution minimale des objets imprimables (**Figure 7**, gauche). Cette pièce contient des bâtonnets sur les axes X et Y qui mesurent de 500 à 50 μ m de largeur et des « escaliers » verticaux présents sur les bords, mesurant de 1000 à 50 μ m d'épaisseur (**Figure 7**, droite). Chaque ligne de bâtonnets correspond à un angle d'impression par rapport à la base de la pièce, de 90° à 10°. Les escaliers sont quant à eux répétés à six endroits différents du modèle pour obtenir une moyenne sur toute la surface. Il suffit alors d'observer la pièce après impression pour déterminer les plus petits bâtonnets ayant été formés, correspondant à la résolution minimale en X ou en Y. De la même manière, pour les escaliers, les plus fins correspondent à la résolution minimale dans l'axe vertical (axe Z).

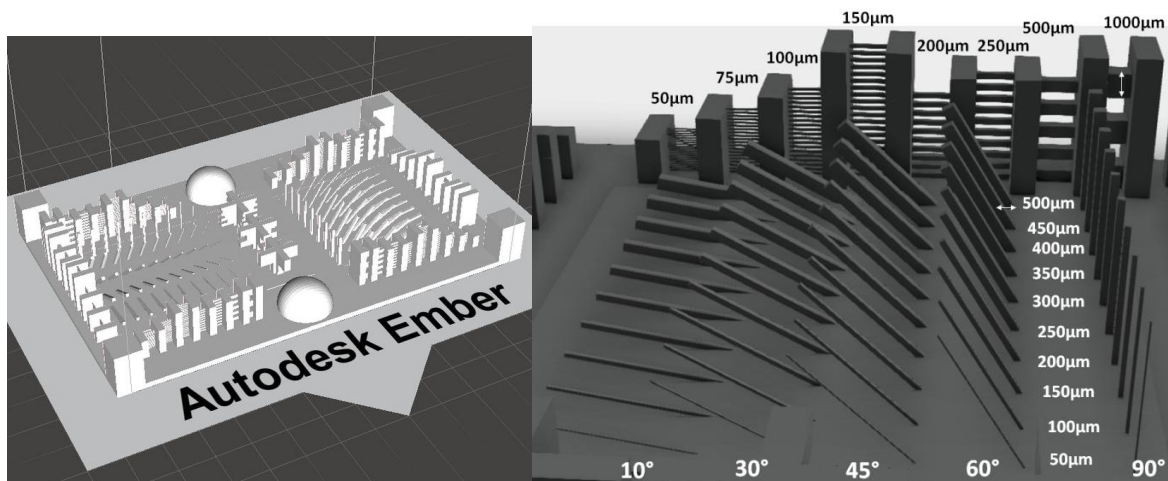


Figure 7 : Design de la pièce de détermination des résolutions d'impression par Autodesk^[3] (gauche) et détail des différents bâtonnets et escaliers (droite)

Sur la **Figure 8** est présentée la pièce de résolution imprimée avec la formulation sans PABs et 4% de TPO. Après observation, la résolution apparaît de 75 μ m en X, de 50 μ m en Y et de 100 μ m en Z. Ces bons résultats indiquent une très bonne compatibilité de cette formulation en impression 3D, elle sera donc conservée pour le reste de l'étude.

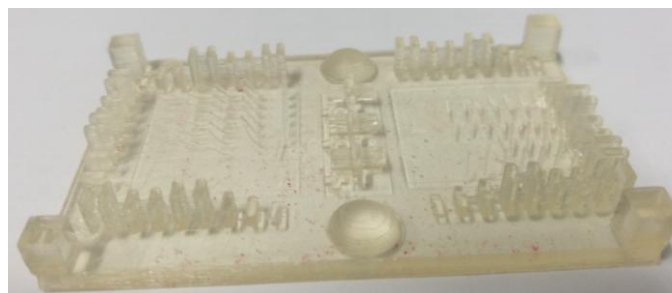


Figure 8 : Pièce de résolution imprimée avec la formulation sans PABs et 4% de TPO

La même pièce est imprimée cette fois-ci avec la formulation PR48 de base, c'est-à-dire en présence de 0,16% de BBOT, et le résultat est visible sur la **Figure 9**. Dans ce cas, la résolution en Y est de 75 μ m, celle en X de 175 μ m et celle en Z comme précédemment de 100 μ m. Cette dernière étant la plus déterminante pour une bonne qualité de la pièce finale (dû à la visibilité des raccords entre les couches), on peut déduire que cette formulation reste tout aussi viable que la précédente en impression 3D.

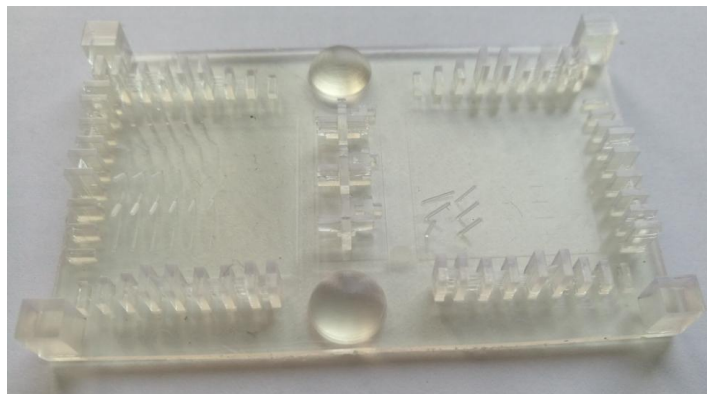


Figure 9 : Pièce de résolution imprimée avec le BBOT comme PAbs

Enfin, le même test est effectué avec le Sudan IV comme PA, toujours à 0,16% (Figure 10). Ici, ce n'est pas un problème de réglages mais bien une baisse de réactivité qui cause l'absence de bâtonnets en X et en Y. Cela signifie que la résolution Y est supérieure aux plus gros bâtonnets, soit >250 μ m. La résolution en Z est quant à elle de 250 μ m. Tous ces résultats sont bien inférieures aux performances des formulations précédentes, le Sudan IV semble donc ne pas être indiqué comme PAbs dans les conditions de nos expériences.

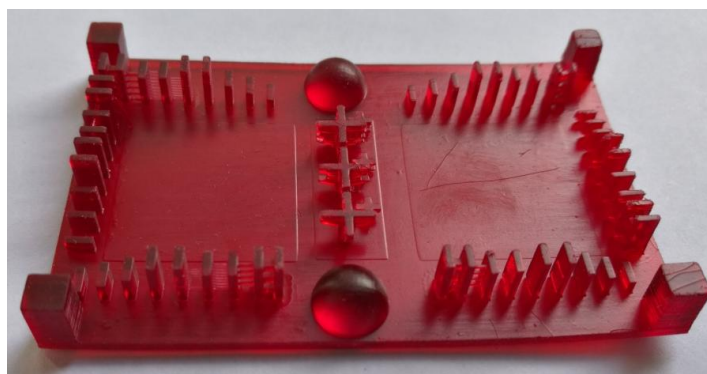


Figure 10 : Pièce de résolution imprimée avec le Sudan IV comme PAbs

4) Mesures de conversion

Après ces premières étapes, il est nécessaire de caractériser la conversion des fonctions acrylates de nos formulations. Tout d'abord, des mesures de spectrométrie infrarouge avec module ATR ont été réalisées sur les pièces de résolutions avant et après impression. Les spectres obtenus sont représentés sur la **Figure 11** pour la résine sans PAbs et la **Figure 12** pour celle avec PAbs.

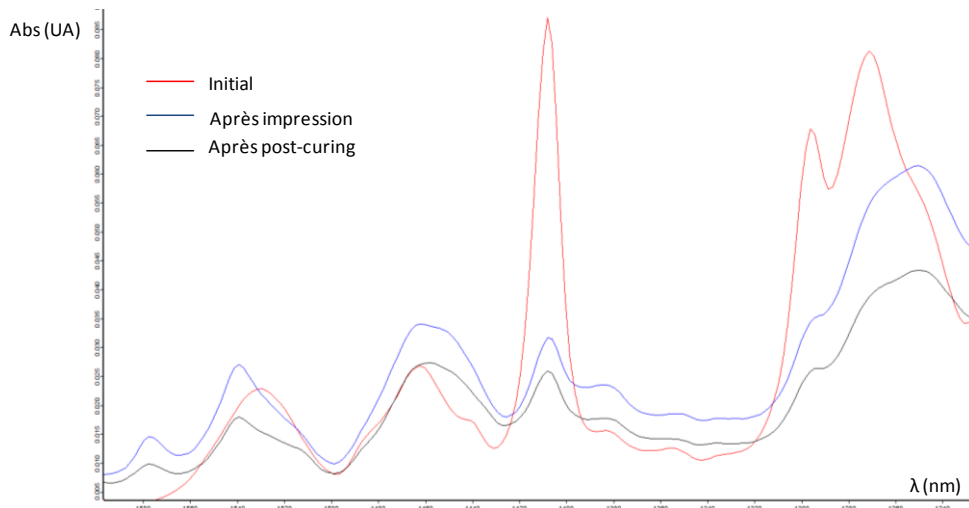


Figure 11 : Spectres infrarouges de la formulation sans BBOT et avec [TPO]=0,4% avant impression, après impression et après post-cuisson 4h à 45°C

La conversion moyenne (calculée à partir du pic à 1410cm^{-1}) de la face en contact avec la plateforme de construction est de 78% après impression et presque autant après post-cuisson 4h à 45°C, indiquant que cette dernière n'a pas vraiment d'incidence. Cette valeur est relativement élevée et montre une bonne réactivité de la résine pendant le processus d'impression. Cependant, il est préférable en polymérisation en cuve de ne pas atteindre une conversion trop élevée durant l'impression : il faut conserver des fonctions réactives après irradiation afin de permettre à la prochaine couche de s'attacher correctement à la précédente.

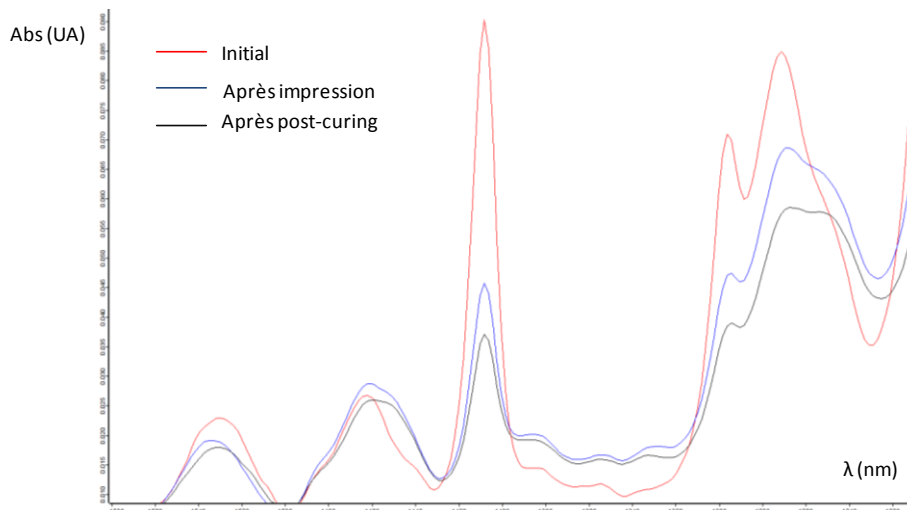


Figure 12 : Spectres infrarouges de la formulation avec BBOT avant impression, après impression et après post-cuisson 4h à 45°C

Concernant la variante avec le BBOT, il peut être calculé que la conversion moyenne sur la même face que précédemment est de 57% après impression et 68% après post-cuisson. La réactivité est donc plus faible mais permet également une meilleure accroche des couches entre elles. On peut d'ailleurs observer sur la pièce imprimée une démarcation plus faible entre les couches que pour la pièce imprimée sans PAbs, donnant un aspect de surface globalement plus lisse. La conversion peut alors être augmentée avec une post-cuisson pour améliorer les propriétés mécaniques de l'objet.

Pour aller plus loin, les courbes de conversion en fonction du temps ont également été déterminées par RT-FTIR (**Figure 13**) en montage laminé pour imiter au mieux les conditions dans l'imprimante (absence d'oxygène). Une LED centrée à 395nm a été sélectionnée comme source de lumière car sa zone de recouvrement avec la bande d'absorption de la TPO se rapproche de celle du vidéoprojecteur. Il est rappelé que la formulation sans BBOT contient 4% de TPO et que la conversion est calculée à partir du pic de disparition des liaisons C=C vers 1410cm^{-1} .

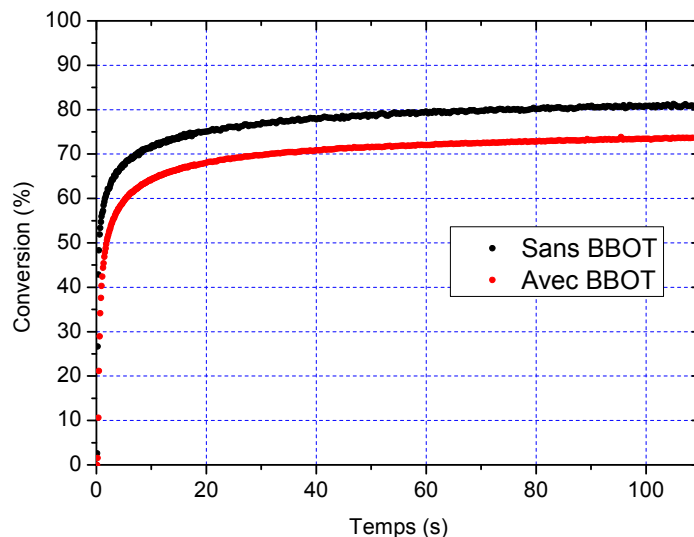


Figure 13 : Courbes de conversion des formulations avec et sans BBOT sous LED 395nm ($37\text{mW}/\text{cm}^2$, laminé $15\mu\text{m}$)

De ces courbes on peut extraire la vitesse maximale de polymérisation $R_{p_{\max}}$ et la conversion finale $Conv_{\max}$, dont les valeurs sont comparées dans le **Tableau 1**. Les temps d'inhibition ne sont pas montrés car négligeables. La réaction est légèrement moins efficace ($R_{p_{\max}}$ et $Conv_{\max}$ plus faibles) pour la formulation sans BBOT mais l'allure des courbes reste similaire. De plus, nous avons vu précédemment que cette réactivité était suffisante pour une impression 3D, et une conversion plus faible même recommandée.

Tableau 1 : Valeurs de $R_{p_{\max}}$ et de $Conv_{\max}$ des formulations avec et sans BBOT

Formulation	$R_{p_{\max}}$ (s^{-1})	$Conv_{\max}$ (%)
Sans BBOT	0,97	81
Avec BBOT	0,85	76

Au regard de tous ces résultats, il semble raisonnable de sélectionner la formulation avec BBOT, autrement dit la PR48 initiale, pour mettre en place notre méthode de mesure des paramètres E_c/D_p . En effet, il s'agit de celle qui serait la plus compatible avec notre imprimante 3D et donc la moins susceptible de provoquer des problèmes : l'absorption du PA et donc la réactivité est suffisante, la viscosité n'est pas trop élevée, le test d'impression 3D montre une bonne résolution et un bel aspect de surface, et enfin la conversion finale est intermédiaire pour permettre une bonne cohésion entre les couches.

II) Mise en place de la méthode de mesure Ec/Dp

1) Méthode Autodesk

En plus de la formulation PR48, Autodesk possède également sa propre méthode mesure des paramètres Ec/Dp qui va nous servir de base pour cette étude. Cette technique consiste à former un film dans l'imprimante avec des zones recevant différentes doses lumineuses via le vidéoprojecteur et une présentation Powerpoint spécialement créée. Le temps d'exposition est alors maintenu fixe et c'est le nombre d'exposition de chaque zone (nombre de diapositives) que l'on fait varier, ce qui multiplie d'autant le temps d'exposition et donc la dose lumineuse reçue. Pour éviter des artefacts de mesure dus à la lumière des zones adjacentes, leur ordre est randomisé. Une fois toutes les zones exposées le nombre de fois voulu, on récupère le film et on mesure les différentes épaisseurs à l'aide d'un micromètre Mitutoyo (précis à 0,001mm). Dans cette première série d'expériences, une irradiance moyenne sur toute la zone d'impression est mesurée à 3mW/cm² (entre 377 et 420nm) et le temps d'exposition est de 0,8s. On peut alors construire les courbes de travail dont un exemple est donné sur la [Figure 14](#) et constituer les tableaux de valeurs correspondant comme dans le [Tableau 2](#).

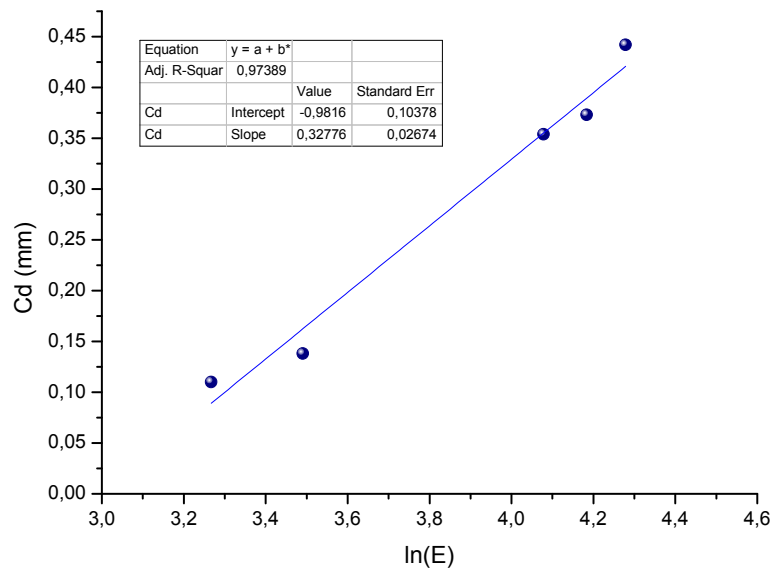


Figure 14 : Exemple de courbe de travail de la formulation PR48 avec la méthode Autodesk (Série 1)

Tableau 2 : Exemple de données pour une courbe de travail de la formulation PR48 avec la méthode Autodesk (Série 1)

Nombre d'expositions	Cd (mm)	E (mJ/cm ²)	ln E
10	0,373	24	4,183575696
9	0,354	21,6	4,07821518
5	0,138	12	3,490428515
4	0,11	9,6	3,267284964
11	0,442	26,4	4,278885876

Grâce à ces données et à une simple régression linéaire (voir chapitre II), on peut calculer un E_c de $7,3\text{mJ/cm}^2$ et un D_p de $328\mu\text{m}$ pour cet essai. On peut observer que le coefficient R^2 est inférieur à 0,99 donc la linéarité n'est donc pas optimale, et le nombre de points sûrement insuffisant. Au total, 5 essais sont réalisés, dont les résultats de E_c/D_p sont réunis dans le **Tableau 3** ci-après.

Tableau 3 : Récapitulatif des valeurs E_c/D_p avec la méthode Autodesk (Série 1)

	D_p (μm)	E_c (mJ/cm^2)
Essai 1	328	7,3
Essai 2	432	7,7
Essai 3	333	7,1
Essai 4	356	7,1
Essai 5	320	6,8

En calculant une moyenne et un écart-type de ces essais, on obtient des valeurs assez reproductibles avec $E_c = 7,2 \pm 0,3 \text{ mJ/cm}^2$ et $D_p = 354 \pm 46 \text{ mm}$. Cependant, on pourrait améliorer la méthode en contrôlant mieux l'irradiance reçue par notre résine, ce qui donnerait une valeur absolue de E_c plus proche de la réalité. Pour cela, on mesure l'intensité lumineuse reçue dans chaque zone au lieu de considérer une valeur moyenne pour tous les films (toujours entre 377 et 420nm). Dans l'exemple sur la **Figure 15** et le

Tableau 4, le temps d'exposition utilisé est de 1 seconde et l'irradiance de la zone de $14,7\text{mW/cm}^2$.

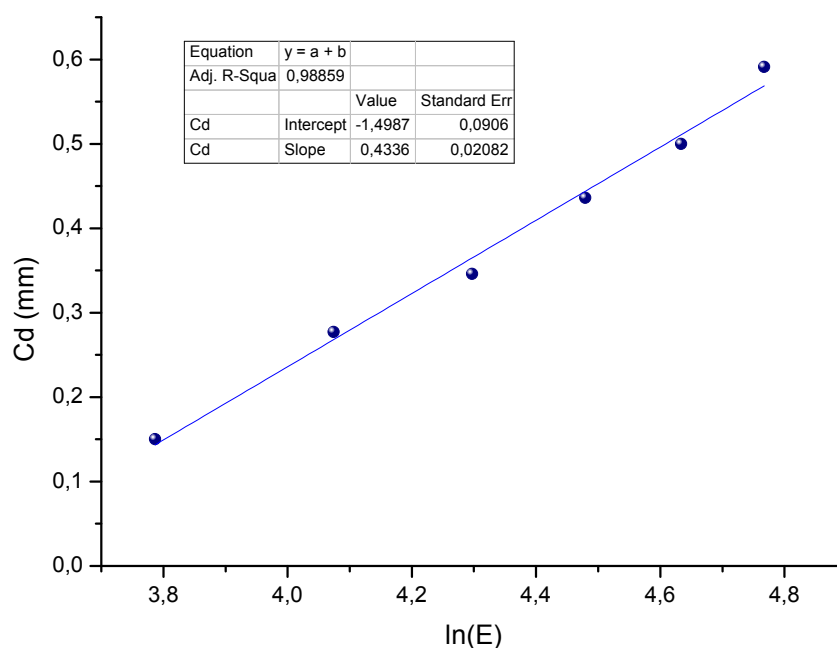


Figure 15 : Exemple de courbe de travail de la formulation PR48 avec la méthode Autodesk (Série 2)

Tableau 4 : Exemple de données pour une courbe de travail de la formulation PR48 avec la méthode Autodesk (Série 2)

Nombre d'expositions	Cd (mm)	E (mJ/cm ²)	ln E
4	0,277	58,8	4,074141855
7	0,5	102,9	4,633757643
5	0,346	73,5	4,297285406
6	0,436	88,2	4,479606963
8	0,591	117,6	4,767289035
3	0,15	44,1	3,786459782

Dans cet exemple, le E_c est de 31,7mJ/cm² et le D_p de 434µm, ce qui pour le E_c est assez éloigné des résultats précédents, montrant l'importance de maîtriser précisément l'irradiance reçue. Trois autres essais ont été menés, dont les résultats sont présentés dans le **Tableau 5** :

Tableau 5 : Récapitulatif des valeurs E_c/D_p avec la méthode Autodesk (Série 2)

	D_p (µm)	E_c (mJ/cm ²)
Essai 1	253	26,6
Essai 2	414	37,2
Essai 3	362	31,3
Essai 4	434	31,7

Cette fois les valeurs sont un peu plus éparées, comme en témoignent les moyennes et écarts-types : $E_c = 31,7 \pm 4,3$ mJ/cm² et $D_p = 366 \pm 81$ µm. Cela peut être dû à l'incertitude sur la mesure de l'irradiance, qui serait répétée sur chaque zone au lieu de n'avoir lieu qu'une seule fois lors d'une mesure moyenne. D'autres erreurs peuvent provenir des mesures d'épaisseur et de la précision de la durée d'exposition donnée par Powerpoint. Cela impacte nécessairement le E_c mais globalement pas le D_p qui reste très proche d'une série d'expérience à l'autre (354 vs. 366µm).

2) Variante avec plusieurs films

Dans le but de mieux contrôler la quantité de lumière reçue, nous allons essayer une variante de la méthode précédente consistant à former indépendamment les films, les uns après les autres, toujours dans l'imprimante. Ainsi, chacune des 6 zones d'un film n'est exposée qu'une fois, cela à 4 temps d'exposition différents. Comme précédemment, l'irradiance est mesurée au préalable dans chaque zone et l'épaisseur des films est mesurée au micromètre Palmer. Un exemple de courbe de travail et de tableau de mesures obtenus pour la zone 1 est donné sur la **Figure 16** et le **Tableau 6** (Irradiance = 15,4mW/cm²).

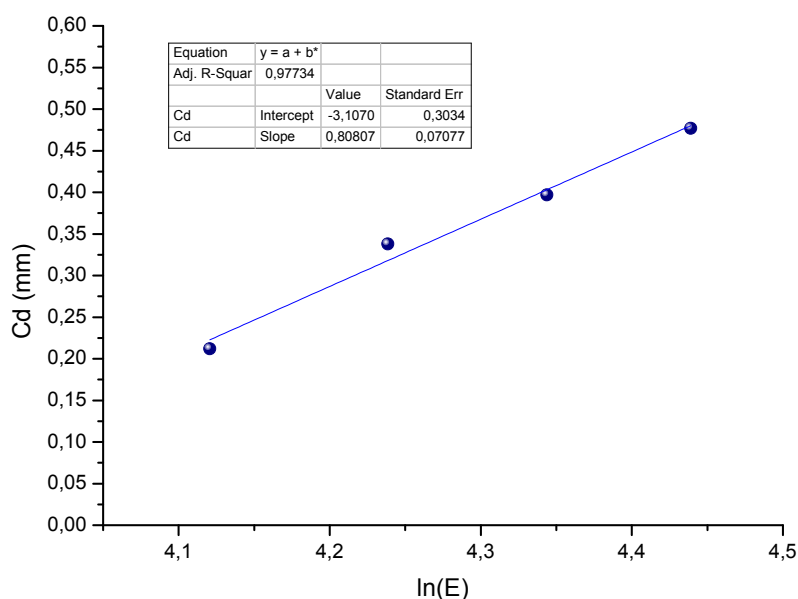


Figure 16 : Exemple de courbe de travail de la formulation PR48 avec la variante plusieurs films

Tableau 6 : Exemple de données pour une courbe de travail de la formulation PR48 avec la variante plusieurs films

t_{exp} (s)	Cd (mm)	E (mJ/cm ²)	ln E
4	0,212	61,6	4,12066187
4,5	0,338	69,3	4,23844491
5	0,397	77	4,34380542
5,5	0,477	84,7	4,43911156

Un temps d'exposition supplémentaire à 3,5 secondes était réalisé durant les expériences, mais la valeur d'épaisseur obtenue était systématiquement aberrante due à une dose lumineuse trop faible et donc un film pas assez formé, d'où la présence de seulement quatre points de mesures. Il est tout de même possible de trouver un E_c de 46,8mJ/cm² et un D_p de 808µm. En faisant de même dans les cinq autres zones du film, il en résulte les valeurs du **Tableau 7** :

Tableau 7 : Récapitulatif des valeurs E_c/D_p avec la variante plusieurs films

Zone	D_p (µm)	E_c (mJ/cm ²)
1	808	46,8
2	859	42,0
3	872	46,9
4	808	41,3
5	1071	45,6
6	1136	46,6

En considérant encore une fois les moyennes et écart-types (*i.e.* $D_p = 0,926 \pm 0,142$ mm et $E_c = 44,9 \pm 2,6$ mJ/cm²), la disparité des D_p apparaît cette fois comme plus importante que celle des E_c et les valeurs ne coïncident toujours pas avec les expériences précédentes.

Devant la multitude d'observations différentes et de résultats divergents obtenus avec cette méthode, force est de constater qu'elle semble peu fiable et peu reproductible. Cela peut sûrement être issu du fait que nous travaillons avec un vidéoprojecteur, source de lumière moins stable et au spectre d'émission plus complexe qu'une LED, avec laquelle Autodesk réalise la plupart de ses expériences. De fait, il a été décidé de mettre en place un montage dédié au lieu de former les films dans l'imprimante.

3) Méthode avec LED

Dans ce nouveau montage, la source de lumière est une LED 405nm (M405L3-C1, Thorlabs) dont le spectre d'émission se superpose bien au spectre d'absorption de la TPO. La formulation est déposée sur une plaque de verre modifiée pour contenir jusqu'à 1cm de hauteur de résine. Ensuite, chaque plaque est irradiée à différents endroits avec la LED reliée à un contrôleur de LED (LEDD1B, Thorlabs) pour former des carrés de 1x1cm. La configuration est telle que la lumière incidente de la LED passe à travers un diaphragme contrôlé par un obturateur électronique (76995, Newport Electronic) permettant un ajustement fin du temps d'irradiation (via un programme informatique créé au laboratoire). La lumière la LED est ensuite réfléchiée par un miroir situé sous la plaque, permettant une illumination de la résine sur le fond du verre comme lors du processus d'impression 3D.

Pour une irradiance donnée, chaque carré a un temps d'exposition différent, produisant des épaisseurs différentes. Le processus est répété pour quatre irradiances différentes, dans le but de vérifier si celle-ci peut avoir une incidence sur les paramètres E_c et D_p . Une vue d'ensemble de l'installation est présentée dans la **Figure 17** ci-après.

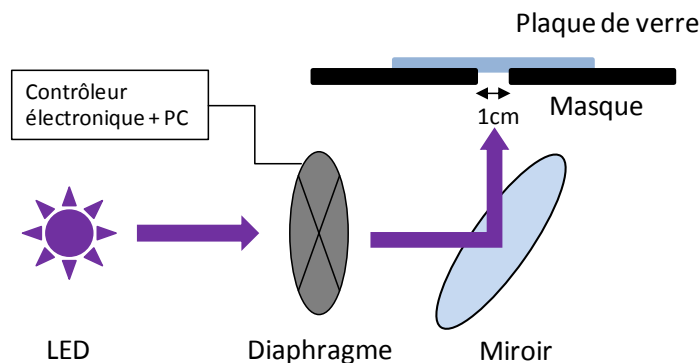


Figure 17 : Schéma du montage dédié aux mesures E_c/D_p

De surcroît, il semble que la mesure d'épaisseur au micromètre Palmer soit trop imprécise, il a donc été décidé d'établir une mesure des films au profilomètre (Altisurf 500, Altimet), directement sur la plaque de verre. Pour cela, une sonde chromatique sans contact avec focale de 300 μ m ou de 2mm est utilisée. La vitesse de déplacement de la sonde est comprise entre 2500 et 5500 μ m/s et la résolution de l'image obtenue est de 10 μ m en axe X contre 150-200 μ m en axe Y.

Le logiciel de traitement (MountainsMap, Digital Surf) permet alors d'obtenir une valeur beaucoup plus précise d'épaisseur que la mesure classique au micromètre. Il reste maintenant à comparer deux modes du profilomètre :

- Soit une analyse de profil sur une seule ligne prise au centre des films (Figure 18, bas), rapide mais peu représentative
- Soit une analyse de toute la surface des films (Figure 18, haut), plus exhaustive mais beaucoup plus longue

Dans les deux cas un outil logiciel permet de sélectionner la partie à prendre en compte et de mesurer la différence de hauteur entre le verre et le film pour en déduire son épaisseur au micron près (Figure 19). Les valeurs retenues sont la hauteur moyenne pour la méthode des profils et la différence de hauteur moyenne entre le plan du verre et celui du film pour la méthode des surfaces.

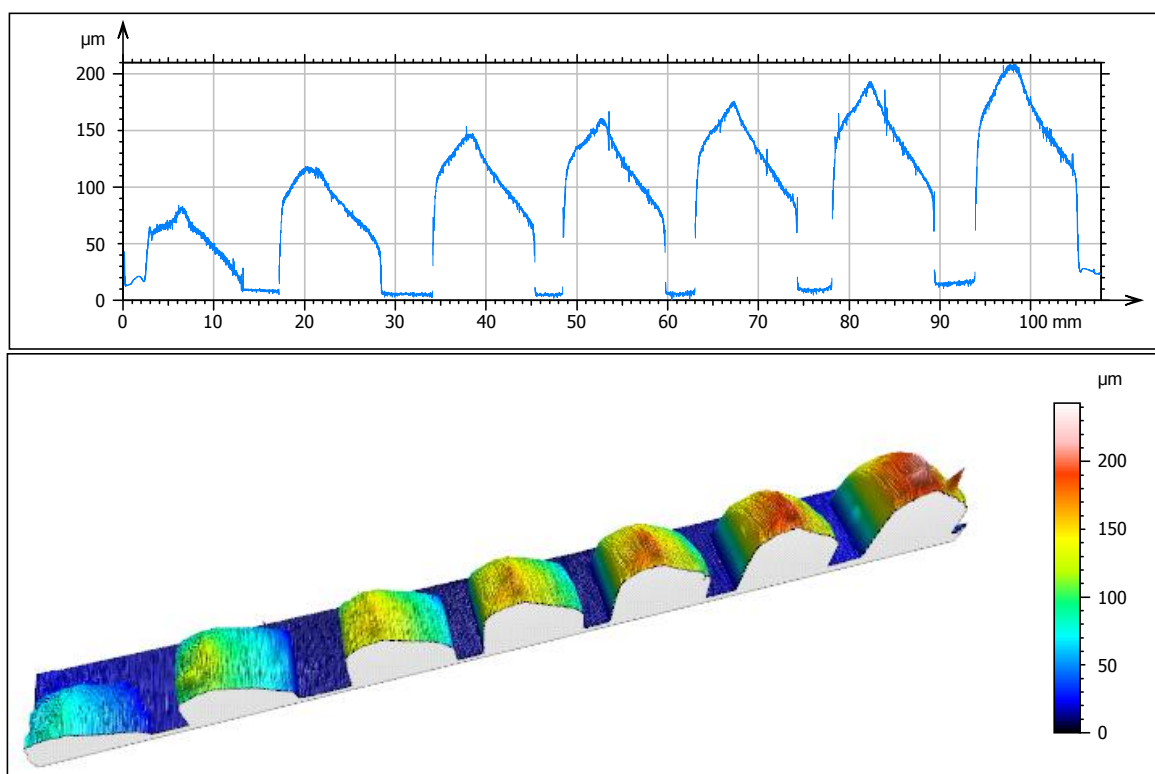


Figure 18 : Profils (haut) et surfaces (bas) d'une ligne de films obtenus par analyse au profilomètre. L'axe vertical représente la hauteur et l'axe horizontal la position sur la plaque de verre

A titre d'exemple, les résultats d'une seule série sont présentés sur la Figure 20, mais les tendances observées sont similaires à toutes les irradiances étudiées. La première mesure avec un temps d'exposition de 1 seconde n'est pas montrée car le film n'était pas suffisamment bien formé pour obtenir une valeur fiable.

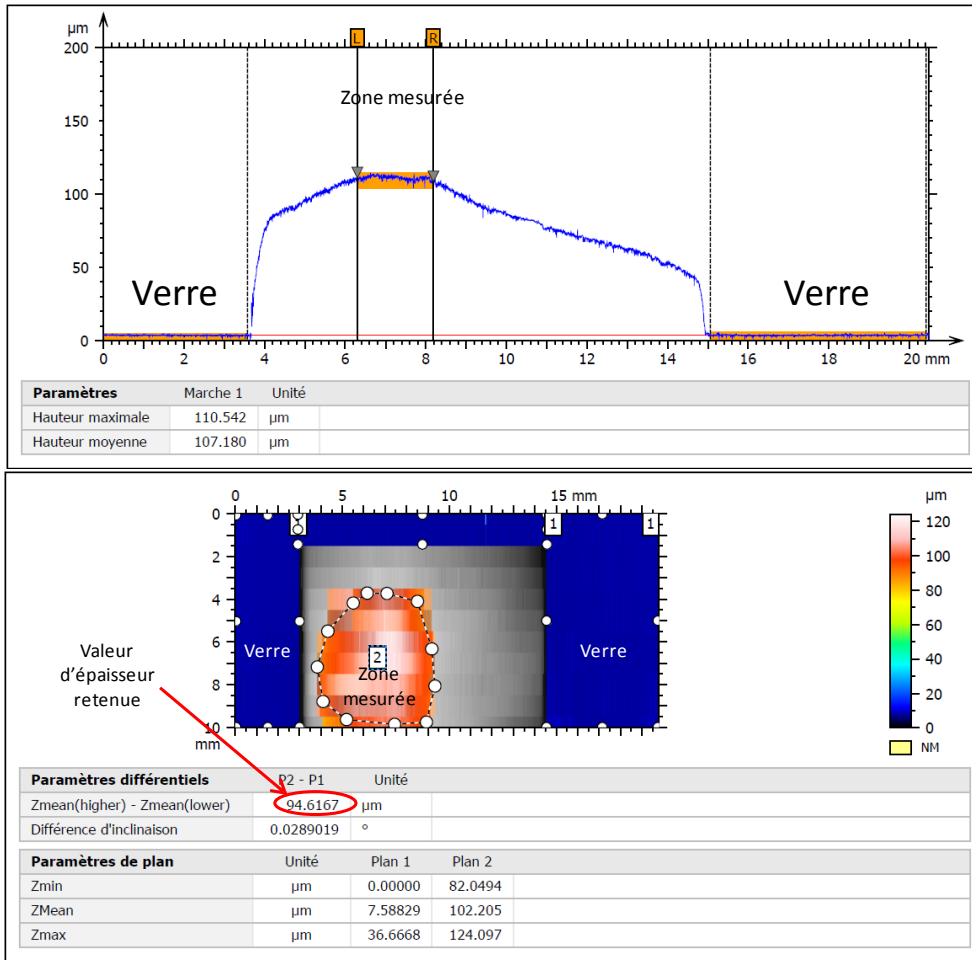


Figure 19 : Outils logiciel pour mesurer l'épaisseur des films dans le cas des profils (haut) ou des surfaces (bas)

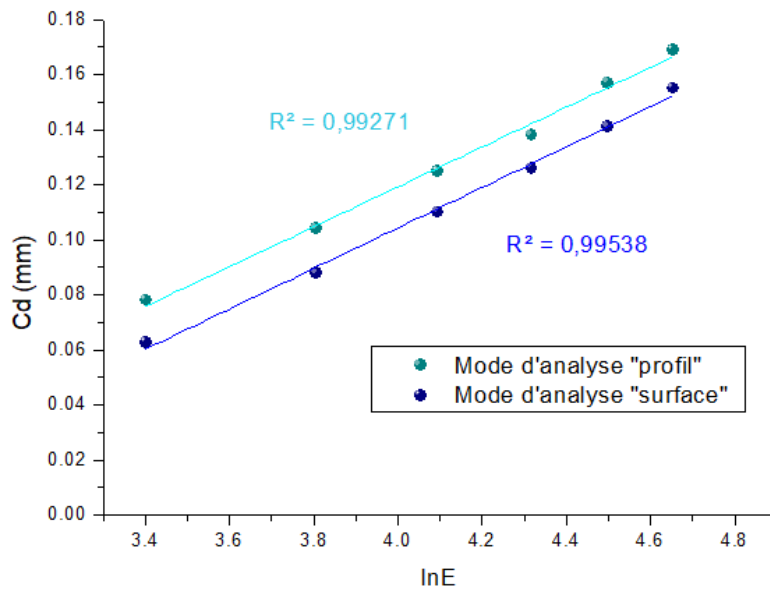


Figure 20 : Exemple de courbes de travail de la formulation PR48 avec la méthode LED 405nm (15,0mW/cm²)

Les valeurs d'épaisseurs avec la méthode des profils sont systématiquement surestimées par rapport à la méthode avec les surfaces. Ce phénomène est logique puisqu'avec les surfaces la mesure est prise sur une zone beaucoup plus grande, ce qui a tendance à diminuer la valeur de la moyenne. En outre, les coefficients de corrélation R^2 sont à chaque fois meilleurs avec la méthode des surfaces, probablement car ces valeurs sont plus représentatives de l'épaisseur moyenne du film.

La **Figure 21** montre le tracé de toutes les courbes de travail à chaque irradiance. On peut voir immédiatement qu'aux fortes irradiances, le comportement n'est plus linéaire. Pour la courbe à 47,4mW/cm², cela empêche même la détermination correcte des E_c et D_p . Ce phénomène, déjà décrit par Jacobs en 1992 (voir Chapitre II), pourrait être lié au photoblanchiment de la TPO (*vide infra*).

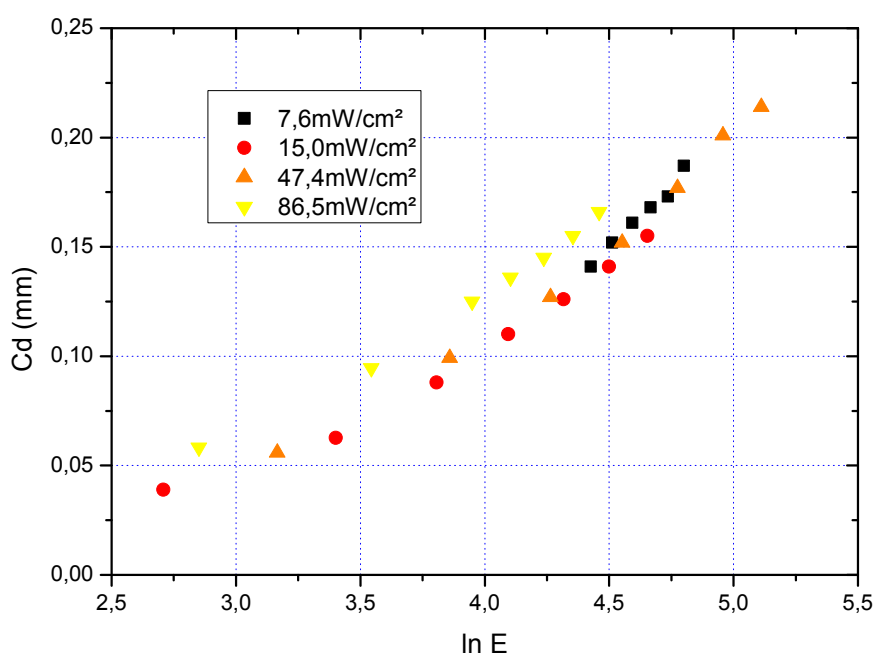


Figure 21 : Superposition des courbes de travail aux quatre irradiances étudiées avec la méthode LED 405nm (Série 1)

Les valeurs de E_c et D_p calculées avec les deux méthodes sont comparées dans le **Tableau 8** ci-dessous, la ligne rouge indique l'expérience où la réponse de la résine n'était pas linéaire (et donc non prise en compte).

Tableau 8 : Récapitulatif des valeurs E_c/D_p avec la méthode LED 405nm (Série 1)

Irradiance (mW/cm ²)	E_c (mJ/cm ²) profils	E_c (mJ/cm ²) surfaces	D_p (μm) profils	D_p (μm) surfaces
7,6	14,4	20,0	100	106
15	8,7	13,2	72	74
47,4	11,3	13,4	89	82
86,5	7,7	7,7	75	66

Il transparaît de ces données que les Dp sont toujours très proches entre les deux méthodes, contrairement aux Ec qui diffèrent plus largement. Au vu des courbes de travail, parallèles mais décalées, on pouvait s'attendre à ces résultats. Il n'est pas possible de discriminer les deux méthodes sur la base de ces observations, il va donc falloir se fier aux conclusions précédentes sur les courbes de travail, stipulant que la méthode des surfaces est plus représentative et plus précise que celle des profils.

Concernant l'influence de l'irradiance, on remarque les mêmes tendances quelle que soit la méthode : Ec et Dp diminuent quand l'intensité lumineuse augmente, ce qui est en désaccord avec l'équation de Jacobs et la loi de Beer-Lambert. Cet effet pourrait provenir du photoblanchiment de la TPO, causant une polymérisation plus en profondeur pour les faibles valeurs d'irradiance où le temps d'exposition est plus long. Cependant, ces résultats ne proviennent que d'une seule série d'expériences, il faut donc les vérifier en se concentrant cette fois uniquement sur la méthode avec la surface des films.

Pour cette seconde série, toutes les conditions sont gardées identiques, excepté les irradiances dont on choisit des valeurs plus faibles afin d'élargir la gamme d'étude. La régression linéaire de la courbe de travail à 10,8mW/cm² est donnée en exemple sur la [Figure 22](#) ainsi que la superposition de toutes les courbes de travail correspondant aux quatre irradiances étudiées sur la [Figure 23](#).

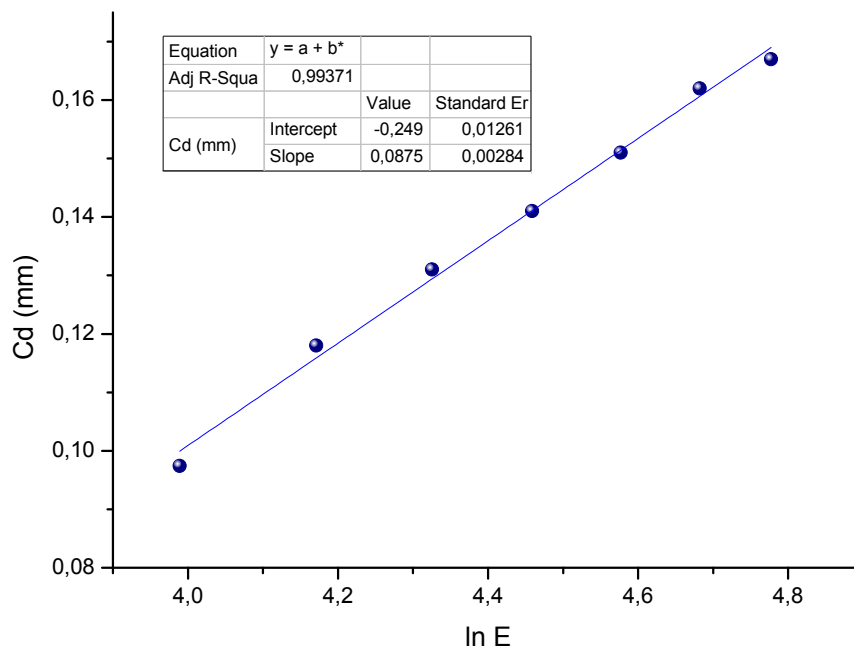


Figure 22 : Exemple de courbe de travail de la formulation PR48 avec la méthode LED 405nm (10,8mW/cm²)

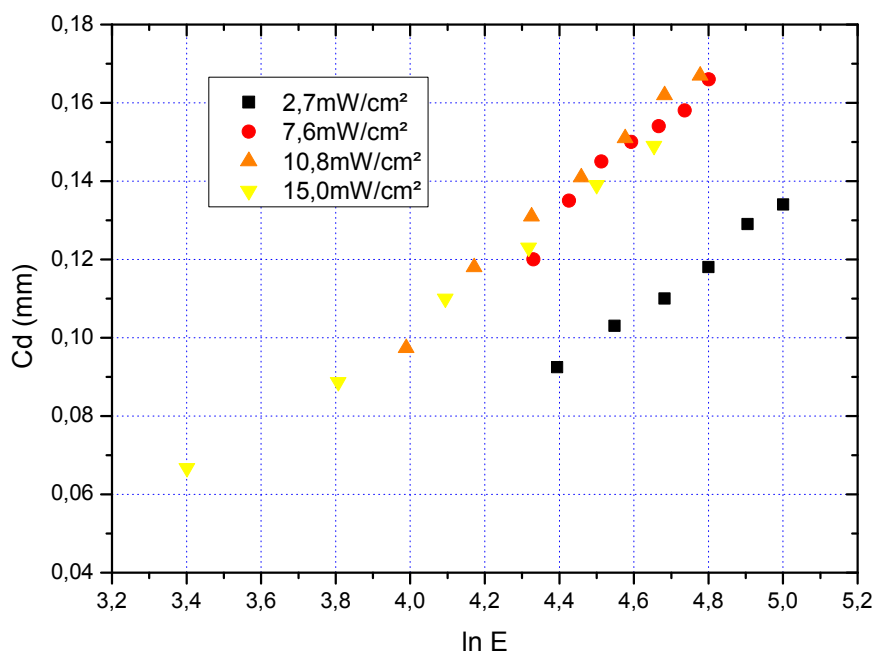


Figure 23 : Superposition des courbes de travail aux quatre irradiances étudiées avec la méthode LED 405nm (Série 2)

Toutes les courbes semblent bien superposées, excepté celle à la plus faible irradiance où les épaisseurs sont plus faibles, un écart qui pourrait être lié au photoblanchiment discuté précédemment.

Les énergies critiques et profondeurs de pénétration sont calculées puis combinées à celles de la Série 1 (Tableau 9) pour les tracer en fonction de l'irradiance, ceci afin de mieux observer leurs tendances (Figure 24 et Figure 25).

Des incertitudes égales à 5% des valeurs mesurées ont été ajoutées dû aux imprécisions intrinsèques de la détermination des E_c et D_p (large extrapolation sur l'axe des X).

Tableau 9 : Récapitulatif des valeurs E_c/D_p avec la méthode LED 405nm (Séries 1 et 2)

I (mW/cm ²)	E_c (mW/cm ²)	D_p (μm)
2,7	21,6	69
7,6	18,8	89
10,8	17,2	88
15	11,4	67
47,4	13,3	82
86,5	7,7	77
112,3	6,4	66

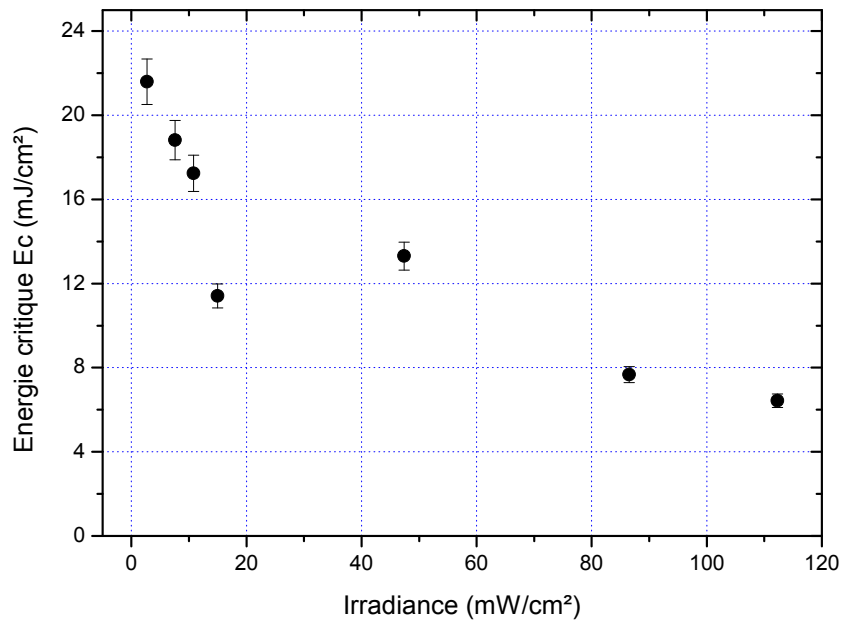


Figure 24 : Énergies critiques Ec de la formulation PR48 en fonction de l'irradiance (méthode LED 405nm)

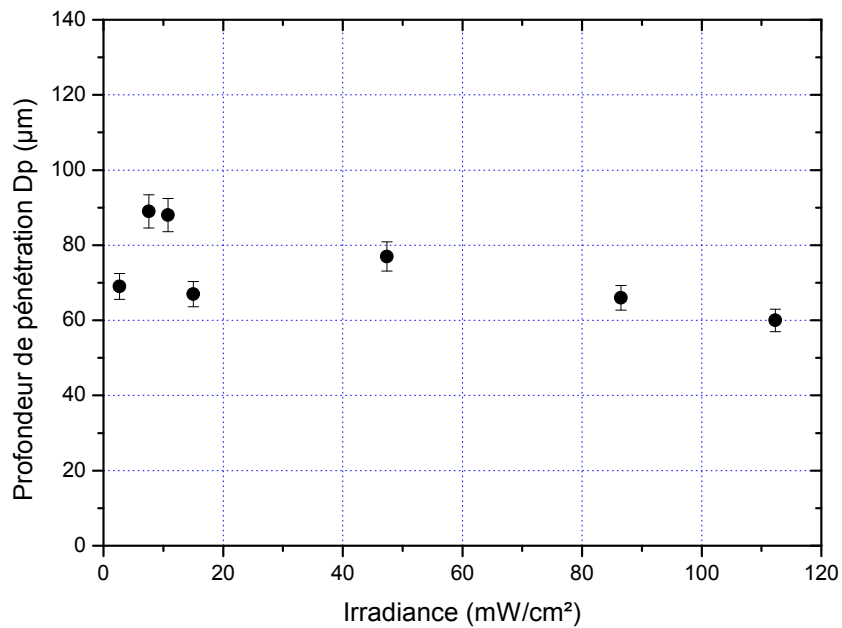


Figure 25 : Profondeurs de pénétration Dp de la formulation PR48 en fonction de l'irradiance (méthode LED 405nm)

Mise à part quelques points aberrants, Dp et Ec diminuent quand l'irradiance augmente, ce qui confirme les tendances observées précédemment. Il semblerait donc bien y avoir une influence de l'intensité lumineuse incidente sur l'énergie critique et la profondeur de pénétration de la lumière, même si cela va apparemment à l'encontre de la loi de Jacobs. Il pourrait s'agir d'une limitation de son modèle, qui ne prendrait pas en compte le photoblanchiment du PA (ici, la TPO). La méthode de mesure semble quoiqu'il en soit utilisable et relativement fiable, nous allons donc la tester en étudiant l'influence des concentrations en TPO et en BBOT sur les Ec et Dp.

III) Variation des concentrations en TPO et BBOT

1) Concentration en BBOT

Nous avons vu que l'irradiance pouvait avoir une incidence sur nos paramètres d'étude, nous allons maintenant déterminer s'il en est de même pour les concentrations des deux composés absorbants : le PA (TPO) et le PAs (BBOT). Tout porte à croire que ce sera le cas puisque ces deux molécules ont une incidence sur la réactivité et l'absorption de la lumière à la surface.

En plus des concentrations de base de 0,4%*m* pour la TPO et 0,16%*m* pour le BBOT, une concentration supérieure et une concentration inférieure ont été choisies pour chaque composé, soit :

- Une formulation avec 0,08%*m* de BBOT et 0,4%*m* de TPO
- Une formulation avec 0,24%*m* de BBOT et 0,4%*m* de TPO
- Une formulation avec 0,2%*m* de TPO et 0,16%*m* de BBOT
- Une formulation avec 0,8%*m* de TPO et 0,16%*m* de BBOT

Ce qui, en comptant la formulation initiale, permet une étude de concentration croisée avec un total de cinq formulations et de trois concentrations différentes en TPO et en BBOT. La **Figure 26** montre les courbes de travail de la formulation avec 0,08%*m* de BBOT.

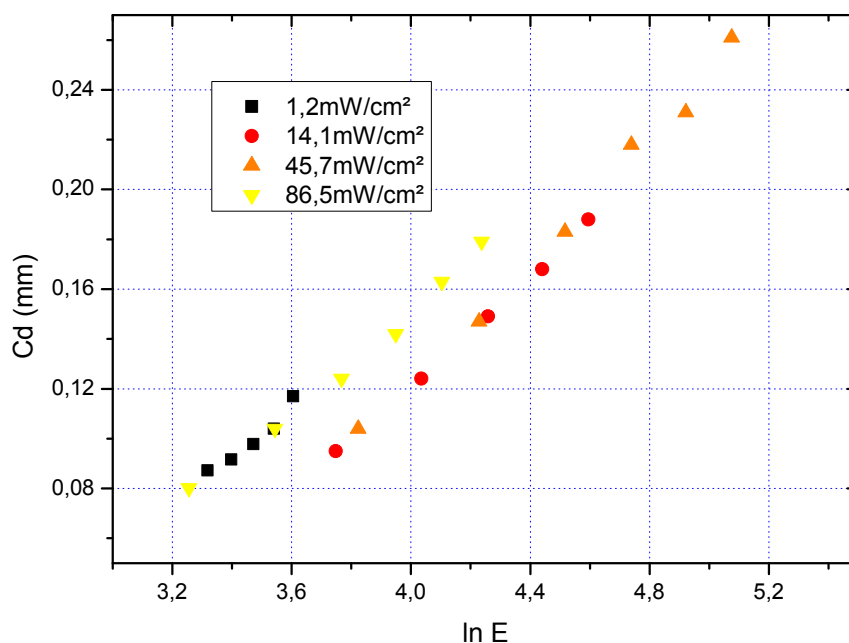


Figure 26 : Superposition des courbes de travail aux quatre irradiances étudiées avec 0,08%*m* de BBOT

Le même effet qu'auparavant est visible, à savoir une non linéarité des courbes de travail. Il semblerait même que ce phénomène soit accentué par la diminution de la quantité en BBOT, en lien avec une augmentation de la lumière actinique. Les valeurs de E_c et D_p en fonction de l'irradiance sont données dans le **Tableau 10**, ainsi que les courbes correspondantes sur la **Figure 27**.

Tableau 10 : Récapitulatif des valeurs E_c/D_p avec 0,08%*m* de BBOT

I (mW/cm ²)	E_c (mJ/cm ²)	D_p (μm)
1,2	11,7	99
14,1	18,0	109
45,7	7,6	87
86,5	6,67	79

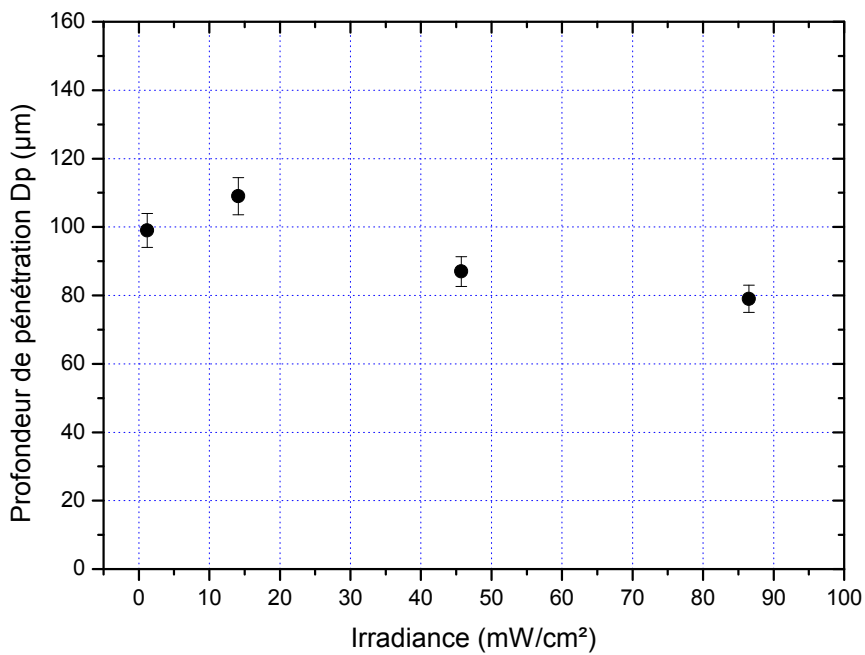
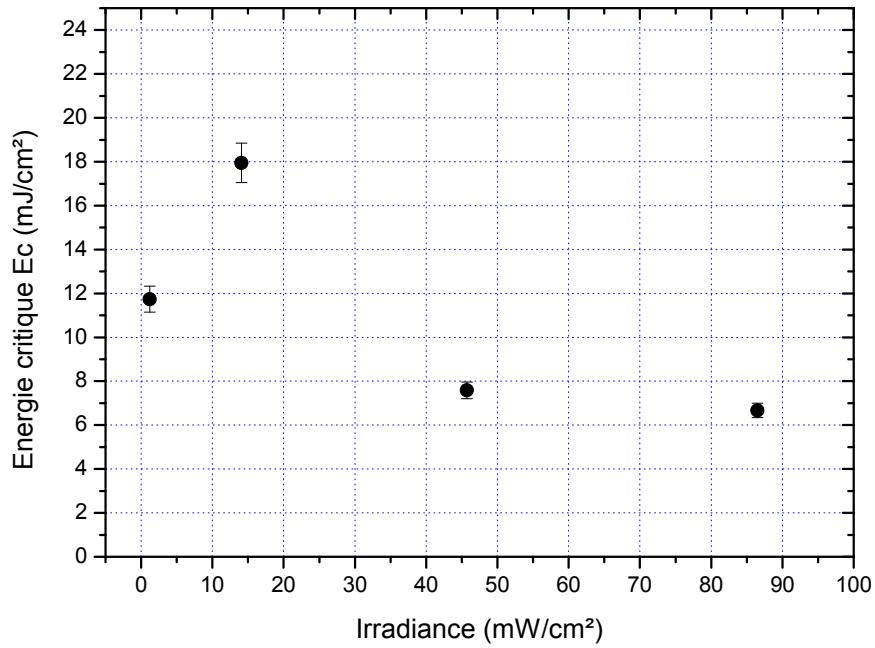


Figure 27 : Énergies critiques E_c (haut) et profondeurs de pénétration D_p (bas) de la formulation avec 0,08%*m* de BBOT en fonction de l'irradiance

La décroissance de E_c et D_p avec l'irradiance, observée précédemment, est encore visible ici. Cependant, ces courbes se distinguent par l'apparition d'un début de plateau aux hautes irradiances, signifiant qu'à partir d'environ 100mW/cm^2 , la réactivité ne pourra plus augmenter et la lumière ne pourra pas pénétrer plus profondément dans la résine avec une augmentation d'intensité. Par ailleurs, le point à plus faible irradiance n'est pas aligné avec les autres, relevant encore une fois le problème de photoblanchiment de la TPO.

La prochaine formulation étudiée contient $0,24\%m$ de BBOT qui semble être la limite de solubilité, il n'était en effet pas possible de doubler la concentration initiale pour atteindre $0,32\%m$. La **Figure 28** montre les courbes de travail aux quatre irradiances superposées sur un seul graphe.

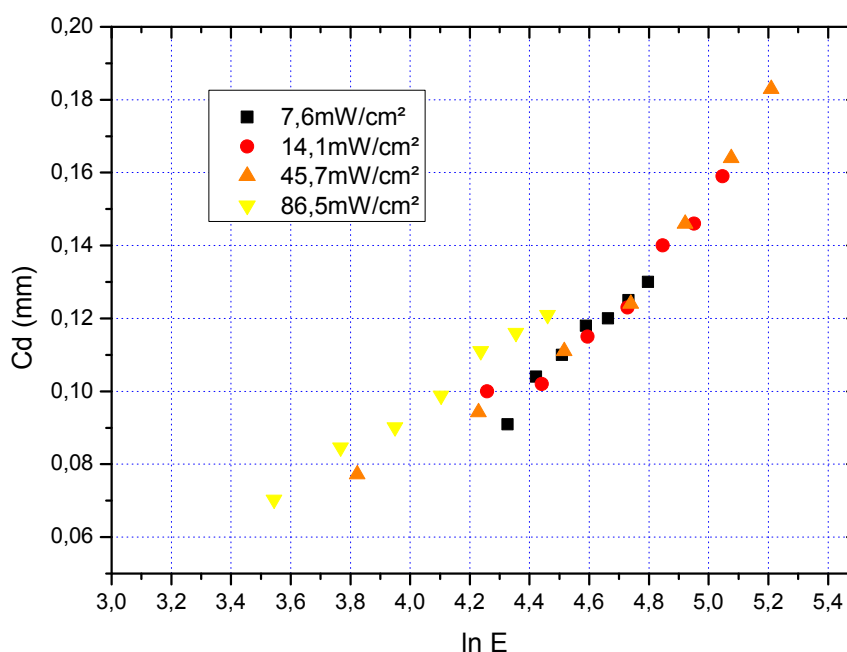


Figure 28 : Superposition des courbes de travail aux quatre irradiances étudiées avec $0,08\%m$ de BBOT

Etrangement, dans cette série de mesures seule la courbe à $45,7\text{mW/cm}^2$ semble avoir un comportement logarithmique, alors que les autres sont plutôt linéaires comme l'on pouvait s'y attendre avec l'augmentation de la concentration en BBOT. De plus, les courbes sont mieux alignées les unes sur les autres, présageant une influence moins importante du changement d'irradiance. Cette hypothèse peut être vérifiée avec les valeurs de E_c et D_p dans le **Tableau 11** et le tracé des tendances sur la **Figure 29**.

Tableau 11 : Récapitulatif des valeurs E_c/D_p avec $0,24\%m$ de BBOT

I (mW/cm^2)	E_c (mJ/cm^2)	D_p (μm)
7,6	17,8	68
14,1	28,8	93
45,7	10,4	51
86,5	9,83	56

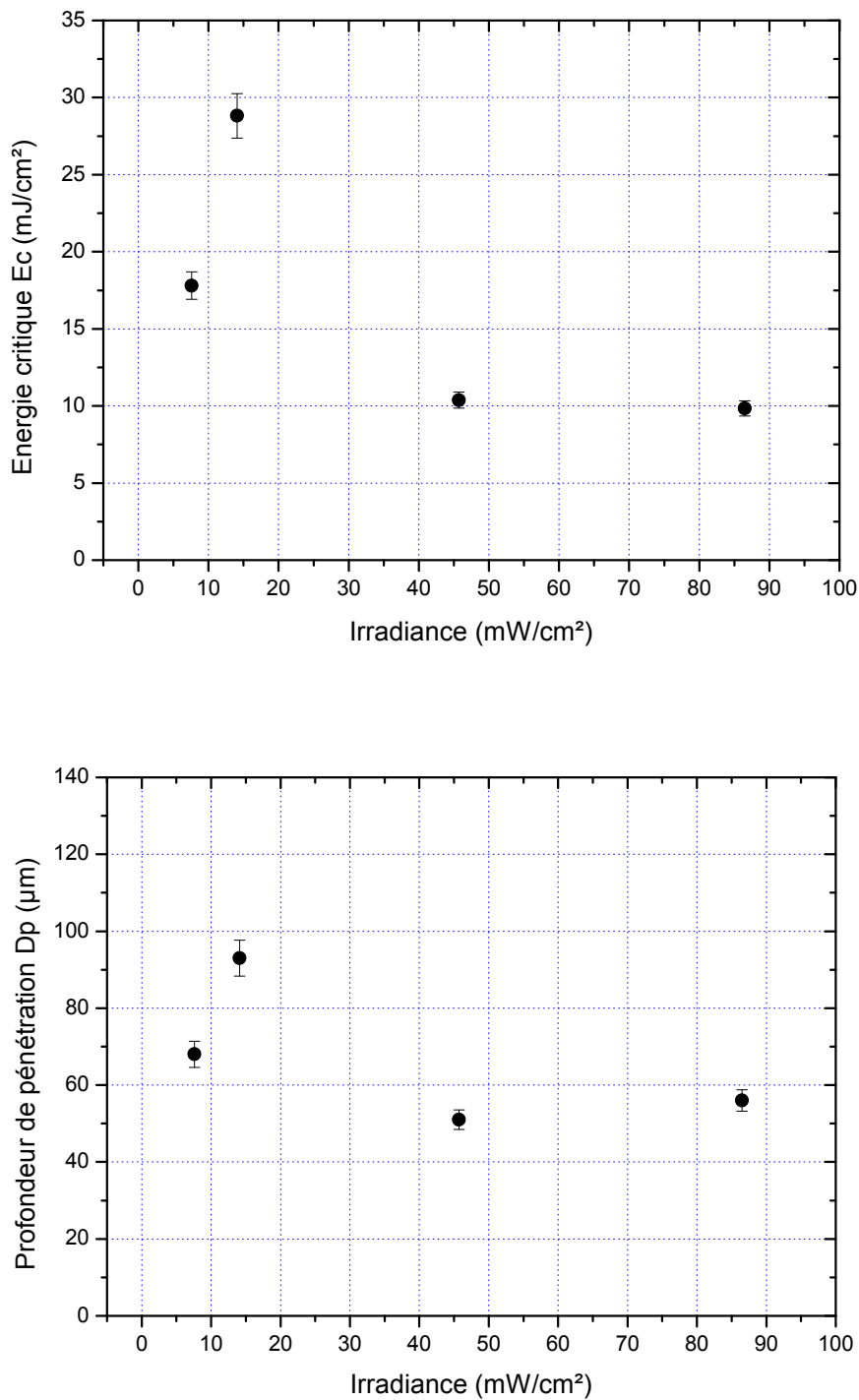


Figure 29 : Énergies critiques Ec (haut) et profondeurs de pénétration Dp (bas) de la formulation avec 0,24% de BBOT en fonction de l'irradiance

Le décalage du premier point est toujours visible, laissant penser qu'il s'agit véritablement d'un phénomène physico-chimique et non d'une erreur de manipulation. Le plateau semble apparaître encore plus tôt qu'à l'expérience précédente (vers 50mW/cm²), ce qui est logique puisque le BBOT absorbe nettement plus de lumière à 0,24% qu'à 0,08%, menant plus rapidement à une limitation de la profondeur de pénétration de la lumière et de l'énergie critique.

2) Concentration en TPO

Nous allons maintenant faire varier la concentration en TPO, avec une première formulation à 0,2% (pour rappel, la concentration en BBOT reste fixe à 0,16%) dont les courbes de travail à chaque irradiances sont assemblées sur la **Figure 30**.

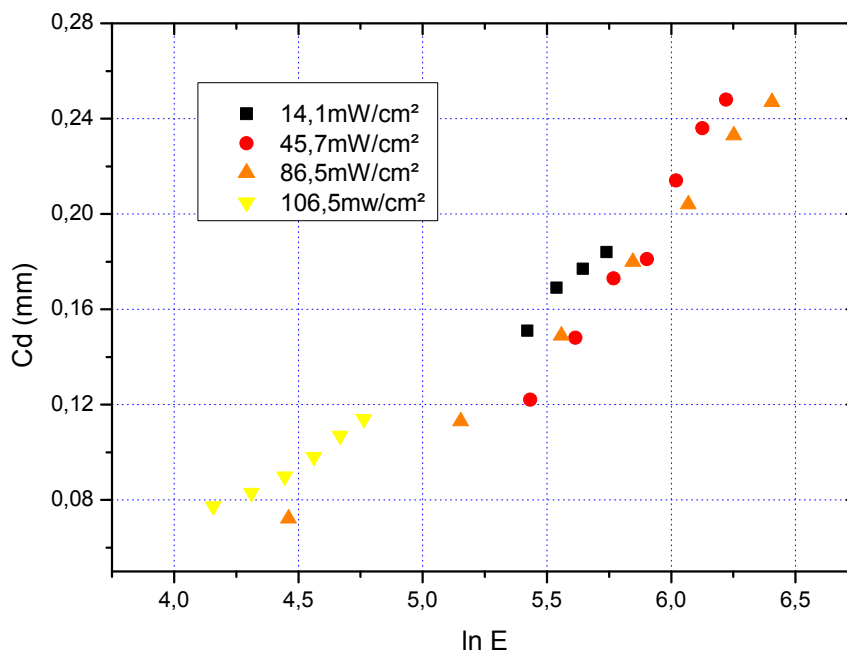


Figure 30 : Superposition des courbes de travail aux quatre irradiances étudiées avec 0,2% de TPO

Avec cette formulation, la non linéarité est remarquable pour les deux irradiances les plus élevées, même si les points à 106,5mW/cm² sont assez resserrés. La courbe à plus basse irradiances n'a quant à elle que quatre points car les films correspondants aux plus faibles n'étaient pas correctement formés. Pourtant, on voit que certains films avec des épaisseurs plus faibles ont été formés à des irradiances plus élevées, cela pourrait signifier que pour une même dose la résine ne réagit pas de la même manière si le temps d'exposition est plus court ou plus long. Notamment, on pourrait créditer cette différence à l'inhibition par l'oxygène dissous, qui serait plus importante avec une longue irradiation qu'avec un flash, consommant les radicaux amorceurs au fur et à mesure qu'ils sont formés (dans le cas d'une irradiances faible). Dans le **Tableau 12** sont recensés les valeurs de E_c et D_p issues des courbes ci-dessus et dans la **Figure 31** leur représentation graphique.

Tableau 12 : Récapitulatif des valeurs E_c/D_p avec 0,2% de TPO

I (mW/cm ²)	E_c (mJ/cm ²)	D_p (μm)
14,1	50,0	102
45,7	109,8	163
86,5	64,1	109
106,5	18,98	62

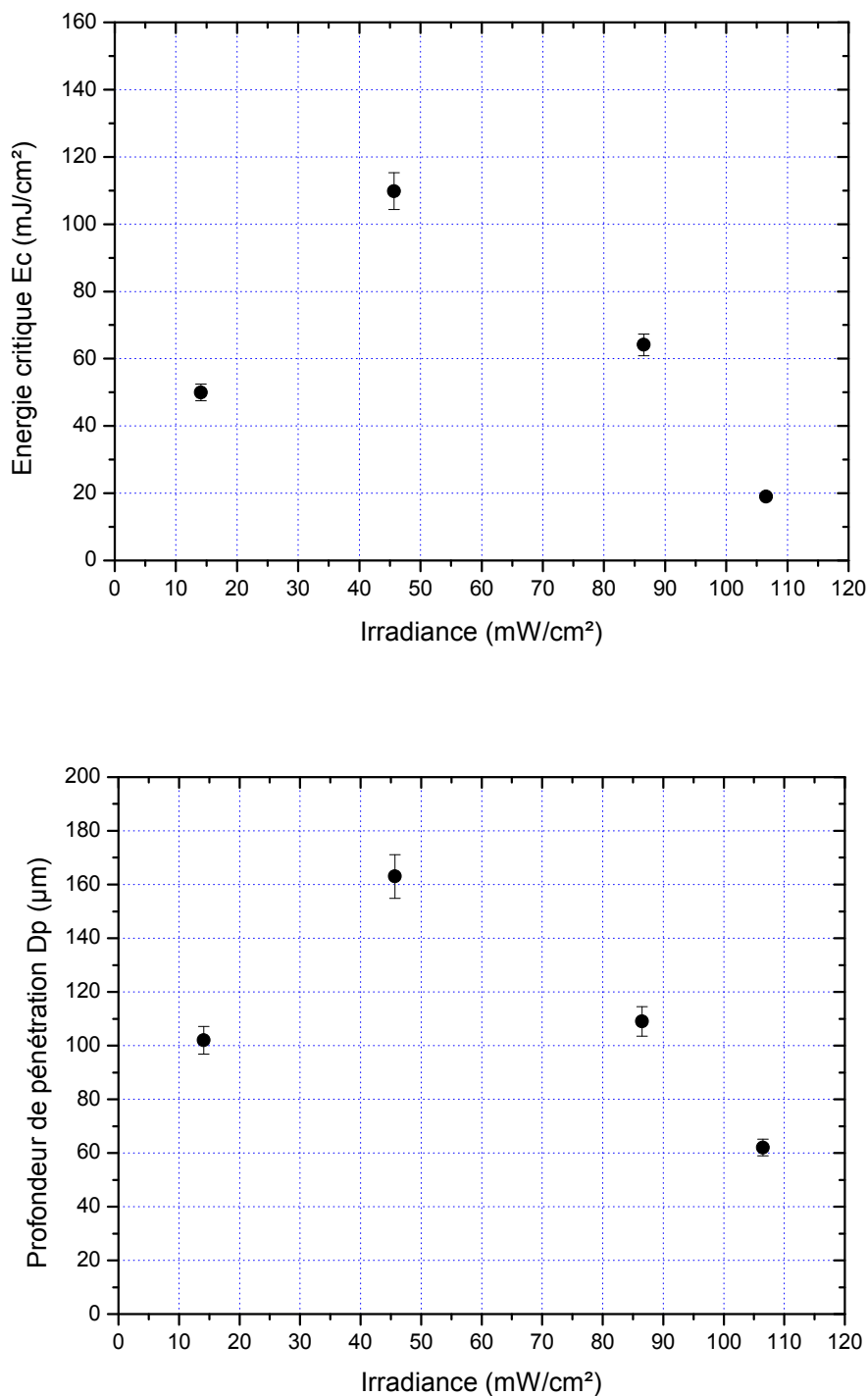


Figure 31 : Énergies critiques Ec (haut) et profondeurs de pénétration Dp (bas) de la formulation avec 0,2% de TPO en fonction de l'irradiance

La même allure en gaussienne est observée, excepté que cette fois-ci aucun plateau ne semble atteint, ce qui est consistant avec une diminution de la quantité en TPO : la lumière peut traverser une plus grande épaisseur de résine qu'avec 0,4% de TPO à irradiance constante. La réactivité peut également continuer d'augmenter puisqu'elle n'est pas cantonnée à la surface, d'où un Ec qui diminue encore.

La dernière formulation à tester contient 0,8%*m* de TPO, soit le double par rapport à la résine de base. Les courbes de travail sont représentées sur la **Figure 32**.

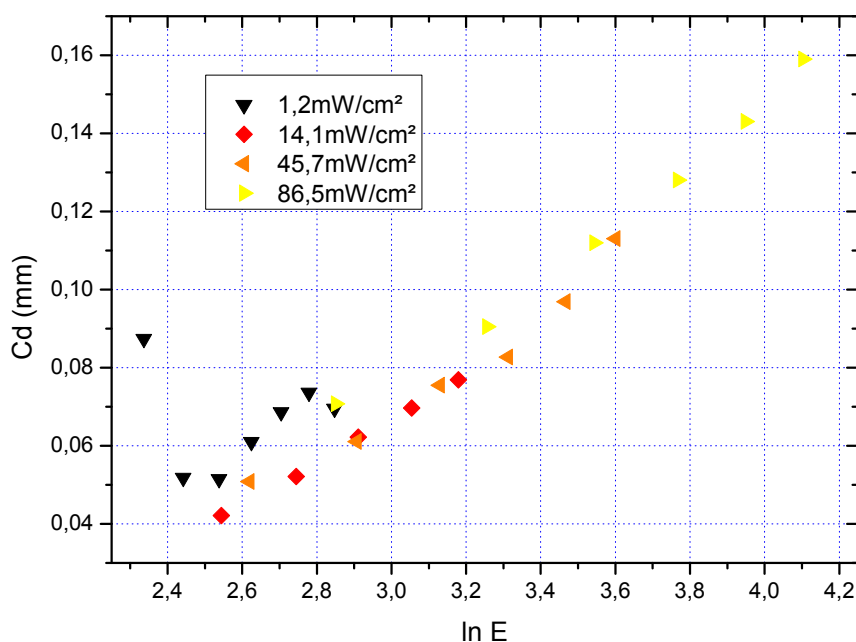


Figure 32 : Superposition des courbes de travail aux quatre irradiances étudiées avec 0,2%*m* de TPO

La courbe à 1,2mW/cm² est inexploitable car les points sont trop dispersés, les paramètres *E_c* et *D_p* n'ont donc pas pu être déterminés pour cette irradiance. Mis à part ce problème, la forme logarithmique des courbes apparaît ici dès 45,7mW/cm² dû à la réactivité supérieure de la formulation. Les *E_c* et *D_p* ayant pu être déterminés sont consignés dans le **Tableau 13** et les courbes en fonction de l'irradiance construites dans la **Figure 33**.

Tableau 13 : Récapitulatif des valeurs *E_c*/*D_p* avec 0,8%*m* de TPO

I (mW/cm ²)	<i>E_c</i> (mJ/cm ²)	<i>D_p</i> (μm)
14,1	2,3	37
45,7	4,8	48
86,5	6,2	66

Pour la première fois les *E_c* et *D_p* montrent une tendance à la hausse lorsque l'intensité lumineuse augmente, ce qui distingue cette expérience des précédentes. Pour *E_c*, la gamme des valeurs reste très faible donc il pourrait s'agir d'une incertitude expérimentale. Cependant, les écarts conséquents concernant les *D_p* laissent penser que la raison est toute autre. En première approximation, on peut penser que la concentration en PA est telle qu'il prendrait le pas sur le PABs et permettrait à la polymérisation d'aller plus en profondeur. Cela expliquerait aussi pourquoi l'énergie critique reste presque constante : l'absorbance du PA est suffisamment importante pour créer le nombre maximal de radicaux amorceurs même à faible irradiance, la réactivité *y* est alors déjà optimale.

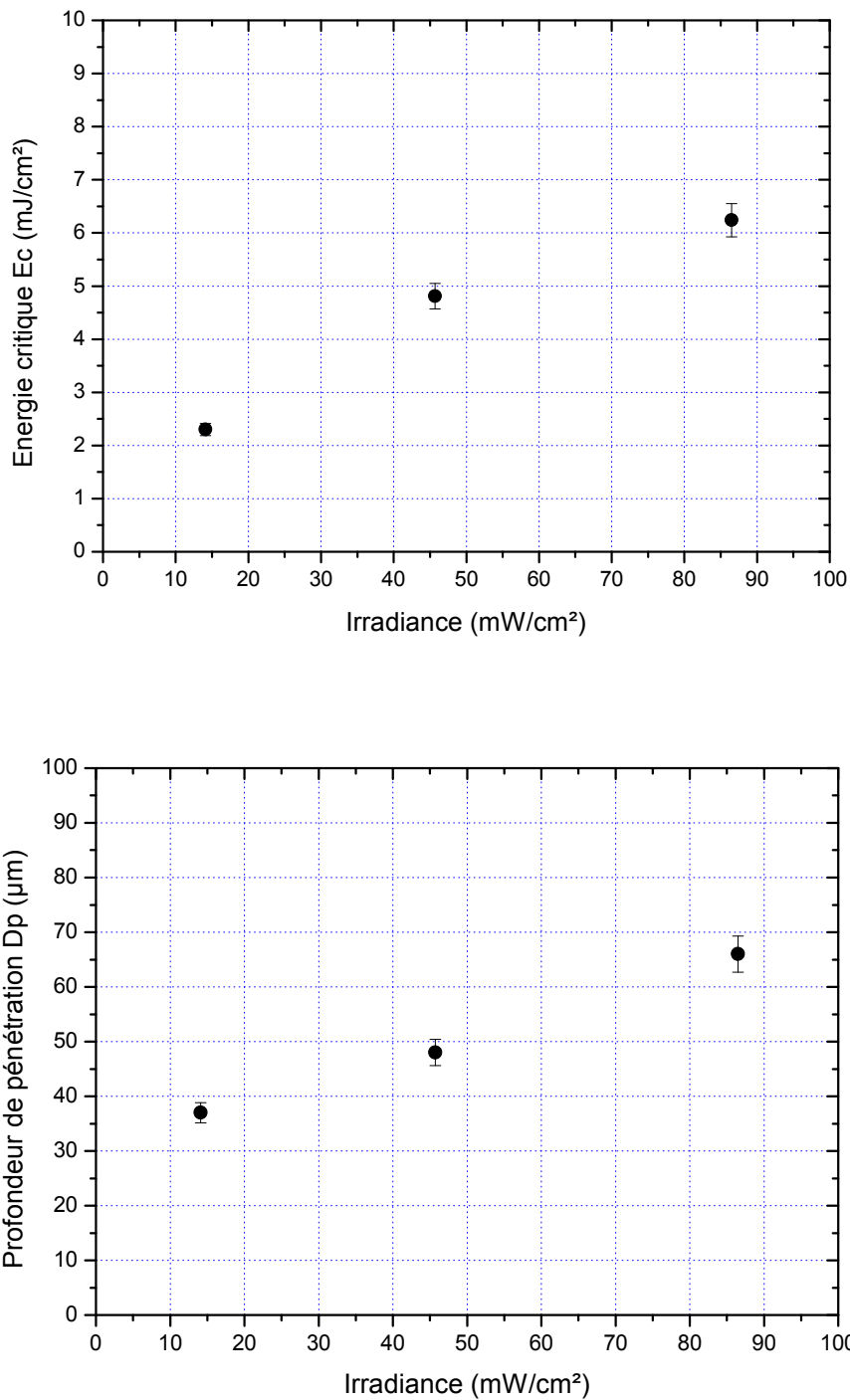


Figure 33 : Énergies critiques Ec (haut) et profondeurs de pénétration Dp (bas) de la formulation avec 0,8% de TPO en fonction de l'irradiance

3) Vue d'ensemble

Il est alors possible de réorganiser toutes ces données pour visualiser la variation des paramètres d'impression selon la concentration en PA et en PABs, quelle que soit l'irradiance. D'abord pour l'énergie critique Ec sur la [Figure 34](#), puis pour la profondeur de pénétration de la lumière Dp sur la [Figure 35](#).

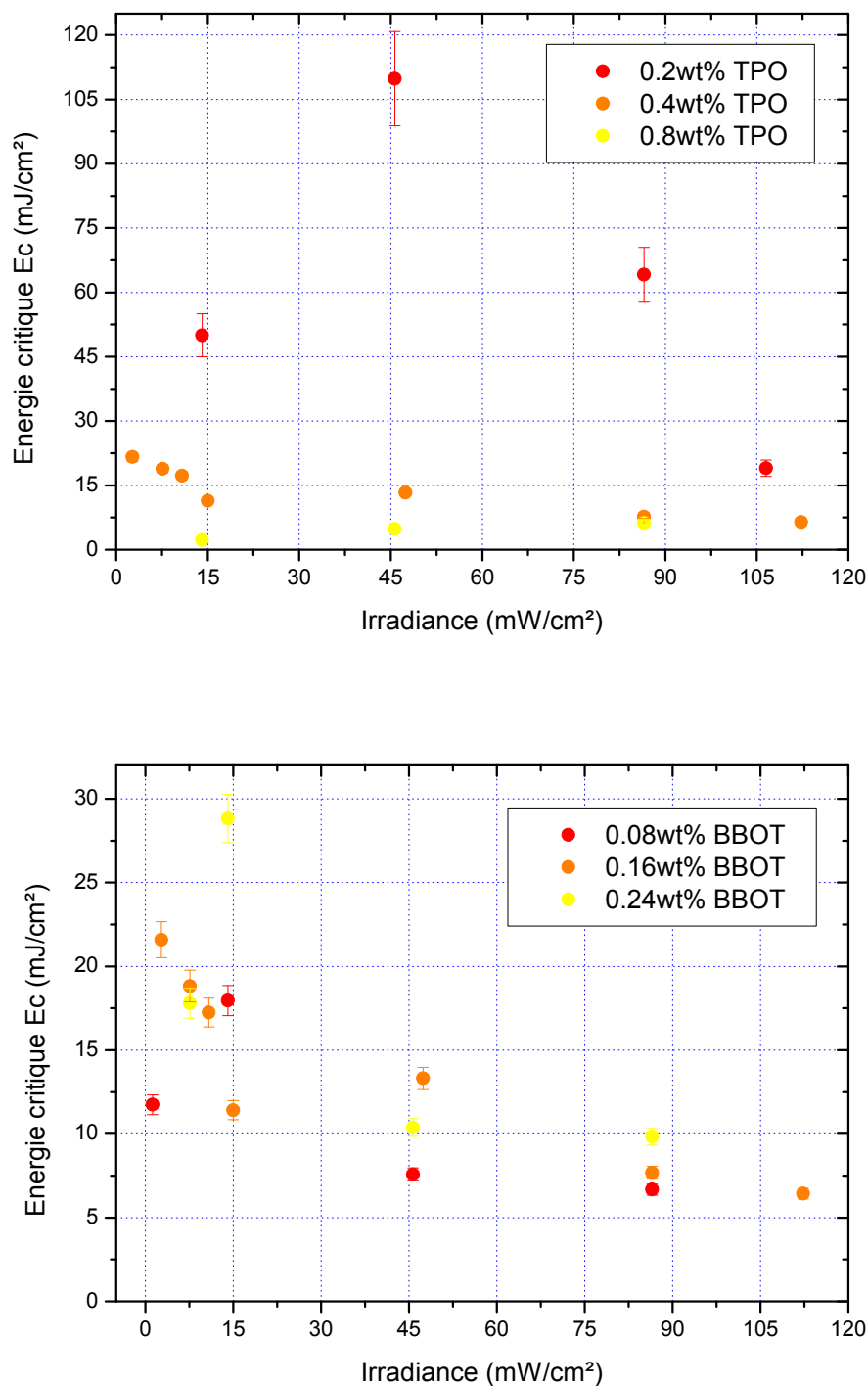


Figure 34 : Valeurs de E_c en fonction de l'irradiance pour chaque concentration en TPO (haut) et en BBOT (bas)

Malgré les variations au sein d'une même formulation, il est bien visible sur le premier graphe que E_c diminue quand la concentration en TPO augmente, ce qui est synonyme d'une augmentation de la réactivité. Ce résultat est cohérent avec ce que l'on attend d'un ajout de PA.

En revanche, le second graphique est plus complexe à interpréter, il ne semble pas y avoir une influence claire du PAbs sur le E_c . En réalité, on pourrait y voir un seul nuage de point avec une tendance décroissante en fonction de l'irradiance.

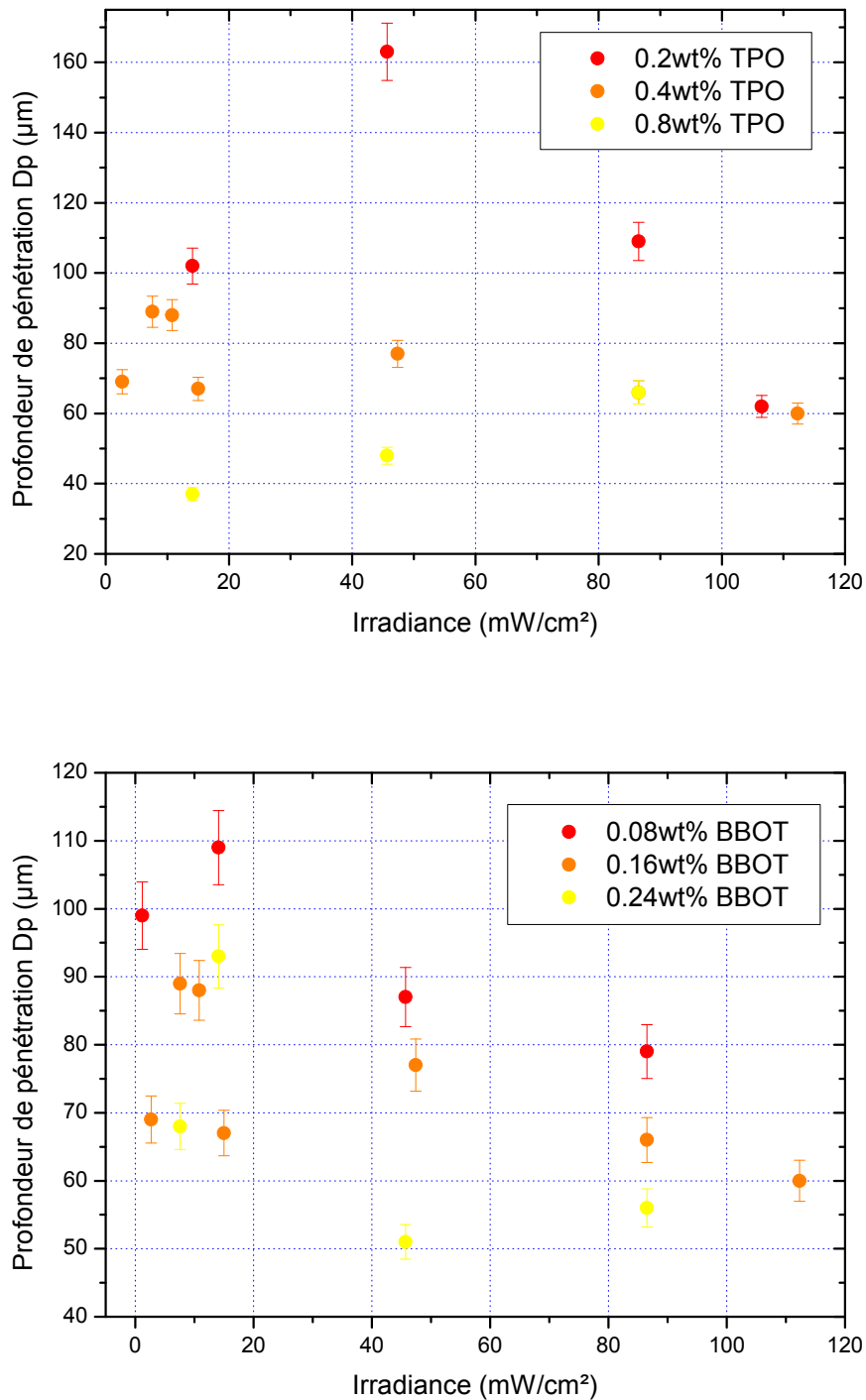


Figure 35 : Valeurs de Dp en fonction de l'irradiance pour chaque concentration en TPO (haut) et en BBOT (bas)

Ici, on observe que globalement le Dp diminue quand la concentration en TPO augmente : la courbe à 0,8% de TPO est en-dessous de celle à 0,4%, qui est elle-même en-dessous de celle à 0,2% en TPO. A 15mW/cm², la multiplication de la concentration en PA par un facteur deux cause une diminution de Dp d'environ 30μm, et quand [TPO] est multipliée par quatre on observe cette fois une division de la profondeur de pénétration par deux.

Si l'on s'intéresse au second graphique, on peut dire qu'excepté un point aberrant vers à 15mW/cm^2 , les formulations plus concentrées en BBOT ont une profondeur de pénétration de la lumière plus faible que celles moins concentrées, ce qui est l'effet voulu du PAbs. Ainsi, toujours à 15mW/cm^2 , quand la concentration de BBOT est doublée, on abaisse le Dp de $45\mu\text{m}$; ce qui est plus important que dans le cas d'une augmentation de [PA] d'un même facteur.

En définitif, bien que les valeurs puissent fluctuer en fonction de l'irradiance utilisée, les tendances attendues sont observées :

- Une augmentation de la concentration en PA permet d'augmenter la réactivité tout en diminuant raisonnablement le Dp ;
- Une augmentation de la concentration en PAbs permet de diminuer le Dp de manière plus importante tout en n'influençant pas la réactivité.

Conclusion

Pour effectuer notre développement méthodologique pour E_c/D_p , nous nous sommes appuyés sur une formulation libre de droit dont les composants et proportions sont connus et qui a fait ses preuves en impression 3D : la formule PR48 de la société Autodesk. Ses spectres d'absorption avec et sans photoabsorbeur et sa viscosité ont été comparés avec les résines du constructeur de l'imprimante pour s'assurer de sa processabilité. Ensuite, des pièces ont été imprimées et leur conversion après impression a été déterminée, ainsi que la courbe de conversion en fonction du temps (par RT-FTIR) de la résine pour contrôler sa réactivité. Une fois toutes ces vérifications effectuées, la mise en place de la méthode a pu avoir lieu.

Cela a consisté dans un premier temps à reproduire la méthode utilisée par Autodesk, qui repose sur la formation de films de différentes épaisseurs dans l'imprimante. Différentes versions avec des films formés ensembles ou séparément et des mesures d'irradiances variables ont été testées, ce qui a permis de rendre compte de ses faiblesses. Elle n'autorise effectivement pas un suffisamment bon contrôle de la dose lumineuse reçue ni une mesure assez précise des épaisseurs de films (effectué avec un micromètre). Il a donc été nécessaire d'établir notre propre montage dédié aux mesures E_c/D_p , avec une LED comme source lumineuse (plus stable qu'un vidéoprojecteur), un diaphragme électronique pour maîtriser au mieux le temps d'irradiation et un profilomètre pour une mesure des films plus fine et représentative. Cette technique permet également d'effectuer les mesures à plusieurs irradiances successives.

La méthode étant au point, elle a ensuite été testée via une étude de l'incidence des concentrations en PA et en PABs sur les paramètres E_c et D_p . Pour cela, deux concentrations supérieures et deux inférieures à celles de la formulation PR48 initiale sont étudiées pour chaque composé. Les résultats montrent une décroissance presque systématique de E_c et D_p en fonction de l'irradiance, quelle que soit la concentration, attribuée au photoblanchiment de la TPO. Ce dernier pourrait aussi être responsable du comportement logarithmique de certaines courbes. Malgré cela, il est possible de voir que globalement E_c et D_p diminuent quand la concentration en TPO augmente. D_p baisse également lorsque la concentration en BBOT est croissante, mais cela n'impacte en revanche pas E_c .

En résumé, augmenter la quantité de PA améliore la réactivité et diminue la profondeur de polymérisation, alors qu'accroître la concentration de PABs diminue plus amplement la profondeur de polymérisation sans modifier la réactivité.

Plusieurs points d'amélioration de la méthode peuvent encore être implémentés à l'avenir, comme le fait d'utiliser les mêmes doses lumineuses pour les points de chaque irradiance, afin de pouvoir mieux comparer les courbes. Il est aussi possible d'améliorer encore le contrôle de l'intensité lumineuse incidente en maintenant le variateur de la LED sur une seule position et en employant des filtres de différentes absorbances ou bien en mesurant l'intensité avant la formation de chaque ligne de films au lieu d'une seule fois au début de l'expérience. Enfin, il serait judicieux pour les prochains travaux d'adopter un photoamorçeur ne subissant pas ou très peu de photoblanchiment, afin d'éviter les problèmes de déviations au modèle de Jacobs comme observés dans ce chapitre.

Références bibliographiques

[1] J. Bennett, *Addit. Manuf.* **2017**, *18*, 203-212.

[2] E. Wilhelm (Autodesk, Inc.), *Autodesk Releases Ember's 3D Printing Resin as Open Source*, 2015, consulté à l'adresse : https://autodesk.blogs.com/between_the_lines/2015/03/autodesk-releases-embers-3d-printing-resin-as-open-source.html

[3] B. Adzima (Autodesk, Inc.), *How to Tune Ember's Print Settings for New Resins*, consulté à l'adresse : <https://www.instructables.com/id/How-to-tune-Embers-print-settings-for-new-resins/>

**CHAPITRE IV: MODÈLE
PHOTOCHEMIQUE D'UN
SYSTÈME TROIS COMPOSANTS
POUR L'IMPRESSION 3D DLP**

Table des matières

<i>Introduction</i>	137
<i>I) Etude des mécanismes photochimiques</i>	139
1) Désactivation de SFH ⁺ par TPB	139
2) Désactivation de SFH ⁺ par TA	140
<i>II) Cinétiques de photopolymérisation</i>	142
1) Influence du troisième composant et de l'irradiance	142
2) Modélisation	144
3) Influence de la concentration en SFH ⁺	147
<i>III) Expériences de polymérisation en profondeur (Ec/Dp)</i>	149
1) Courbes de travail	149
2) Modélisation	153
3) Fabrication additive	155
<i>Conclusion</i>	158
<i>Références bibliographiques</i>	159

Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les paramètres d'impression 3D E_c et D_p ont été peu étudiés dans la littérature. Il existe tout de même quelques études sur E_c et D_p en fonction des concentrations en PA et PAbs^[1-5] et dans l'ensemble, les mêmes tendances peuvent être observées :

- E_c diminue quand la concentration en PA augmente.
- E_c augmente quand la concentration en PAbs augmente.
- D_p diminue quand la concentration en PAbs augmente.
- D_p n'est pas significativement impacté quand la concentration en PA varie.

Bernhard Steyrer *et al.*^[6] ont aussi étudié succinctement l'effet de la température sur la courbe de travail et son impact sur E_c et D_p . Leurs résultats montrent que la profondeur de pénétration n'est pas modifiée, mais que l'énergie critique diminue lorsque la température augmente, comme attendu.

Néanmoins, seulement deux études ont été trouvées où E_c et D_p sont mesurés en fonction de l'intensité lumineuse, dont la première a déjà été traitée dans le chapitre précédent^[7].

La seconde est un travail de Joe Bennett^[8] dans lequel les paramètres d'une résine commerciale ont été suivis selon une variation d'irradiance d'un facteur de 2,4. Cette légère variation a déjà montré de petites différences : E_c et D_p augmentent lorsque l'irradiance augmente. Ces écarts par rapport à la loi de Jacobs ont été attribués aux radicaux primaires : selon l'irradiance, le rendement des radicaux produits par photon de lumière absorbée pourrait varier.

Cependant, une publication récente de J. Christmann *et al.*^[9] tend à démontrer que la terminaison par les radicaux primaires n'est pas prédominante pendant la polymérisation, même à haute irradiance. Il peut donc être intéressant d'inclure une irradiance variable dans notre étude.

D'autres équations de Jacobs modifiées prenant en considération soit la différence d'absorption de la résine liquide et solide, soit la réponse non linéaire de la résine à l'intensité lumineuse ont été proposées respectivement par Limaye & Rosen^[10] et A.C. Uzcategui *et al.*^[11]. Ce dernier travail est abordé plus en détails dans la section II) de ce chapitre et également dans le chapitre II.

Quoiqu'il en soit, toutes les études sur E_c et D_p ont été réalisées avec des PIS de type I. Quelques valeurs de E_c/D_p sont données avec des PIS de type II^[12-17], mais sans véritable étude (excepté le travail de A. Champion *et al.* décrit dans le chapitre III). Cependant, il n'existe pas de papier conduisant des expériences de E_c/D_p sur des PIS à trois composants, ce qui fait de ce travail le premier du genre.

Le PIS SFH⁺/TPB/TA a été sélectionné en raison des travaux prometteurs déjà effectués sur la safranine O dans des PIS à trois composants pour l'enregistrement holographique^[18-22] et d'autres procédés de photopolymérisation^[23-27]. De plus, dans notre système, nous émettons l'hypothèse que la safranine joue un double rôle de photoamorceur et de photoabsorbeur. Les formules chimiques des composés utilisés sont présentées sur la **Figure 1**.

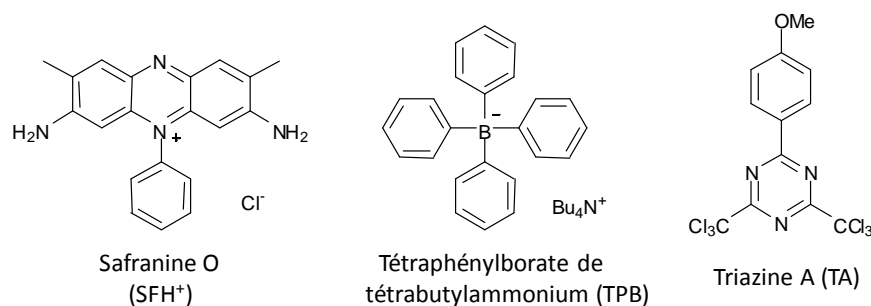


Figure 1 : Structures moléculaires des composés du PIS étudié

Dans un premier temps, cette étude s'attachera à caractériser le comportement photochimique du système PIS à trois composants au moyen de la photolyse laser éclair (LFP). Les mécanismes menant à la création de radicaux amorceurs et à la régénération du colorant à l'état fondamental seront évalués.

Après avoir compris son mécanisme, la capacité de photopolymérisation du système est vérifiée par des mesures RT-FTIR en présence d'une résine diacrylate. Des expériences à plusieurs irradiances sont menées afin d'établir un modèle empirique permettant de prédire la réponse photochimique de notre résine. Le modèle tient compte du temps d'inhibition, de la vitesse de polymérisation et de la conversion finale, trois paramètres essentiels pour obtenir des conditions d'impression 3D satisfaisantes. L'influence de la concentration de safranine sur ces paramètres est également étudiée.

La résine photosensible est ensuite soumise à des tests d'épaisseur de polymérisation, obligatoires pour obtenir les paramètres E_c/D_p nécessaires à l'impression 3D. L'impact de l'irradiance et de la concentration de safranine sur les paramètres de la résine est étudié et corrélé avec les résultats RT-FTIR à l'aide du modèle.

Pour finir, nous examinons l'aptitude de la résine à former des objets de forme complexe avec une très bonne résolution en la soumettant au procédé d'impression 3D DLP proprement dit.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Adrien Bischoff et a fait l'objet d'une publication^[28].

I) Etude des mécanismes photochimiques

1) Désactivation de SFH⁺ par TPB

Le mécanisme réactionnel du système photoamorceur a tout d'abord été étudié par photolyse laser éclair. Après absorption de lumière, SFH⁺ est connu pour produire un état singulet (énergie de l'état singulet E_S = 2,41eV, durée de vie τ_S = 3,9ns) et un état triplet (énergie E_T = 1,83eV, rendement quantique φ_T = 0,51)^[18]. Le transfert d'électron photoinduit (TEP) du sel de tétrabutylammonium tétraphénylborate (TPB) aux états excités de SFH⁺ s'est révélé être exergonique dans les deux cas. Les énergies libres de Gibbs correspondantes (ΔG_{ET}) sont calculées à partir de l'équation de Rehm-Weller et recueillies dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Changement d'énergie libre de Gibbs lors du transfert d'électron photoinduit entre les états excités de SFH⁺ et TPB ou TA

ΔG _{ET} (eV) / k _q (M ⁻¹ .s ⁻¹)	TPB ^{a)}	TA ^{b)}
¹ SFH ⁺	-0,97 / 1,5.10 ¹⁰	-0,43 / 3,3.10 ⁹
³ SFH ⁺	-0,39 / 3,0.10 ⁷	0,15 / <5.10 ⁵

- a) Avec E_{red}(SFH⁺) = -0,62 V/SCE^[18], E_{ox}(TPB) = 0,82 V/SCE^[18]
 b) Avec E_{ox}(SFH⁺) = 0,86 V/SCE^[29], E_{red}(TA) = -1,12 V/SCE^[29-30]

Les constantes de vitesse de désactivation, mesurées soit par photolyse laser éclair à 830nm pour l'état triplet, soit par comptage de photons uniques corrélés dans le temps pour l'état singulet, sont indiquées dans le **Tableau 1**. Il est à noter que pendant la désactivation de ³SFH⁺ par TPB, l'absorbance transitoire initiale après excitation laser à 830nm diminue légèrement (**Figure 2**, gauche). Cela est attribué à la désactivation de l'état singulet et à la légère photolyse survenant au fur et à mesure de l'expérience. La réaction de TEP conduit à la formation de safranine semi-réduite (SFH[•]) qui est détectable à 430nm (**Figure 2**, droite). On constate qu'après addition de TPB, l'absorbance transitoire augmente, confirmant la formation de radicaux SFH[•] par TEP à partir du sel de borate.

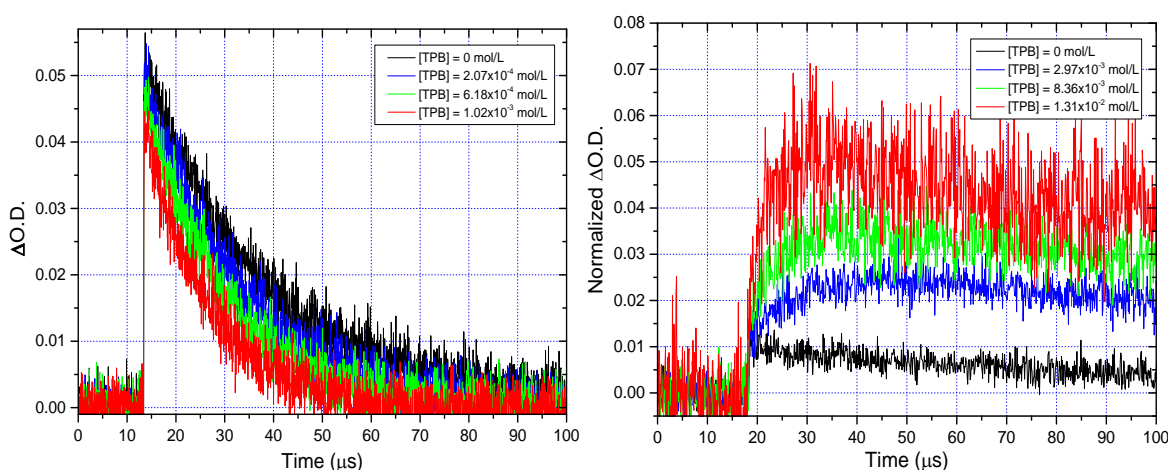


Figure 2 : Cinétique d'absorption transitoire de ³SFH⁺ enregistrée à 830nm en présence de TPB (gauche) et cinétique d'absorption transitoire de SFH[•] à 430nm à différentes concentrations de TPB (droite)

Par ailleurs, lors de l'observation du retour à l'état fondamental de la safranine ($^0\text{SFH}^+$) à 510nm, le signal transitoire ne retombe pas à zéro en présence de TPB, indiquant la formation d'espèces SFH^* à longue durée de vie (Figure 3).

Au cours de ce processus, l'anion borate est oxydé pour former un radical tétraphénylboryl qui subit ensuite un clivage de sa liaison carbone-bore et génère ainsi un radical phényle libre^[31-33].

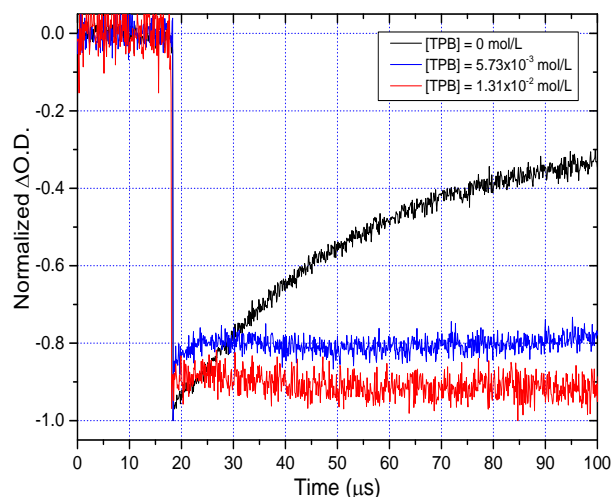


Figure 3 : Variation du photoblanchiment de l'état fondamental de SFH^+ à 510nm avec l'ajout de TPB

2) Désactivation de SFH^+ par TA

Dans le cas de l'oxydation de SFH^+ par la triazine A, le transfert d'électron photoinduit est exergonique pour l'état singlet excité $^1\text{SFH}^+$ et endergonique pour l'état triplet $^3\text{SFH}^+$ (Tableau 1). Par conséquent, la cinétique d'absorption transitoire de $^3\text{SFH}^+$ n'est pratiquement pas affectée par la présence de TA (Figure 4, gauche), ce qui conduit à une constante de vitesse de désactivation d'environ $5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

En raison de la courte durée de vie de l'état singlet, le principal chemin réactionnel des états excités de la safranine devrait avoir lieu à partir de l'état triplet. En outre, on peut supposer que pour un ratio similaire de TPB et de TA, le TEP se produirait principalement entre TPB et $^3\text{SFH}^+$, conduisant ainsi à l'apparition de la forme semi-réduite SFH^* .

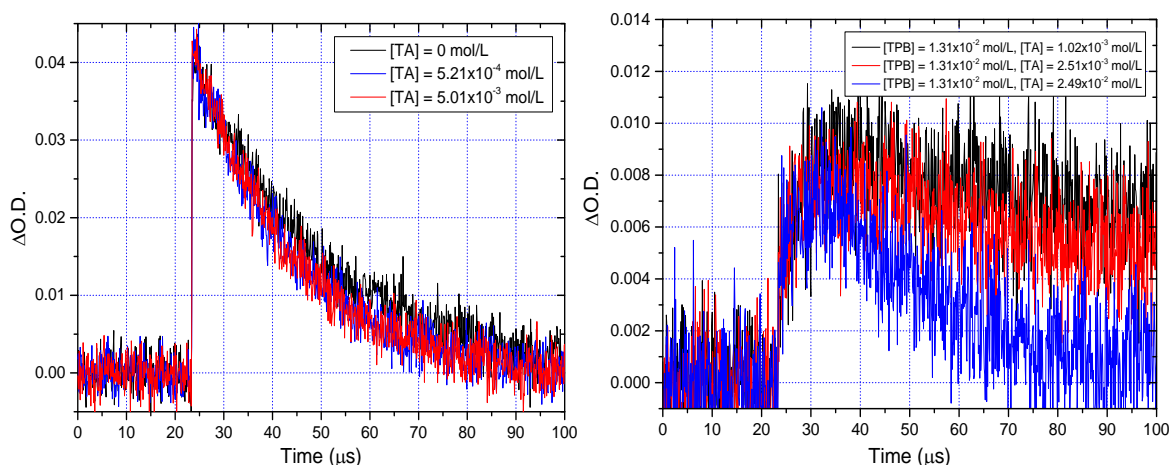


Figure 4 : Cinétique d'absorption transitoire de $^3\text{SFH}^+$ enregistrée à 830nm en présence de TA (gauche) et cinétique d'absorption transitoire de SFH^* à 430nm en présence de TPB et TA (droite)

Afin de déterminer les mécanismes mis en jeu lorsque les trois composants du PIS sont réunis, la variation du signal de SFH[•] formé à partir de l'interaction SFH⁺/TPB est suivie après ajout de quantités croissantes de TA (Figure 4, droite).

Il est intéressant de noter que lorsqu'on ajoute de la TA à une solution de SFH⁺ et de TPB, le signal de SFH[•] décroît plus rapidement, indiquant qu'une réaction a lieu entre SFH[•] et TA.

De plus, le photoblanchiment de l'état fondamental de SFH⁺ est diminué lorsque la TA est ajoutée au système SFH⁺/TPB (Figure 5), cela montre que la réaction de TA avec SFH[•] conduit à une régénération partielle de l'état fondamental. En supposant que $E_{ox}(SFH^{\bullet}) = E_{red}(SFH^+)$, un ΔG_{ET} d'environ 0,5eV peut être attendu, cohérent avec la faible constante de vitesse.

De cette réaction, l'anion radical triazinyle généré (TA^{•-}) libère un anion chlorure pour donner le radical initiateur TA[•], comme cela a été montré pour d'autres dérivés de triazine en présence de phénothiazine^[34,35].

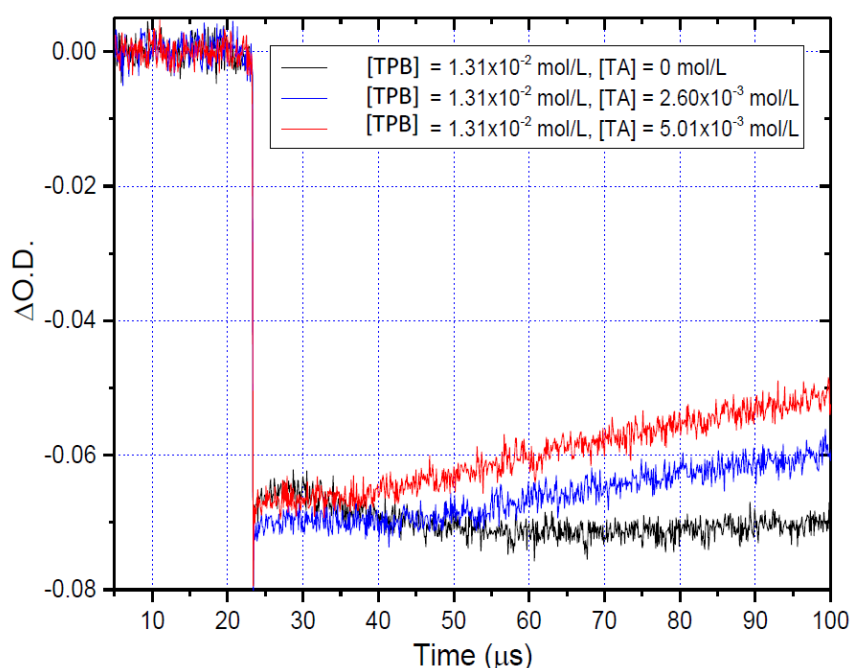


Figure 5 : Variation du photoblanchiment de l'état fondamental de SFH⁺ suivi à 510nm en présence de TPB et TA

Globalement, un mécanisme réactionnel simplifié prenant en compte les réactions les plus probables et mettant en évidence le comportement photocyclique du PIS est proposé dans la Figure 6. Le radical phényle et le radical dérivé de la triazine sont connus pour être de bons radicaux amorceurs. En revanche, on ne s'attend pas à ce que SFH[•] soit réactif car ce radical est supposé stable en raison de sa forte délocalisation électronique.

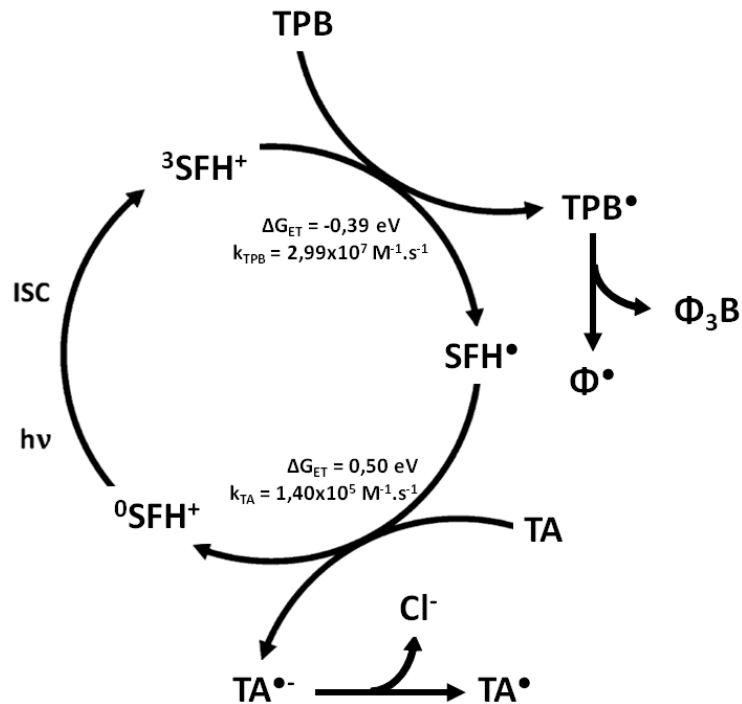


Figure 6 : Principales voies réactionnelles du système photoamorceur à trois composants étudié dans l'acétonitrile

II) Cinétiques de photopolymérisation

1) Influence du troisième composant et de l'irradiance

Pour caractériser pleinement la capacité de photoamorçage du système, des expériences de photopolymérisation ont été réalisées dans une résine diacrylate (SR349). Afin d'assurer une solubilité complète des différents composants du PIS, du carbonate de propylène (PC) a été ajouté à 10 %m comme solvant. Le PC est un composé non toxique, non volatil et biodégradable ayant déjà été utilisé en impression 3D DLP^[36]. Il peut facilement dissoudre les colorants et les sels organiques en raison de sa nature polaire aprotique. De plus, ce diluant non-réactif est également utilisé dans le but de diminuer la viscosité de la formulation jusqu'à $\eta = 678\text{mPa}\cdot\text{s}$ (à 25°C) afin de satisfaire aux contraintes de l'imprimante 3D utilisée (elle doit être inférieure à 1000mPa.s). L'efficacité du PIS SFH⁺/TPB/TA en photopolymérisation radicalaire (FRP) est caractérisée par trois paramètres :

- $R_{p\text{max}}$, la vitesse maximale de polymérisation, définissant la réactivité du système PIS/résine. $R_{p\text{max}}$ doit être élevée afin qu'un temps d'exposition court soit à même de durcir la résine et donc de diminuer le temps nécessaire à l'impression de pièces 3D. Dans ce travail, $R_{p\text{max}}$ sera donné en %·s⁻¹.
- t_{inhib} , le temps d'inhibition, la durée nécessaire pour que l'oxygène dissous et les autres inhibiteurs soient consommés par les radicaux amorceurs. Ce n'est qu'une fois t_{inhib} atteint que les radicaux amorceurs sont à même de démarrer la polymérisation. L'inhibition doit être aussi brève que possible afin de réduire le temps d'exposition et donc le temps d'impression.
- Conv_{max} , la conversion finale atteinte à la fin de l'exposition. Cette valeur doit être supérieure au seuil de gélification.

La **Figure 7** montre l'évolution de la conversion du monomère avec le temps d'irradiation mesurée par FTIR résolu dans le temps (RT-FTIR). Conformément aux conclusions de l'étude LFP, SFH⁺/TPB et SFH⁺/TA montrent peu ou pas de polymérisation. En revanche, la courbe de conversion correspondant au système SFH⁺/TPB/TA présente une réactivité assez élevée, avec des valeurs $R_{p_{max}}$ et $Conv_{max}$ nettement supérieures aux deux composants (**Tableau 2**). Cette synergie peut s'expliquer par la concentration de radicaux primaires formés par rapport au nombre de photons absorbés.

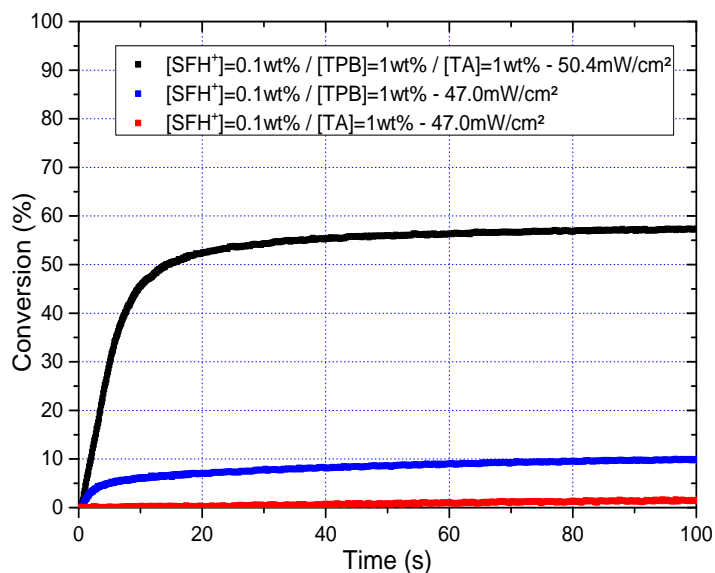


Figure 7 : Suivi cinétique de la photopolymérisation des systèmes à deux et trois composants basés sur SFH⁺, TPB et TA (diode laser 532nm, laminé)

Tableau 2 : Paramètres de photopolymérisation des PIS 2 et 3 composants basés sur SFH⁺, TPB et TA (diode laser 532nm, laminé)

PIS	$R_{p_{max}}$ (%·s ⁻¹)	t_{inhib} (s)	$Conv_{max}$ (%)
SFH ⁺ /TPB	2,5	0,5	9,9
SFH ⁺ /TA	0,3	7,1	1,5
SFH ⁺ /TPB/TA	7,2	0,5	57,3

En effet, dans les PIS à deux composants, il a été démontré que la concentration en radicaux amorceurs $[R^*]$ atteinte dans le milieu est au mieux égale à la concentration en colorant^[37]; alors que dans un PIS trois composants photocyclique, $[R^*]$ pourrait être proche de la concentration des coamorceurs — qui est 10 à 100 fois supérieure — en raison de la régénération du colorant ayant lieu dans ces systèmes. De plus, certains systèmes photocycliques conduisent à la production de deux radicaux amorceurs par photon absorbé, l'un créé par l'espèce oxydante et l'autre formé par l'espèce réductrice^[37]. Cela explique la supériorité des PIS photocycliques par rapport aux PIS conventionnels à deux composants.

Afin de recueillir plus d'informations sur le mécanisme intrinsèque de polymérisation du système photocyclique SFH⁺/TPB/TA, des expériences de photopolymérisation ont été réalisées en utilisant différentes valeurs d'irradiance (**Figure 8**, gauche).

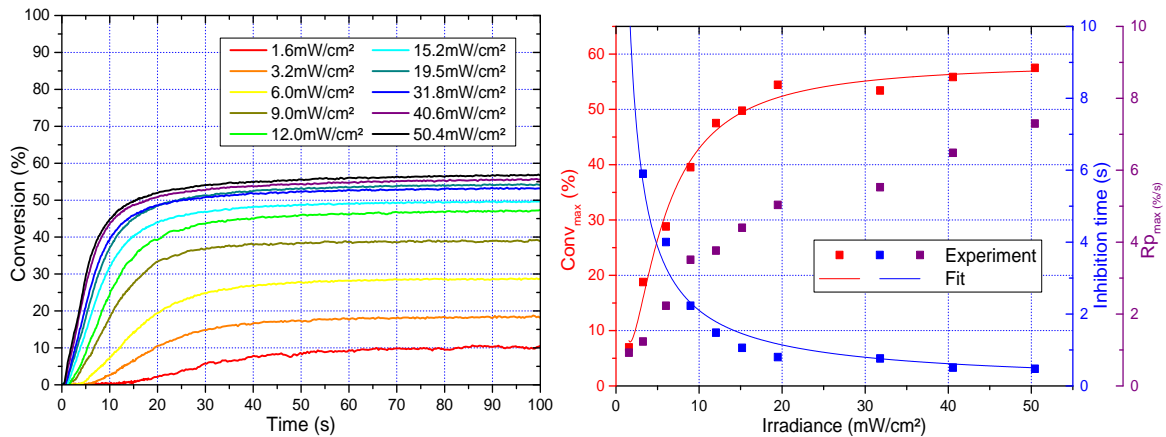


Figure 8 : Impact de l'irradiance sur la photopolymérisation du système étudié (gauche) et paramètres de photopolymérisation obtenus avec le système étudié (droite). Violet : vitesse maximale de polymérisation, bleu : temps d'inhibition, rouge : conversion finale (diode laser 532nm, laminé)

Les valeurs de $R_{p,max}$, $Conv_{max}$ et t_{inhib} obtenues sont renseignées sur la Figure 8 (droite) et dans le Tableau 3. On peut observer que la vitesse maximale de polymérisation $R_{p,max}$ augmente presque constamment avec l'irradiance, en raison du nombre plus élevé de radicaux amorceurs générés par seconde. En ce qui concerne la conversion finale, elle croît au fur et à mesure que l'intensité lumineuse augmente, jusqu'à une limite de 56,7% pour une irradiance d'environ 50mW/cm². Le temps d'inhibition semble obéir à une loi de puissance négative.

Tableau 3 : Paramètres de photopolymérisation du système étudié en fonction de l'irradiance (diode laser 532nm, laminé)

Irradiance (mW/cm ²)	Rp _{max} (%·s ⁻¹)	t _{inhib} (s)	Conv _{max} (%)
1,6	0,9	10,7	8,9
3,2	1,2	5,9	19,2
6,0	2,2	4,0	32,4
9,0	3,5	2,2	36,2
12,0	3,8	1,4	46,0
15,2	4,4	1,1	48,5
19,5	5,0	0,8	53,0
31,8	5,5	0,8	52,7
40,6	6,5	0,5	52,8
50,4	7,3	0,5	56,7

2) Modélisation

La connaissance de la cinétique de photopolymérisation en fonction de l'irradiance permet d'obtenir des informations sur les réactions de terminaison. En effet, il est admis que la vitesse maximale de polymérisation est donnée par l'équation suivante^[38-40] :

$$(1) \quad R_p = \alpha I_0^\beta$$

Où α est une constante de proportionnalité, β l'exposant d'intensité et I_0 l'intensité lumineuse incidente. Cette équation peut être réécrite en :

$$(2) \quad \ln(R_p) = \beta \cdot \ln(I_0) + \ln(\alpha)$$

Il est alors possible de déduire le mécanisme de terminaison prédominant à partir de la valeur de β ^[37,38] :

- Si $\beta = 1$, occlusion ou inhibition des radicaux (monomoléculaire)
- Si $0,5 < \beta < 1$, occlusion ou inhibition des radicaux et recombinaison bimoléculaire ou terminaison par radicaux primaires (TRP)
- Si $\beta = 0,5$, recombinaison bimoléculaire et réaction-diffusion
- Si $\beta < 0,5$, TRP et/ou terminaison dépendante de la longueur des chaînes polymère (« chain length dependent termination » = CDLT)

Dans cette étude, $\beta=0.61$ (Figure 9), indiquant qu'à $R_{p_{max}}$ la terminaison par recombinaison bimoléculaire prédomine, ce qui a été confirmé par d'autres travaux^[9]. Cependant, durant le processus de photopolymérisation, de nombreux phénomènes affectent les mécanismes de terminaison et β est variable. À faible taux de conversion, le milieu est fluide, les chaînes polymère en croissance peuvent se déplacer librement. Cette liberté favorise les recombinaisons/dismutations bimoléculaires qui sont de fait les mécanismes de terminaison dominant au début de la polymérisation ($\beta \approx 0,5$).

Toutefois, à mesure que le taux de conversion augmente, la viscosité du milieu augmente, limitant ainsi la vitesse de diffusion des chaînes en croissance et les empêchant donc d'interagir les unes avec les autres : les terminaisons bimoléculaires sont alors moins fréquentes et β augmente (phase d'autoaccélération^[41]).

Lorsque le taux de conversion est suffisamment élevé, la vitrification a lieu^[42] et les radicaux sont piégés à l'intérieur du réseau : le nombre de terminaisons monomoléculaires augmente ($\beta \approx 1$).

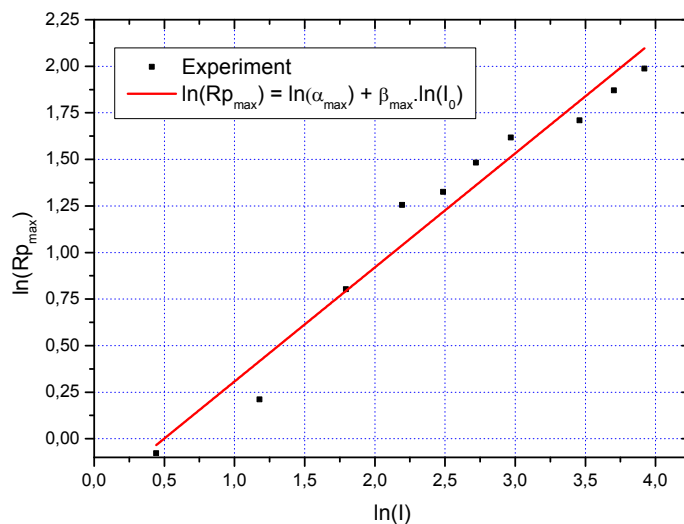


Figure 9 : Détermination des valeurs de α et β à $R_{p_{max}}$ avec le système étudié (diode laser 532nm, laminé)

D'après l'équation (1), la vitesse de polymérisation est proportionnelle à I_0^β , c'est-à-dire que la réponse du système à l'irradiance n'est pas linéaire. Cette idée a récemment conduit à la proposition d'un modèle prédisant le taux de conversion en fonction de l'intensité lumineuse I_0 et du temps d'exposition, détaillé dans le chapitre 2^[11] :

$$(3) \quad \text{Conv} = \alpha I_0^\beta \times t$$

Bien que cette équation puisse efficacement prédire la conversion pour des systèmes idéaux, elle ne fonctionne pas dans le cas de systèmes complexes où α et β varient considérablement. Par conséquent, à l'aide d'une méthode similaire à celle rapporté par A. Ibrahim *et al.*^[39], α et β ont été déterminés en fonction de la conversion (α est alors donné par l'intersection avec l'axe des X).

La **Figure 10** montre l'évolution de α et de β à mesure que la conversion augmente. Bien que le changement de β puisse être modélisé de manière satisfaisante à l'aide d'une seule parabole, l'évolution de α ne peut être correctement représentée qu'en utilisant une fonction gaussienne pour les conversions inférieures à 37,5% et une fonction exponentielle pour des valeurs de conversion supérieures.

$$(4) \quad \alpha_{(\text{Conv})} = \begin{cases} y_0 + \frac{K}{\sigma \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} * e^{\left(\frac{\text{Conv}(t) - \mu}{\sigma}\right)^2} & \text{si } \text{Conv}(t) \leq 37.5\% \\ e^{a_1 + b_1 \text{Conv}(t)} & \text{si } \text{Conv}(t) > 37.5\% \end{cases}$$

$$(5) \quad \beta_{(\text{Conv})} = A + B \cdot \text{Conv}(t) + C \cdot \text{Conv}(t)^2$$

L'équation (3) peut alors être modifiée afin de prendre en compte le changement de α et β tout au long du processus de polymérisation :

$$(6) \quad \text{Conv} = \alpha_{\text{Conv}} I_0^{\beta_{\text{Conv}}} \times t$$

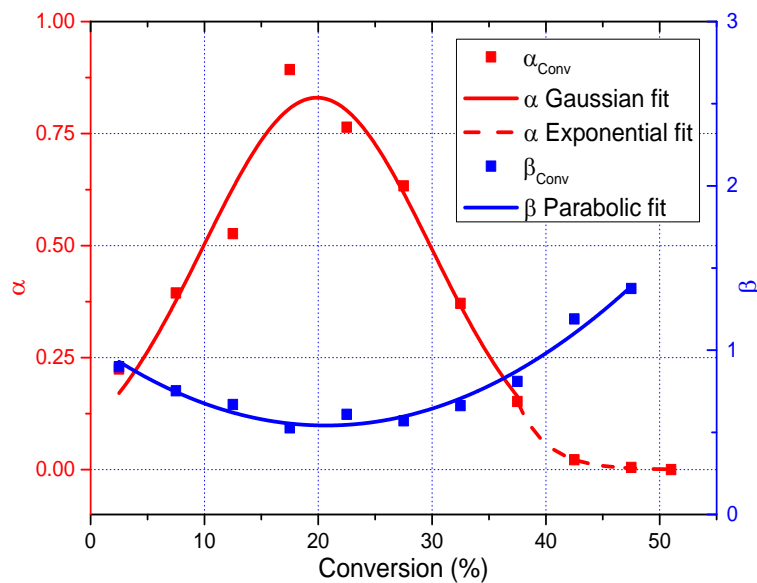


Figure 10 : Évolution de α et de β en fonction de la conversion avec le système étudié (diode laser 532nm, laminé)

Deux autres données sont importantes à prendre en compte pour obtenir un modèle précis, il s'agit de t_{inhib} et Conv_{max} définis précédemment, car ils varient considérablement avec I_0 . La courbe t_{inhib} en fonction de I_0 (en bleu sur la **Figure 8**, graphe de droite) peut être modélisée avec l'équation :

$$(7) \quad t_{\text{inhib}} = E_{\text{inhib}} \times I_0^{-n}$$

La meilleure régression pour la gamme d'irradiance explorée (1,6 à 50,4 mW) donne $E_{inhib} = 16,0(mW/cm^2)^{0,88} \cdot s$ et $n = 0,88$. L'exposant n est proche de la valeur attendue 1, cela signifie que la dose lumineuse nécessaire permettant de surmonter l'inhibition est indépendante de l'irradiance.

En outre, forcer $n=1$ dans la régression ne change pas significativement sa qualité et une valeur de $E_{inhib} = 17,5 \text{ mJ/cm}^2$ est obtenue. De la même manière, l'évolution de la conversion finale $Conv_{max}$ en fonction de l'intensité lumineuse peut être modélisée avec l'équation :

$$(8) \quad Conv_{max} = aI^{bI^c}$$

Les constantes empiriques obtenues a , b et c sont égales à 57, -11,8 et 1,9 respectivement (courbe en rouge sur la **Figure 8**, graphe de droite).

Cette approche phénoménologique permet de construire un modèle adaptatif prédisant l'augmentation de la conversion en fonction du temps quelle que soit l'irradiance, comme le montre la **Figure 11** :

$$(9) \quad Conv_{(t)} = \begin{cases} 0 & \text{si } t < t_{inhib}(I_0) \\ Conv_{(t-\Delta t)} + \alpha_{Conv(t-\Delta t)} \cdot I_0^{\beta_{Conv(t-\Delta t)}} \cdot \Delta t & \text{si } t > t_{inhib}(I_0) \text{ et } Conv_{(t-\Delta t)} < Conv_{max} \\ Conv_{max} & \text{si } Conv_{(t-\Delta t)} \geq Conv_{max} \end{cases}$$

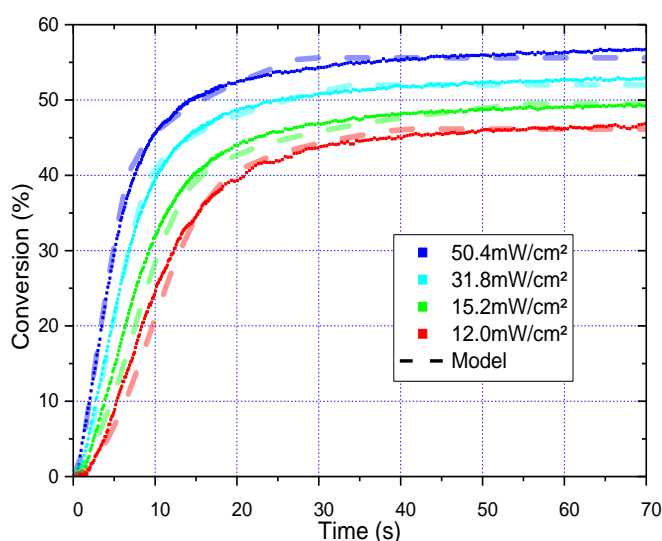


Figure 11 : Courbes de photopolymérisation réelles (traits pleins) et prédites par le modèle (traitillés) pour le système étudié à différentes irradiances (diode laser 532nm, laminé)

3) Influence de la concentration en SFH⁺

Étant donné que la safranine joue un double rôle à la fois de photoamorceur et de photoabsorbeur, il est nécessaire d'étudier l'effet de la concentration en safranine sur la cinétique de polymérisation. Dans ce but, quatre formulations ont été préparées avec 0,05%, 0,1%, 0,2% et 0,4% de SFH⁺, dont les cinétiques sont présentées sur la **Figure 12**.

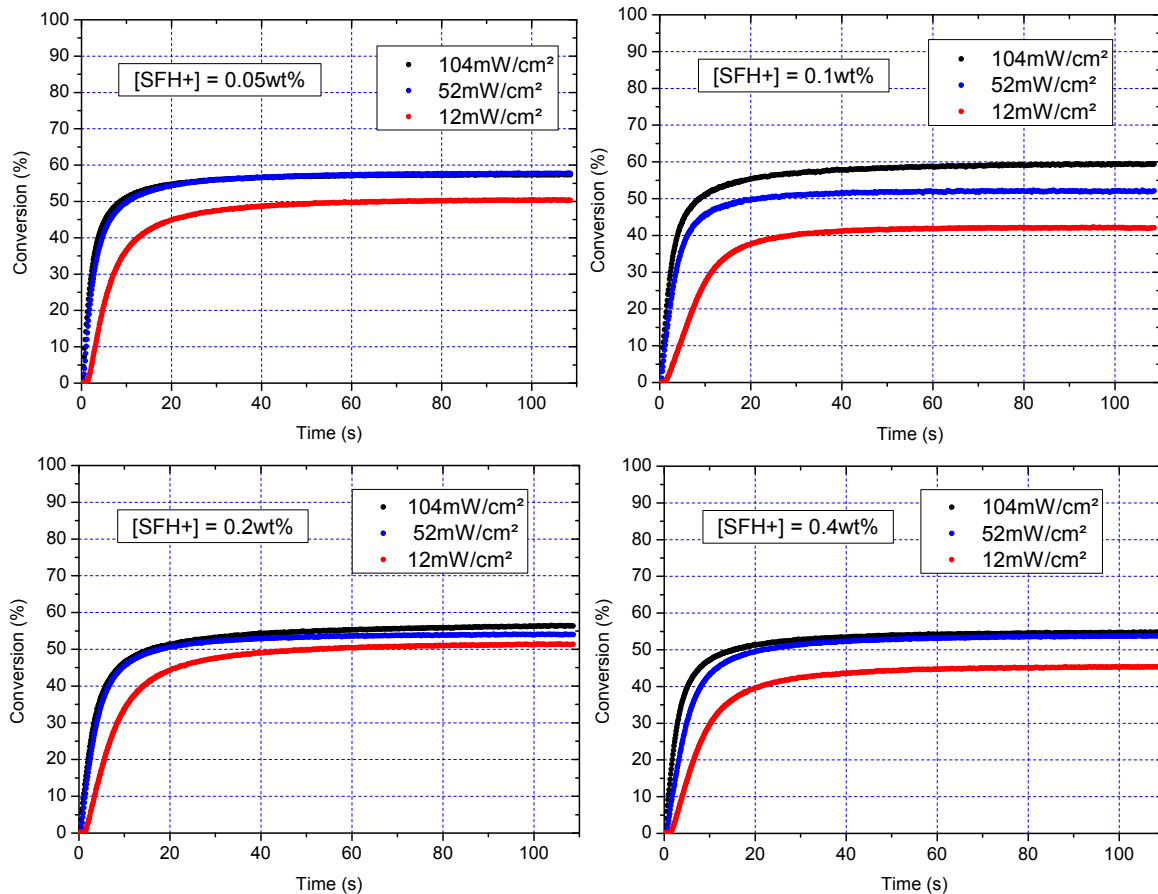


Figure 12 : Courbes de conversion obtenues avec le système étudié en variant la concentration de SFH⁺ et l'irradiance (diode laser 532nm, laminé)

La Figure 13 ci-dessous montre quant à elle le temps d'inhibition de ces 4 systèmes exposés à des intensités lumineuses différentes. En contradiction avec nos attentes, on peut remarquer que le temps d'inhibition ne diminue pas quand la concentration en SFH⁺ augmente. On peut imaginer que la concentration des inhibiteurs est suffisamment faible pour que même la petite quantité de radicaux formés par la formulation à plus basse [SFH⁺] suffise à les consommer instantanément. Cela implique que le facteur limitant le temps d'inhibition serait uniquement l'intensité lumineuse.

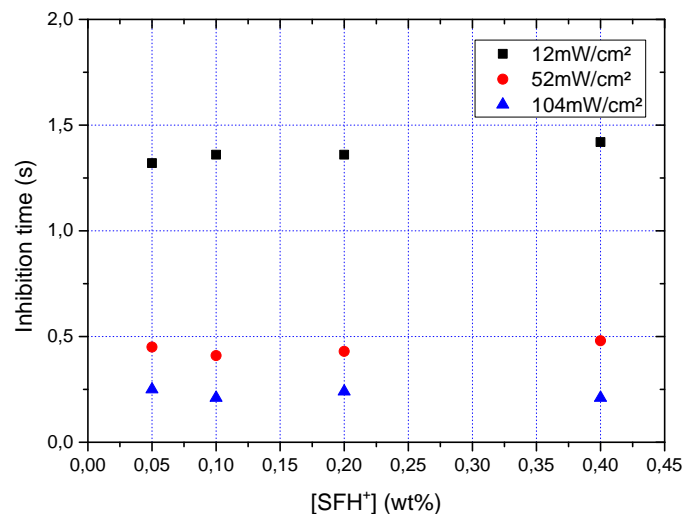


Figure 13 : Temps d'inhibition du système étudié en fonction de [SFH⁺] (diode laser 532nm, laminé)

Le graphique 3D de $Rp_{\max} = f([SFH^+], I_0)$ est présenté sur la **Figure 14**, on peut y noter que le Rp_{\max} a tendance à diminuer quand $[SFH^+]$ augmente. Cette observation va à l'encontre du comportement attendu : une concentration plus élevée de photoamorceur devrait conduire à une augmentation de Rp_{\max} . Cependant, il ne faut pas omettre la dualité de SFH^+ , qui agit à la fois comme photoamorceur et comme photoabsorbeur.

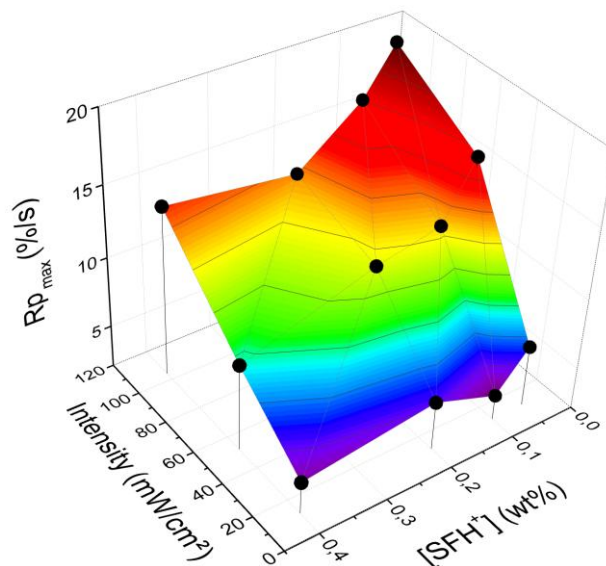


Figure 14 : Vitesse maximale de polymérisation Rp_{\max} du système étudié en fonction de $[SFH^+]$ et de l'intensité lumineuse (diode laser 532nm, laminé)

Lorsque $[SFH^+]$ est élevée, l'intensité de la lumière diminue considérablement à mesure qu'elle pénètre plus profondément dans l'échantillon : dans les couches plus profondes, Rp_{\max} diminue drastiquement. Puisque les mesures RT-FTIR sont effectuées sur toute la profondeur de l'échantillon, seule une vitesse moyenne de polymérisation est mesurée ce qui pourrait expliquer que des échantillons avec $[SFH^+]$ élevée semblent moins réactifs.

Ce graphique montre également l'effet de saturation du PA, discuté plus haut et dans la littérature^[43]. À une concentration élevée de SFH^+ (0,4%*m*), Rp_{\max} croît linéairement avec l'intensité lumineuse. Cependant, lorsque $[SFH^+]$ est plus faible, Rp_{\max} croît avec l'irradiance suit une loi de puissance avec l'irradiance : le système photoamorceur sature, il ne peut pas transformer plus de photons en énergie chimique (*vide supra*).

III) Expériences de polymérisation en profondeur (E_c/D_p)

1) Courbes de travail

En ce qui concerne l'application finale du système photoamorceur, il faut maintenant caractériser sa processabilité en impression 3D. Autrement dit, mesurer les paramètres E_c et D_p de la résine. Etant donné les effets observés dans les expériences infrarouges, l'impact de l'irradiance et de la concentration en safranine sur ces paramètres sera étudié. Pour cela, les mêmes formulations que précédemment contenant les concentrations de safranine de 0,05 %*m*, 0,1 %*m*, 0,2 %*m* et 0,4 %*m* ont été étudiées. Les courbes de travail correspondantes ont été déterminées pour chaque concentration de safranine (**Figure 15**). Pour faciliter la comparaison, les doses d'énergie sont maintenues identiques pour chaque irradiance.

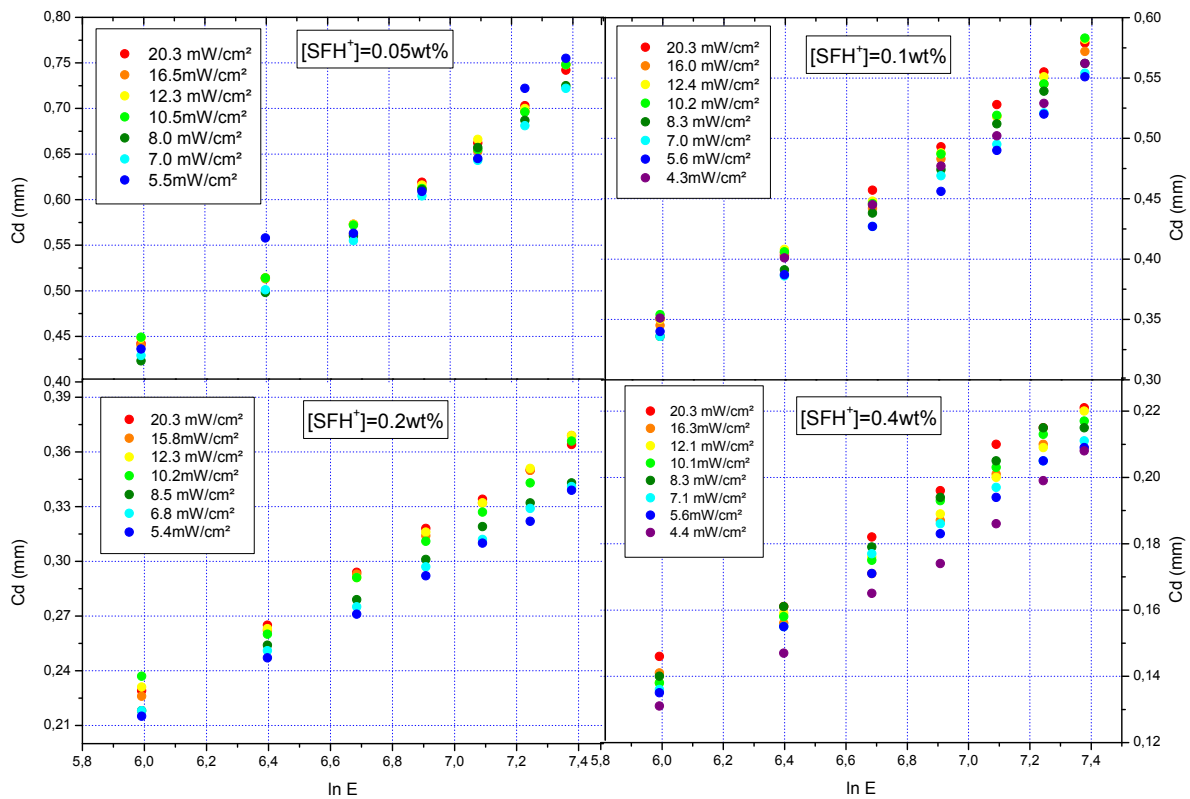


Figure 15 : Courbes de travail du système étudié en fonction de la concentration en safranine (LED 530nm)

Les courbes $C_d=f(\ln E)$ révèlent que lorsque la concentration en safranine augmente, les courbes deviennent de plus en plus dépendantes de l'intensité lumineuse. Alors que les valeurs de C_d sont presque superposées à 0,05 %m, elles sont nettement séparées aux irradiances inférieures et supérieures pour 0,4 %m de safranine. Cela pourrait s'expliquer par un effet de saturation du rayonnement lumineux : à faible concentration, toutes les molécules de safranine ont réagi pendant le temps d'exposition, même si l'irradiance est faible. En revanche, à une concentration de SFH⁺ élevée et à faible irradiance, toutes les molécules ne réagissent pas. Cela crée un écart lorsque l'irradiance augmente, permettant de créer plus de radicaux et donc conduisant à une plus grande différence de profondeur de polymérisation. Cependant, il semblerait que l'écart par rapport à la loi de Jacobs ne soit pas aussi clair si l'on considère l'ensemble des irradiances. En effet, on peut voir sur la Figure 16 qu'à une valeur donnée de [SFH⁺], E_c est presque constant quelle que soit la valeur de l'irradiance.

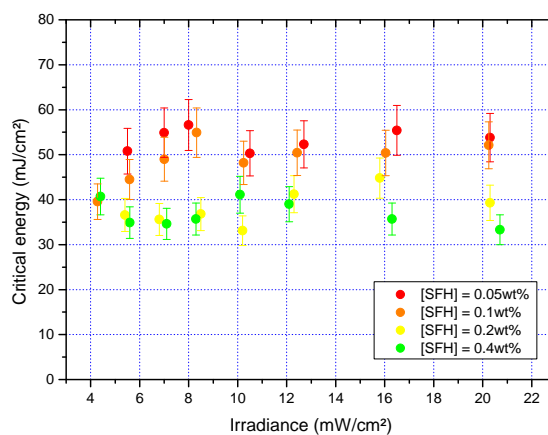


Figure 16 : Énergies critiques E_c des systèmes étudiés à différentes concentrations en SFH⁺ (LED 530nm)

En gardant à l'esprit que E_c est une extrapolation importante jusqu'à l'axe X sur une échelle logarithmique, les mesures montrées sur la **Figure 16** et les valeurs moyennes recueillies dans le **Tableau 4** ne peuvent pas être vraiment précises par nature^[7]. Le **Tableau 4** indique que E_c diminue avec la concentration de SFH⁺, car plus il y a de photons absorbés et plus le nombre de radicaux amorceurs produits augmente.

Tableau 4 : Valeurs moyennes et écarts types de E_c et D_p à différentes concentrations en SFH⁺

[SFH ⁺] (wt%)	E_c (mJ/cm ²)	D_p (μm)
0,05	53±2	214±4
0,1	49±5	160±7
0,2	38±4	94±5
0,4	37±3	57±2

La **Figure 17** montre que D_p est quasi constant pour chaque formulation, quelle que soit l'intensité lumineuse. Cela est conforme à la loi de Beer-Lambert ainsi qu'à l'équation de Jacobs. Les valeurs moyennes reportées dans la **Tableau 4** montrent que D_p diminue quand [SFH⁺] augmente, mettant en évidence que SFH⁺ agit également comme photoabsorbeur en confinant la réaction photochimique dans un petit volume.

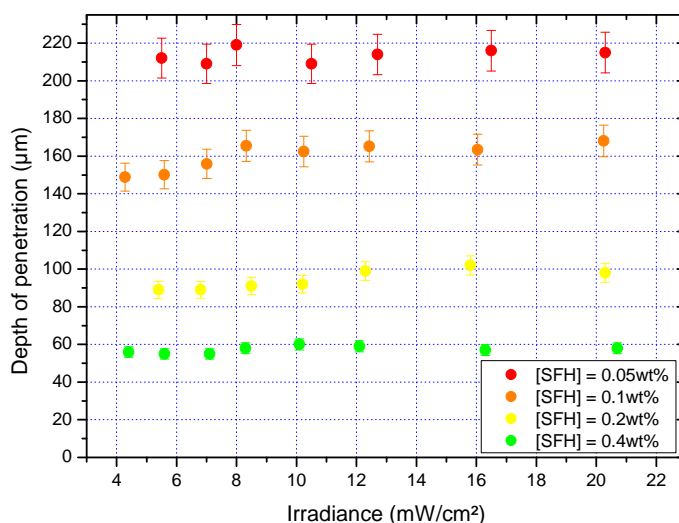


Figure 17 : Profondeurs de pénétration D_p des systèmes étudiés à différentes concentrations en SFH⁺ (LED 530nm)

En termes d'exigences pour l'impression 3D, la résine la mieux adaptée doit offrir la meilleure résolution (D_p le plus bas) et le temps d'exposition le plus faible (E_c le plus petit), comme indiqué dans la section RT-FTIR. Selon les résultats de ces expériences, cela correspondrait à la formulation SFH⁺ à 0,4 %m avec $E_c = 37\pm 3\text{mJ/cm}^2$ et $D_p = 57\pm 2\mu\text{m}$.

Si l'on regarde les courbes de travail des différentes formulations superposées à deux irradiances extrêmes (**Figure 18**) ou les valeurs de E_c et D_p tracées en fonction de [SFH⁺] (**Figure 19**), il est possible de mieux se représenter l'influence de la concentration en SFH⁺ sur ces paramètres.

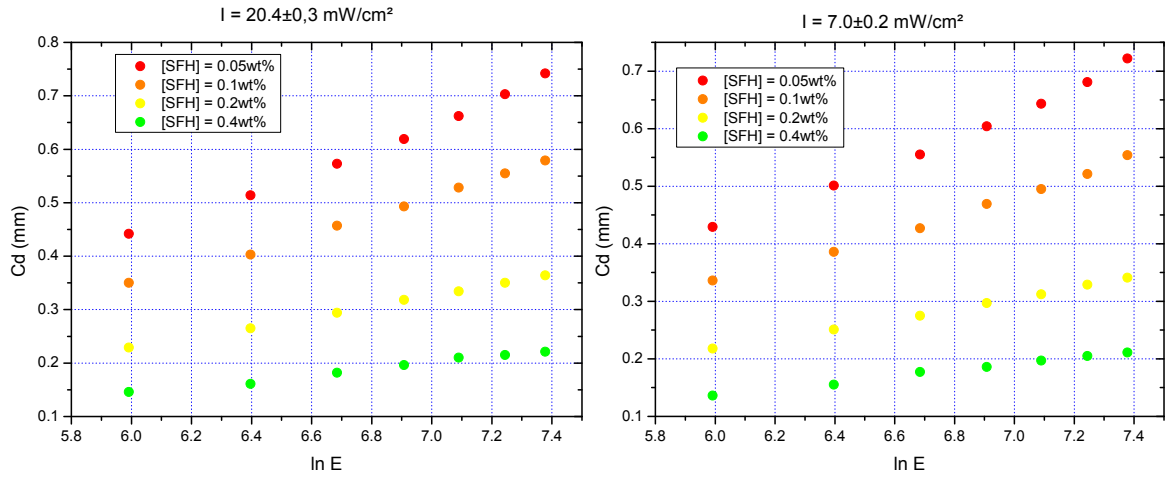


Figure 18 : Courbes de travail des systèmes étudiés à deux irradiances extrêmes (LED 530nm)

Tout d'abord, on constate que les tendances des deux premiers graphiques sont similaires, ce qui signifie que les formulations se comportent de la même manière à haute et basse intensité lumineuse. Dans les deux cas, la courbe de travail correspondant à la concentration en SFH⁺ la plus faible est supérieure aux autres parce qu'elle a la profondeur de polymérisation la plus élevée, et inversement la concentration en SFH⁺ la plus élevée est en dessous des autres courbes.

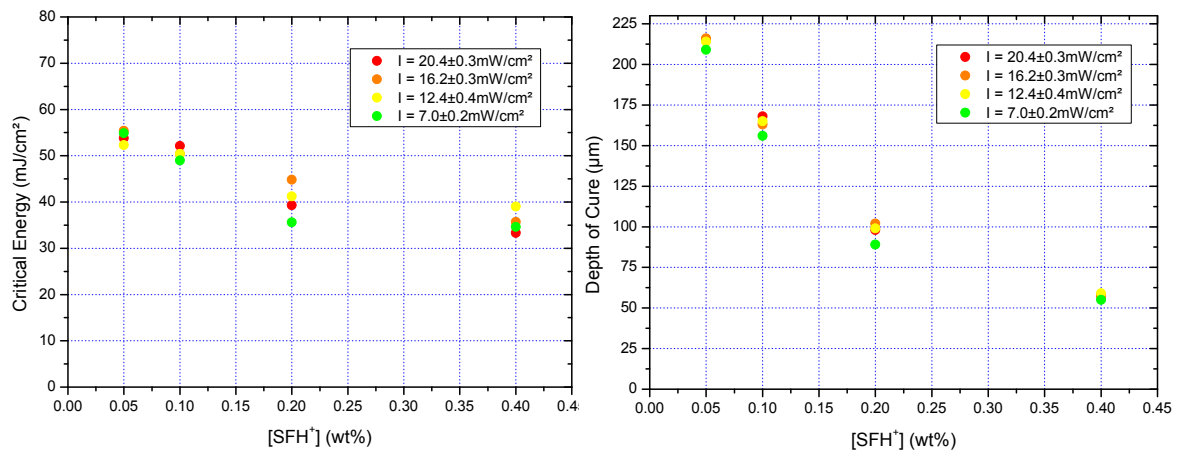


Figure 19 : Ec (gauche) et Dp (droite) du système étudié selon la concentration en SFH⁺ (LED 530nm)

Ensuite, ces deux graphiques mettent en évidence les baisses précédemment observées de Ec et Dp avec l'augmentation de la quantité de SFH⁺. La valeur de Ec semble se stabiliser sous la forme d'une loi de puissance négative, traduisant la réactivité maximale du système atteinte à 0,4% de SFH⁺. Tout ajout supplémentaire de colorant ne pourra pas l'augmenter davantage et peut même la faire diminuer en raison du caractère photoabsorbant de la safranine.

Cet aspect est souligné sur le graphique de droite où Dp diminue continuellement sans vraiment se stabiliser, ce qui signifie qu'il pourrait être diminué davantage, mais pas sans diminuer la réactivité.

2) Modélisation

Le D_p théorique étant lié à la loi de Beer-Lambert, il peut aussi être calculé par la relation :

$$(10) \quad D_p = \frac{1}{\varepsilon \cdot C \cdot \ln(10)}$$

Avec ε le coefficient d'absorption molaire (ou absorptivité) du PA en $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et C la concentration de ce PA en mol.L^{-1} .

Si un photoabsorbeur auxiliaire est ajouté dans la solution, son absorptivité molaire et sa concentration doivent également être prises en compte pour le calcul du D_p , sur la base de l'additivité des absorptions.

Connaissant la masse exacte de SR349, de SFH⁺ et de PC introduite dans chaque formulation, il est possible de comparer les résultats expérimentaux avec le D_p théorique calculé depuis la loi de Beer-Lambert ($\varepsilon_{\text{SFH}^+, 518\text{nm}} \approx 45700 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans l'acétonitrile^[44]). Les résultats sont présentés dans le **Tableau 5** et la **Figure 20**.

Tableau 5 : Comparaison des D_p théoriques et expérimentaux du système étudié en fonction de la concentration en SFH⁺

[SFH ⁺] (%m)	[SFH ⁺] (mol/L)	D_p _{exp} (μm)	D_p _{théo} (μm)
0,05	$1,50 \times 10^{-3}$	214±4	63
0,1	$3,19 \times 10^{-3}$	160±7	30
0,2	$6,36 \times 10^{-3}$	94±5	15
0,4	$1,20 \times 10^{-2}$	57±2	8

Les valeurs calculées sont systématiquement très inférieures à celles obtenues expérimentalement. Ceci pourrait s'expliquer par le photoblanchiment du colorant, qui entraîne une augmentation de la pénétration de la lumière pendant la photopolymérisation. Ce problème a déjà été observé avec de l'Irgacure 784 comme PA et du Disperse Orange 13 comme PABs^[45].

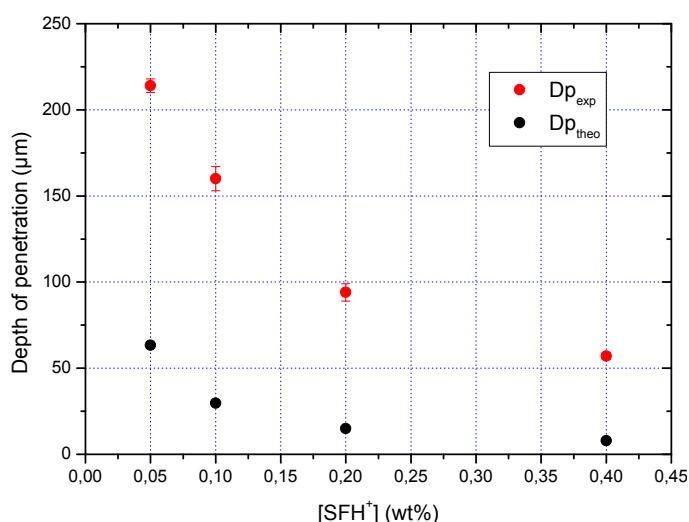


Figure 20 : Comparaison des D_p théoriques et expérimentaux du système étudié en fonction de la concentration en SFH⁺

Grâce au modèle proposé dans la section précédente, il est possible de calculer le temps critique correspondant à E_c et estimer ainsi la conversion critique ($Conv_{crit}$), c'est-à-dire la conversion atteinte pour une dose lumineuse égale à E_c . Tout d'abord, on peut identifier $I_0^\beta t_c$ comme une énergie critique efficace ($E_{c,eff}$) dans la relation $Conv_{crit} = \alpha I_0^\beta t_c$ dérivée de l'équation (3).

Ceci permet de prendre en compte la réponse de la résine lors du calcul du temps critique effectif :

$$(11) \quad t_{c,eff} = \frac{E_c}{I_0^\beta}$$

Avec la valeur de β prise autour de la conversion correspondante, soit 0,9 dans l'intervalle de conversion 0-5%. Le temps critique effectif calculé est finalement utilisé pour trouver le $Conv_{crit}$ à chaque intensité. Les résultats de $Conv_{crit}$ et $t_{c,eff}$ sont présentés dans le **Tableau 6** et sur la **Figure 21**. Sur cette dernière, les valeurs de t_{inhib} correspondantes sont également montrées pour comparaison.

Tableau 6 : Temps critique effectif et conversion critique du système étudié en fonction de l'irradiance

I (mW/cm ²)	t _{c,eff} (s)	Conv _{crit} (%)
1,6	26,2	4,1
3,2	14,1	5,8
6,0	8,0	4,8
9,0	5,5	7,2
12,0	4,3	6,2
15,2	3,5	8,8
19,5	2,8	8,3
31,8	1,8	5,0
40,6	1,4	5,6
50,4	1,2	5,2

La conversion critique $Conv_{crit}$ semble bruitée et sans véritable tendance, mais si l'on considère les erreurs expérimentales alors $Conv_{crit} = 6,3 \pm 1,5\%$ (le point de gel est censé être indépendant de l'irradiance). Cette valeur peut sembler assez faible pour un monomère diacrylate, mais ce résultat est proche de résultats récents où un point de gel à $12 \pm 1\%$ de conversion a été trouvé pour un mélange photopolymérisé de 50%*m* de monoacrylate et 50%*m* de diacrylate^[46]. De même, un modèle récent prédit la gélification totale à une conversion aussi faible que 2% pour un monomère diacrylate photopolymérisable^[47] et d'autres résultats plus anciens confirment ces tendances^[48,49].

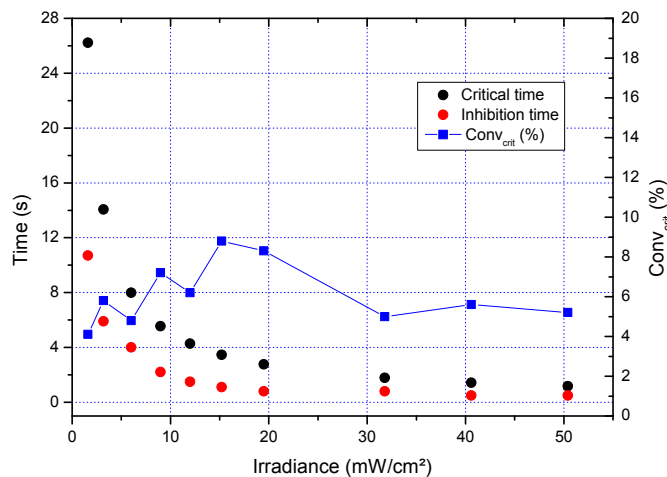


Figure 21 : Variation des temps d'inhibition, des temps critiques et des conversions critiques prédites du système étudié en fonction de l'irradiance

La Figure 21 montre que le temps d'inhibition obtenu à partir des expériences de RT-FTIR ne correspond pas au temps critique obtenu à partir des expériences d'épaisseur de polymérisation. Les valeurs de t_{crit} sont toujours plus élevées que celles de t_{inhib} , ce qui signifie que le temps pour atteindre la gélification est supérieur au temps pour consommer tout l'oxygène dissous (et d'éventuels inhibiteurs). Ceci contraste avec un travail récent^[11] et indique que le temps critique est la somme du temps d'inhibition et du temps nécessaire pour convertir le monomère de 0% à $Conv_{crit}$. L'intervalle de temps entre t_{crit} et t_{inhib} est important à faible irradiance ($\approx 15s$), mais il diminue lorsque l'irradiance augmente.

3) Fabrication additive

Enfin, pour démontrer la faisabilité de l'impression 3D, nous avons sélectionné la formulation ayant la concentration de safranine la mieux adaptée : 0,4 %m, tel que déterminé dans la section III). Au préalable, le spectre d'absorption de la safranine est superposé avec le spectre d'émission du vidéoprojecteur pour s'assurer d'un bon recouvrement entre les deux, ce qui semble être le cas (Figure 22).

Pour commencer, une pièce représentant la Tour Eiffel (composée de 2448 couches) est imprimée pour estimer l'aptitude de la résine à imprimer des surplombs et des géométries complexes intriquées. L'objet résultant présenté sur la Figure 23 ne possède pratiquement aucun défaut (pas d'overcure, pas de parties non formées) et une qualité de surface élevée (lisse, sans apérités).

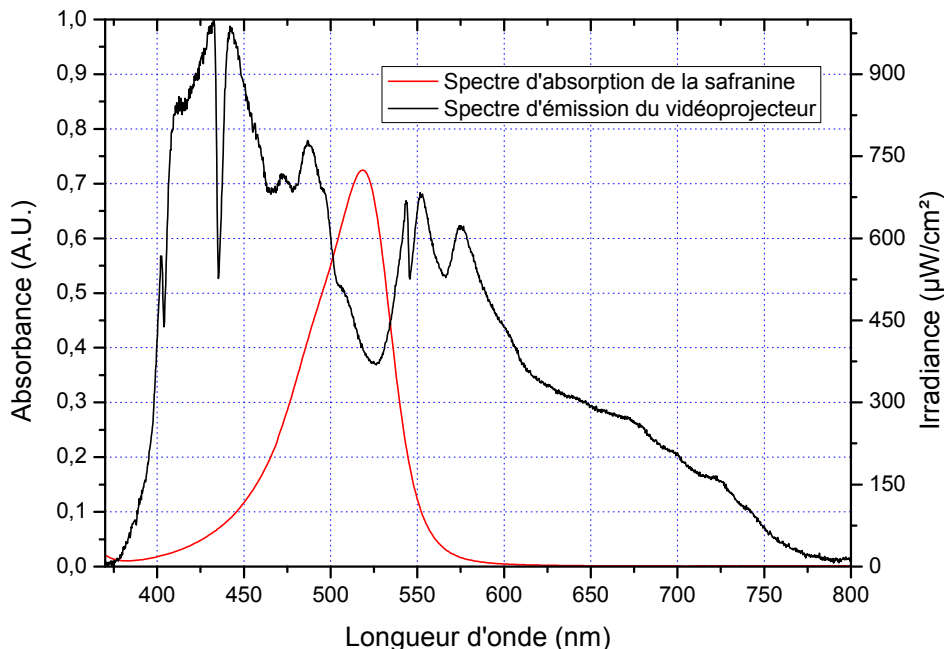


Figure 22 : Spectre d'émission du vidéoprojecteur de l'imprimante 3D DLP B9Creator V1.2 superposé avec le spectre d'absorption de la safranine



Figure 23 : Modèle complexe de Tour Eiffel imprimé avec le système étudié à l'aide d'une imprimante 3D DLP B9Creator

Ensuite, une pièce de référence a été imprimée pour quantifier la résolution réelle du processus d'impression dans les trois directions X, Y et Z. Pour ce faire, l'objet comporte les caractéristiques suivantes :

- 4 rangées de 10 bâtonnets de largeur décroissante dans les directions X et Y (500-450-400-350-300-250-200-150-100-50 μ m)
- 8 types d'escaliers dans la direction Z à épaisseur décroissante (1000-500-250-200-150-100-75-50 μ m)

Les rangées présentent également différents angles de bâtonnets (de 90° à 10°) pour évaluer l'inclinaison minimale imprimable. Par la suite, une simple observation de la pièce en [Figure 24](#) suffit pour déterminer les plus petits objets formés dans les directions X, Y et Z.

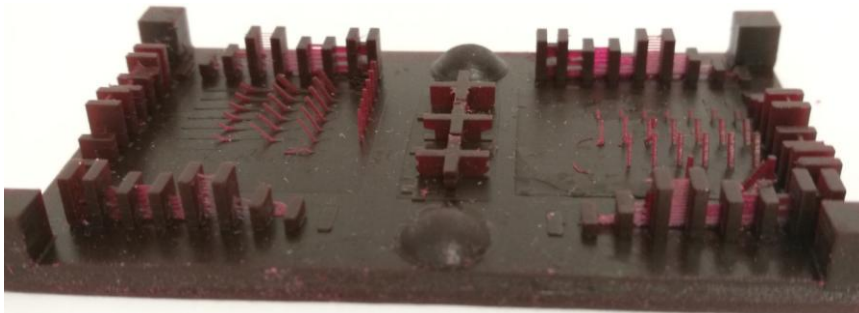


Figure 24 : Test de résolution imprimé avec le PIS SFH⁺/TPB/TA sur une imprimante 3D DLP de B9Creator

Les résultats, rassemblés dans le **Tableau 7** ci-dessous, sont excellents et montrent une très bonne compatibilité et résolution de cette résine pour une utilisation dans la fabrication additive DLP.

Tableau 7 : Taille minimale d'objets imprimables et inclinaison minimale d'impression atteints durant l'impression 3D d'une pièce de référence avec le système étudié

Orientation	Min. objet (μm)	Min. inclinaison ($^{\circ}$)
X	250	30
Y	250	30
Z	100	-

Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté un nouveau système photoamorceur à trois composants à base de safranine O (SFH⁺), d'un sel de tétraphénylborate (TPB) comme coamorceur et d'une triazine (TA) comme additif d'oxydoréduction. Les expériences de photolyse laser éclair ont démontré le comportement photocyclique de ce système ainsi que sa capacité à former des radicaux amorceurs.

Les expériences de photopolymérisation RT-FTIR avec un monomère diacrylate ont montré une réactivité étonnamment bonne du système à trois composants ($Rp_{\max} = 7.2\%.s^{-1}$, $Conv_{\max} = 57.3\%$) alors même que les systèmes à deux composants correspondants présentaient une réactivité très faible voire nulle. Des analyses à différentes intensités lumineuses ont permis de caractériser la réponse non linéaire de la résine par rapport à l'irradiance et de proposer un modèle empirique prédictif prenant en compte tous les paramètres de la photopolymérisation (Rp_{\max} , $Conv_{\max}$, t_{inhib}). L'hypothèse du double rôle de SFH⁺ en tant que photoamorceur (PA) et photoabsorbeur (PAbs) est également vérifiée en analysant des formulations à différentes concentrations [SFH⁺].

Par la suite, les résines ont été soumises à des expériences de polymérisation en profondeur à différentes irradiances et leurs paramètres d'impression 3D issus de l'équation de Jacobs ont été déterminés. L'énergie critique (E_c) et la profondeur de pénétration (D_p) se sont révélées presque constantes quel que soit l'irradiance. En revanche, E_c et D_p diminuent lorsque [SFH⁺] est augmenté, confirmant le double rôle de PA et PAbs de SFH⁺.

D'autre part, le modèle empirique a été utilisé afin de calculer le temps correspondant à E_c , c'est-à-dire le temps critique (t_c), et la conversion à E_c ($Conv_{\text{crit}}$) pour chaque intensité. Il a été constaté que $Conv_{\text{crit}}$ fluctuait autour d'une valeur ($6,3 \pm 1,5\%$) montrant son indépendance envers l'irradiance. Le modèle prouve également que le temps critique est supérieur au temps d'inhibition, car l'intervalle de conversion entre la fin de l'inhibition et le début de la gélification n'est pas négligeable, surtout à faible intensité lumineuse.

Enfin, une formulation de safranine à 0,4% m avec $E_c = 37 \pm 3 \text{ mJ/cm}^2$ et $D_p = 57 \pm 2 \mu\text{m}$ a été sélectionnée pour les expériences d'impression 3D où des pièces nécessitant un grand contrôle de la résolution ont été créées avec succès à l'aide d'une imprimante 3D DLP.

Références bibliographiques

- [1] A. Vitale et J. T. Cabral, *Materials* **2016**, *9*, 760
- [2] J.-W. Choi, R. B. Wicker, S.-H. Cho, C.-S. Ha et S.-H. Lee, *Rapid Prototyping J.* **2009**, *15*, 59-70
- [3] L. Overmeyer, A. Neumeister et R. Kling, *CIRP Ann. Manuf. Technol.* **2011**, *60*, 267–270
- [4] V. Tomeckova et J. W. Halloran, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, *30*, 3273-3282
- [5] V. Tomeckova, S. J. Norton, B. J. Love et J. W. Halloran, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, *33*, 699-707
- [6] B. Steyrer, B. Buseti, G. Harakály, R. Liska et J. Stampfl, *Addit. Manuf.* **2018**, *21*, 209–214
- [7] V. Tomeckova et J. W. Halloran, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, *33*, 25-35
- [8] J. Bennett, *Addit. Manuf.* **2017**, *18*, 203–212
- [9] J. Christmann, C. Ley, X. Allonas, A. Ibrahim et C. Croutxé-Barghorn, *Polymer* **2019**, *160*, 254–264
- [10] A. S. Limaye et D. W. Rosen, *Rapid Prototyping J.* **2007**, *13*, 76-84
- [11] A. C. Uzcategui, A. Muralidharan, V. L. Ferguson, S. J. Bryant et R. R. McLeod, *Adv. Eng. Mater.* **2018**, *20*, 1800876
- [12] C. Hofstetter, S. Orman, S. Baudis et J. Stampfl, *Addit. Manuf.* **2018**, *24*, 166–172
- [13] E. Johansson, O. Lidström, J. Johansson et O. Lyckfeldt, *Materials* **2017**, *10*, 138
- [14] K.-J. Cui, C.-Z. Zhu, H. Zhang, Q. Xuan, W.-Z. Zou, Z.-Y. Zhang, X.-C. Lin, N. Zhao et J. Xu, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 12035-12038
- [15] B. E. Kelly, I. Bhattacharya, H. Heidari, M. Shusteff, C. M. Spadaccini et H. K. Taylor, *Science* **2019**, *363*, 1075.
- [16] Z. D. Pritchard, M. P. Beer, R. J. Whelan, T. F. Scott et M. A. Burns, *Advanced Materials Technologies* **2019**, *4*, 1900700.
- [17] M. Invernizzi, R. Suriano, A. Muscatello, S. Turri et M. Levi, *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137*, 48333.
- [18] A. Ibrahim, B. El Fouhaili, A. C. Yong et C. Ley, *Can. J. Chem.* **2015** *93*, 1-9
- [19] C. Ley, C. Carré, A. Ibrahim et X. Allonas, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2017**, *30*, 393-398
- [20] A. Ibrahim, L. Di Stefano, O. Tarzi, H. Tar, C. Ley et X. Allonas, *Photochem. Photobiol.* **2013**, *89*, 1283–1290
- [21] A. Ibrahim, C. Ley, X. Allonas, C. Carré et I. Pillin, *J. Disp. Technol.* **2014**, *10*, 456-463
- [22] A. Ibrahim, X. Allonas, C. Ley, K. Kawamura, H. Berneth, F.-K. Bruder, T. Fäcke, R. Hagen, D. Hönel, G. Walze et M. S. Weiser, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15102 – 15107
- [23] M. L. Gómez, H. A. Montejano, M. del Valle Bohorquez et C. M. Previtali, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4916-4920
- [24] M. L. Gómez, C. M. Previtali et H. A. Montejano, *Polymer* **2007**, *48*, 2355-2361
- [25] W. G. Santos, C. C. Schmitt et M. G. Neumann, *J. Photochem. Photobiol., A* **2013**, *252*, 124–130
- [26] M. L. Gómez, V. Avila, H. A. Montejano et C. M. Previtali, *Polymer* **2003**, *44*, 2875-2881
- [27] C. Grotzinger, D. Burget, P. Jacques, J.-P. Fouassier et *Polymer* **2003**, *44*, 3671-3677
- [28] B. Metral, A. Bischoff, C. Ley, A. Ibrahim et X. Allonas, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 1109-1118.
- [29] C. Ley, A. Ibrahim et X. Allonas, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15*, 1054-1060
- [30] O. Tarzi, X. Allonas, C. Ley et J.-P. Fouassier, *J. Polym. Sci. Pol. Chem* **2010**, *48*, 2594–2603
- [31] A. M. Sarker, A. Y. Polykarpov, A. M. De Raaff, T. L. Marino et D. C. Neckers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 2817-2824
- [32] R. Popielarz, A. M. Sarker et D. C. Neckers, *Macromolecules* **1998**, *31*, 951-654

- [33] S. T. Murphy, C. Zou, J. B. Miers, R. M. Ballew, D. D. Dlott, G. B. Schuster et *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13152-13157
- [34] Y. Toba, M. Sakamoto et T. Uesugi, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1999**, *12*, 115-120
- [35] Y. Toba, Y. Usui, M. M. Alam et O. Ito, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6022-6029
- [36] A. T. Cullen et A. D. Price, *Synth. Met.* **2018**, *235*, 34-41
- [37] C. Ley, J. Christmann, A. Ibrahim, L. H. Di Stefano et X. Allonas, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 936-947
- [38] E. Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 605-665
- [39] A. Ibrahim, V. Maurin, C. Ley et X. Allonas, *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 1475-1484
- [40] G. Odian in *Principles of Polymerization, Fourth Edition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey **2004**, pp. 221-224
- [41] B. O'Shaughnessy et J. Yu, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5067-5078
- [42] F. C. Calheiros, M. Daronch, F. A. Rueggeberg et R. R. Braga, *Dent. Mater.* **2014**, *30*, 613-618
- [43] C. Decker, D. Decker et F. Morel in *Photopolymerization* (Eds.: A. B. Scranton, C. N. Bowman, R. W. Peiffer), American Chemical Society, **1997**, pp. 63-80
- [44] M. F. Broglia, M. L. Gómez, S. G. Bertolotti et H. A. Montejano, *J. Photochem. Photobiol., A* **2005**, *173*, 115-120
- [45] P. Lehtinen, M. Kaivola et J. Partanen, *Addit. Manuf.* **2018**, *22*, 286-289
- [46] C. Gorsche, R. Harikrishna, S. Baudis, P. Knaack, B. Husar, J. Laeuger, H. Hoffmann et R. Liska, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 4958-4968
- [47] V. Schamboeck, I. Kryven et P. D. Iedema, *Macromol. Theory Simul.* **2017**, *26*, 1700047
- [48] K. S. Anseth, L. M. Kline, T. A. Walker, K. J. Anderson et C. N. Bowman, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2491-2499
- [49] K. S. Anseth, C. M. Wang et C. N. Bowman, *Macromolecules* **1994**, *27*, 650-655

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Une analyse comparative de la littérature a été conduite afin d'identifier tous les systèmes photoamorceurs (PIS) utilisés pour la fabrication additive par photopolymérisation. En plus de leur simple utilisation, une attention toute particulière a été portée à la caractérisation de leur polymérisation et à leurs paramètres d'impression 3D. De plus, les modèles développés dans le but de relier le comportement photochimique au procédé d'impression 3D sont listés et classés pour déterminer les forces et faiblesses de chacun ainsi que leurs points d'amélioration.

Cette analyse a permis de mettre en évidence un manque incontestable d'études photochimiques et d'expériences cinétiques de photopolymérisation sur les PIS employés en fabrication additive. En effet, bien que les composés de type I aient été raisonnablement caractérisés sur les deux aspects — photocinétique et impression 3D — il existe peu d'études confrontant et liant les deux perspectives. On constate également que les PIS à plusieurs composants sont largement laissés pour compte, et particulièrement les systèmes à trois composants dont la réactivité est pourtant bien connue en photochimie. Par ailleurs, des écarts à la loi de Jacobs ont été observés, révélant sans doute des mécanismes chimiques latents pouvant intervenir lors de l'étape de fabrication additive DLP.

Ce travail s'est donc dirigé vers l'étude d'un nouveau système photoamorceur à trois composants et la création d'un modèle pouvant allier processus photochimique et comportement lors de la fabrication. Pour cela, il a été nécessaire au préalable de mettre en place une méthode de mesure fiable et reproductible pour les paramètres d'impression 3D, à savoir l'énergie critique E_c et la profondeur de pénétration de la lumière D_p . On remarque effectivement une absence de procédé standardisé et universel dans la littérature, et aucun article ne compare méticuleusement les résultats obtenus avec plusieurs techniques différentes.

Une résine dont la formule est disponible librement et spécialement conçue pour l'impression 3D a été sélectionnée. Elle possède trois monomères différents, de la TPO comme photoamorceur (PA) et un composé photoabsorbant (PABs), le BBOT. Après avoir testé plusieurs techniques de la littérature consistant à former des films directement dans l'imprimante, nous avons mis au jour une absence de contrôle suffisant de la dose lumineuse reçue par les échantillons, causant des imprécisions dans les résultats. Il a donc fallu mettre en place un montage dédié pour les mesures de E_c et D_p , possédant une LED et un diaphragme pour maîtriser le plus précisément possible l'irradiance et le temps d'exposition, respectivement. Cette technique permet également d'effectuer les mesures à plusieurs irradiances successives pour comparer les résultats.

Une fois la méthode au point, elle a été mise à profit en étudiant l'incidence de l'irradiance et des concentrations en PA et PABs sur les paramètres E_c et D_p . Pour y parvenir, une concentration supérieure et une inférieure à celles de la formulation initiale sont étudiées pour les deux composés. Les résultats révèlent une diminution presque systématique de E_c et D_p en fonction de l'irradiance, quelle que soit la concentration, attribuée au photoblanchiment de la TPO. Ce dernier pourrait aussi être responsable du comportement logarithmique de certaines courbes. Malgré cela, il est possible de déduire une tendance globale : E_c et D_p diminuent quand la concentration en TPO augmente, signifiant une meilleure réactivité et une pénétration moins profonde de la lumière dans la formulation. D_p décroît également plus rapidement quand la quantité de PABs augmente, mais cela n'a en revanche aucun impact sur la réactivité de la résine.

Par la suite, un nouveau système photoamorceur à trois composants a pu être développé. Il est basé sur le colorant Safranine O (SFH^+) comme PA, un sel de tétraphénylborate (TPB) comme co-amorceur donneur d'électrons et une Triazine (TA) comme additif accepteur d'électrons.

Conclusion générale

Par des expériences de photolyse laser éclair (LFP), nous avons démontré le comportement photocyclique de ce système ainsi que sa capacité à former des radicaux amorceurs. La SFH^+ à l'état excité est en effet d'abord réduite par le TPB pour former un radical SFH^\bullet , qui réagit ensuite avec la TA pour régénérer le colorant à son état fondamental. Ce dernier peut alors absorber de nouveau la lumière pour commencer un nouveau cycle.

L'étape suivante a été la caractérisation de la photopolymérisation d'une résine diacrylate (SR349) par RT-FTIR avec notre système. Le PIS à trois composants a montré une réactivité étonnamment bonne par rapport aux systèmes à deux composants correspondants, qui eux présentaient une réactivité très faible voire nulle. En répétant cette expérience à différentes intensités lumineuses, il a été possible de mettre en exergue la réponse non linéaire de la résine par rapport à l'irradiance et de proposer un modèle empirique prédictif prenant en compte tous les paramètres de la photopolymérisation ($R_{p_{max}}$, $Conv_{max}$, t_{inhib}).

La résine a ensuite été soumise à des expériences visant à mesurer la profondeur de polymérisation grâce au montage établi précédemment, pour en retirer les paramètres E_c et D_p . En plus de l'irradiance, la concentration en SFH^+ est variable pour en déterminer l'incidence sur la réactivité et la pénétration de la lumière. Les deux paramètres se sont révélés dans ce cas presque constants quel que soit l'irradiance, contrairement à la formulation avec la TPO. Ce phénomène pourrait donc bien être lié au photoblanchiment puisque la safranine est connu pour y être très peu sujette. En revanche, E_c et D_p diminuent tous les deux lorsque $[SFH^+]$ est augmentée, montrant que le colorant agit à la fois comme PA et comme PABs.

Après cela, le modèle empirique discuté auparavant a été utilisé afin de calculer le temps correspondant à E_c , c'est-à-dire le temps critique (t_c). Il est également possible d'obtenir la conversion correspondant à E_c ($Conv_{crit}$) pour chaque intensité. Ainsi, il a été constaté que $Conv_{crit}$ fluctuait autour d'une seule valeur, montrant son indépendance envers l'irradiance. Le modèle a également prouvé que le temps critique est systématiquement supérieur au temps d'inhibition issu des expériences de photopolymérisation. Cela signifie que l'intervalle de conversion entre la fin de l'inhibition par l'oxygène et le début de la gélification n'est pas négligeable, surtout à faible intensité lumineuse.

Enfin, la fabrication additive à proprement parler a été réalisée avec une concentration de safranine à 0,4% m dont les E_c et D_p ont été déterminés dans les expériences de profondeur de polymérisation. Une Tour Eiffel et une pièce permettant de déterminer la résolution effective de l'impression ont été fabriquées avec succès dans une imprimante DLP B9Creator, montrant la compatibilité de notre PIS pour cette technologie.

À l'avenir, notre étude des paramètres E_c et D_p pourrait être complétée en tenant compte d'une variation de la concentration en co-amorceur et en accepteur d'électrons, qui auront nécessairement une incidence sur la réactivité. Il serait également possible d'utiliser un monomère ou assemblage de monomères plus complexes et d'ajouter des charges comme la silice ou l'oxyde de titane dans la formulation, pour en voir l'impact sur la polymérisation et la diffusion de la lumière. L'étude de systèmes beaucoup plus réactifs ou au contraire très peu réactifs pourrait aussi apporter de nouveaux éléments de réflexion sur un éventuel lien entre R_p et E_c . Le modèle pourrait quant à lui être amélioré en y intégrant un paramètre de photoblanchiment pour certains PA y étant sensibles comme la TPO. Prendre en compte une augmentation non linéaire de la profondeur de pénétration de la lumière permettrait d'autre part d'apporter une correction à la loi de Jacobs pour les hautes intensités lumineuses.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Matériaux

L'oxyde de diphenyl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine (TPO) et la résine Genomer 1122 ont été achetés chez Rahn. Le 2,5-Bis(5-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophène (BBOT, pureté = 99%), le Sudan IV (pureté $\geq 80\%$), la safranine O (SFH⁺, pureté $\geq 85\%$) et le carbonate de propylène (PC, pureté $>99.7\%$) ont été commandés chez Sigma-Aldrich. Le tétraphénylborate de tétrabutylammonium (TPB, pureté $>98\%$) a été acquis de chez TCI Chemicals. La 2-(4-méthoxyphényl)-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine (TA, pureté $>99\%$) est un don de Produits Chimiques Auxiliaires de Synthèse (Longjumeau, France). Le diacrylate de bisphénol A éthoxylé (SR349) et le pentaérythritol tétraacrylate alkoxyé (SR494LM) ont été obtenu de Sartomer. L'acétonitrile HPLC ultra gradient (pureté $\geq 99.95\%$) a été commandé chez Roth. Tous les composés ont été utilisés tel quel.

Spectres d'absorption

Les spectres ont été mesurés dans une cellule en quartz de 1cm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Cary4000 de la société Agilent (ex Varian), en mode simple faisceau. La mesure est effectuée dans l'acétonitrile avec une vitesse de mesure de 2nm/s et un pas de mesure de 1nm.

Mesures de viscosité

Les courbes de viscosité en fonction du gradient de cisaillement et de la température sont obtenues grâce à un Rhéomètre (MCR302, Anton Parr) en mode plan/plan sur des échantillons de 1mm d'épaisseur.

Photolyse laser éclair (LFP)

Les analyses de photolyse laser éclair ont été effectuées par excitation de SFH⁺ avec un laser pulsé nanoseconde Nd/YAG (Surelite SLI-10, Continuum) à 532nm avec une puissance de $\approx 80\text{mW}$ et une fréquence de 10Hz. Le système d'analyse d'absorption transitoire (LP900, Edinburgh Instruments) utilisait une lampe à arc au xénon pulsé de 450 W (Xe900), un monochromateur Czerny-Turner (TM300) et un photomultiplicateur rapide (R928, Hamamatsu). La réponse de l'instrument est surveillée par un oscilloscope numérique (TDS 3012B, Tektronix).

Le colorant a été dissous dans une cellule en quartz de 1cm avec de l'acétonitrile pour obtenir une absorbance d'environ 0.3, réduisant l'effet de filtre interne et les problèmes d'auto-désactivation possibles. Toutes les solutions ont été saturées à l'argon par barbotage 20min avant chaque expérience. L'espèce transitoire ³SFH⁺ a été observée à 830nm, sa forme semi-réduite SFH^{*} à 430 nm et le photoblanchiment de l'état fondamental du colorant à 510nm. Afin d'éviter le chevauchement des harmoniques, un filtre passe-haut de 520nm a été placé entre la lampe au Xénon et l'échantillon pour observer ³SFH⁺. Chaque mesure de durée de vie a été moyennée sur 4 analyses.

Infrarouge à transformée de Fourier (RT-FTIR)

Les expériences FTIR en temps réel ont été réalisées avec un spectromètre Vertex 70 (Bruker Optics) équipé de sources lumineuses MIR et NIR et d'un détecteur MCT fonctionnant en mode balayage rapide. Cette configuration permet d'effectuer environ 8 balayages/s (soit un spectre toutes les 0,116s) avec une résolution spectrale de 4cm^{-1} .

Pour empêcher la diffusion de l'oxygène dans le milieu, les échantillons ont été préparé sous forme laminée : les formulations ont été prises en sandwich entre deux films de polypropylène, eux-mêmes placés entre deux fenêtres en cristal BaF₂ (ou CaF₂). L'épaisseur de l'échantillon a été contrôlée à l'aide d'un espaceur en téflon de 25µm (ou 15µm) conduisant à une absorbance environ égale à 1 au pic d'intérêt. Les spectres ont été enregistrés entre 600 et 3900 cm⁻¹, les signaux d'étirement de la liaison C=C à 1637cm⁻¹ ont été observés et analysés avec le logiciel OPUS. Le taux de conversion est directement lié à la diminution de l'absorbance IR de la bande concernée et peut être calculé comme suit :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

A₀ et A_t sont les valeurs de l'aire sous la bande d'absorption IR C=C centrée à 1637cm⁻¹ avant exposition et au temps d'irradiation t respectivement. La vitesse de polymérisation maximale, R_{p_max} (%.s⁻¹), est donnée par la pente de la courbe Conversion=f(t) à son point d'inflexion. R_{p_max} peut donc être déterminée graphiquement ou mathématiquement par :

$$R_{p_{\max}} = \frac{d(\text{Conversion})}{d(t_{\text{inflexion}})}$$

Chaque expérience a été réalisée trois fois pour assurer une bonne répétabilité. La source lumineuse était soit une LED centrée à 395nm (UFIBER-395, U-Wave) soit une diode laser centrée à 532nm (MGL532, Roithner LaserTechnik).

Les mesures de conversion sur les objets formés après impression 3D sont effectuées sur le même appareil via un module de réflectance totale atténuée (ATR) avec un cristal de Germanium permettant à la fois de mesurer le monomère liquide et des pièces solides.

Polymérisation en profondeur (méthode optimisée)

Chaque formulation est déposée sur une plaque de verre modifiée pour contenir jusqu'à 1cm de hauteur de résine afin de reproduire les conditions de l'impression 3D. Ensuite, chaque plaque est irradiée à différents endroits avec une LED 405nm (M405L3-C1, Thorlabs) ou 530nm (M530L3-C1, Thorlabs) reliée à un contrôleur de LED (LEDD1B, Thorlabs) pour former des carrés de 1x1cm. La configuration est telle que la lumière incidente de la LED passe à travers un diaphragme contrôlé par un obturateur électronique (76995, Newport Electronic) permettant un ajustement fin du temps d'irradiation (via un programme informatique fait maison). La lumière est réfléchiée par un miroir sous la plaque, ainsi la résine est illuminée sur le fond du verre, imitant le processus d'impression 3D.

Pour une irradiance donnée, chaque carré a un temps d'exposition différent, produisant des épaisseurs différentes. Le processus est répété à différentes intensités lumineuses en plaçant des filtres (de CVI Melles Griot) de la densité optique souhaitée entre le diaphragme et le miroir. Une vue d'ensemble de l'installation est présentée dans la [Figure 1](#) ci-après.

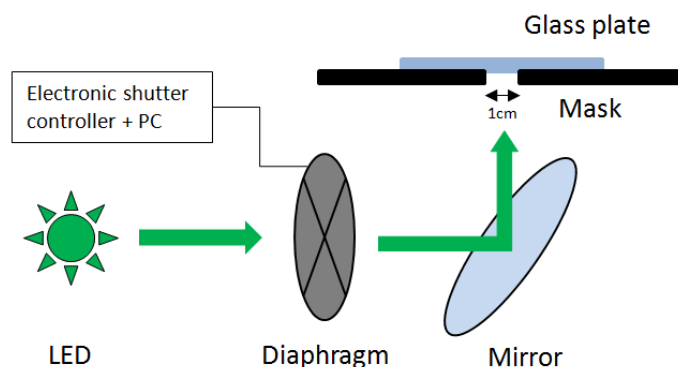


Figure 1 : Montage expérimental utilisé pour l'étude des paramètres E_c et D_p issus de la loi de Jacobs

Après exposition, l'excès de monomère est soigneusement éliminé avec de l'éthanol. Les épaisseurs des films sont ensuite mesurées avec un profilomètre sans contact (Altisurf 500, Altimet). Les mesures sont réalisées avec une sonde chromatique focale de 2mm, une vitesse comprise entre 2500 et 5500 $\mu\text{m/s}$ et une résolution de 10 μm en axe X contre 150-200 μm en axe Y. Les zones d'intérêt du verre et du film sont sélectionnées manuellement dans le logiciel de traitement (MountainsMap, Digital Surf), ce qui donne une valeur d'épaisseur par différence de hauteur, beaucoup plus précise que la mesure classique au micromètre (voir Chapitre III).

Fabrication additive

Une imprimante 3D DLP B9Creator V1.2 de B9Creations a été utilisée (Figure 2) pour créer les objets en 3D. La source de lumière du vidéoprojecteur (D912HD modifié, Vivitek) est une lampe à arc au Xénon polychromatique dont le spectre caractéristique est superposé aux photoamorceurs dans les chapitres correspondants. Un spectre visible complet permet une meilleure polyvalence dans le choix des PI que d'autres sources lumineuses monochromatiques (laser, LED).

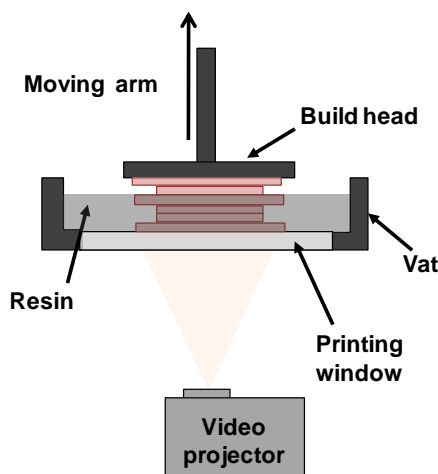


Figure 2 : Diagramme de l'appareillage d'impression 3D DLP de B9Creations

Les autres caractéristiques de notre imprimante 3D dans ses paramètres actuels sont une résolution XY de 50 μm et une zone de construction de 96x54mm. L'épaisseur des couches a été réglée à 50 μm pour les Tour Eiffel et 20 μm pour les pièces de résolution. Les temps d'exposition pour chaque couche ont été fixés à $\approx 4\text{s}$ pour les pièces de résolution et $\approx 5\text{s}$ pour les Tour Eiffel dans le cas de la safranine, contre $\approx 1-2\text{s}$ pour les formules avec la TPO.

Mode opératoire détaillé de l'imprimante B9Creator

Pour commencer les manipulations, démarrer l'ordinateur et brancher les deux prises secteur à l'arrière de l'imprimante. Une fois accédé à la session « user » (le mot de passe est inscrit sur la tour du PC), ouvrir le logiciel « B9Creations ».

Avant tout chose, des calibrations peuvent être nécessaires selon si un changement de bac de résine ou de position du vidéoprojecteur ont eu lieu.

Calibration du vidéoprojecteur

Premièrement, il faut calibrer le vidéoprojecteur lui-même afin que l'image qu'il projette apparaisse la plus nette possible sur la zone d'impression (et sans déformation). Cette calibration doit être effectuée en cas de changement de bac et/ou de position du vidéoprojecteur. Pour cela, il faut aller dans le menu « Settings » puis « Printer Calibration » et enfin « Calibrate projector ». Une checklist s'ouvre alors (**Figure 3**, gauche) et il suffit de suivre les étapes dictées par le logiciel, en commençant par ne laisser que le bac dans l'imprimante, sans la racle ni la table de construction (**Figure 3**, droite).

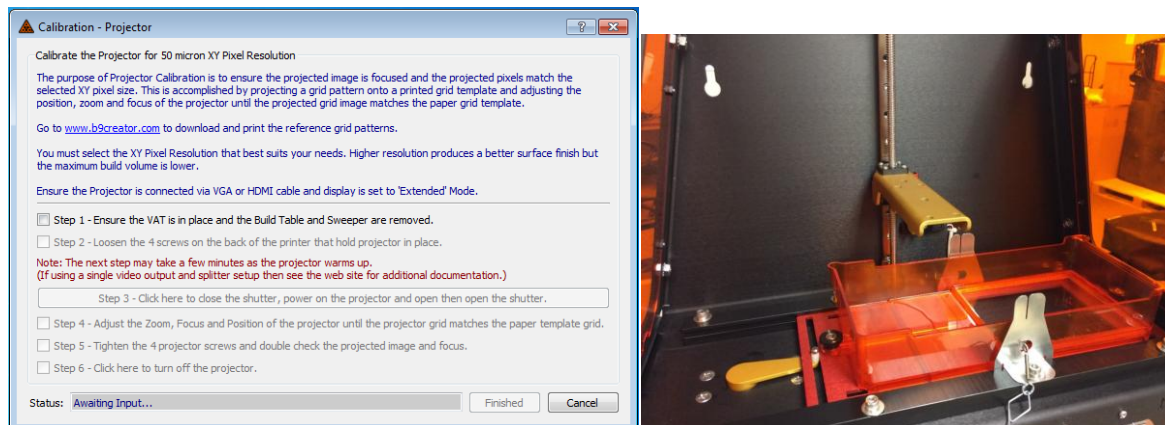


Figure 3 : Checklist de la calibration du projecteur (gauche) et disposition de l'imprimante 3D pour effectuer cette opération (droite)

Valider ensuite la seconde étape en desserrant les quatre vis sur le plateau rouge, celles maintenant le vidéoprojecteur en place (n°1 sur la **Figure 4**, gauche). La molette de zoom (n°2 sur la **Figure 4**, gauche) doit aussi être placée sur la position correspondant à la résolution XY actuelle (excepté à 50µm où la molette doit être placée à 70µm, soit totalement à droite). En cliquant sur l'étape 3, le vidéoprojecteur va s'allumer et le bac va se déplacer pour permettre l'affichage d'une grille colorée dans la zone d'impression (**Figure 4**, droite).

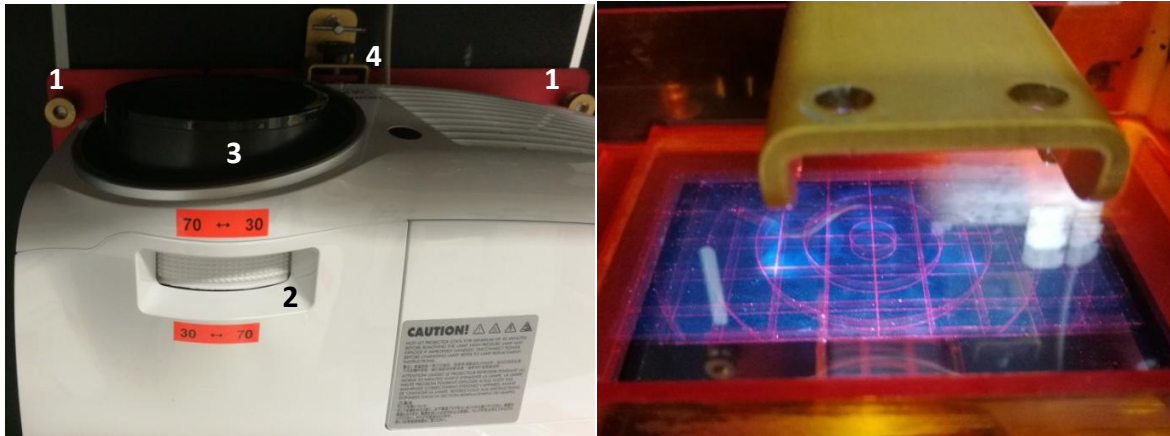


Figure 4 : Éléments du vidéoprojecteur à modifier : 1) vis de maintien, 2) molette de réglage du zoom, 3) anneau rotatif de focus, 4) vis de position (gauche) et affichage de la grille de calibration (droite)

Le but est alors de régler le focus (à l'aide de l'anneau rotatif, n°3 sur la **Figure 4**, gauche) et la position (grâce à la vis moletée, n°4 sur la **Figure 4**, gauche) du projecteur afin de superposer l'image projetée à un patron le plus précisément possible. Il faut pour cela se munir du patron de calibration orange correspondant à la résolution XY de travail (**Figure 5**, gauche) et le placer sur la zone d'impression. La netteté peut être réglée très finement en regardant l'épaisseur du trait dans les parties grises du patron, il doit être le plus fin possible. Un exemple de bonne calibration est montré sur la **Figure 5** (droite). Après ça, il ne faut pas oublier de resserrer les vis moletées qui maintiennent le vidéoprojecteur et vérifier de nouveau si la calibration n'a pas légèrement bougé. Enfin, cliquer sur l'étape 6 pour éteindre le vidéoprojecteur et sur « Finished » pour terminer la calibration.

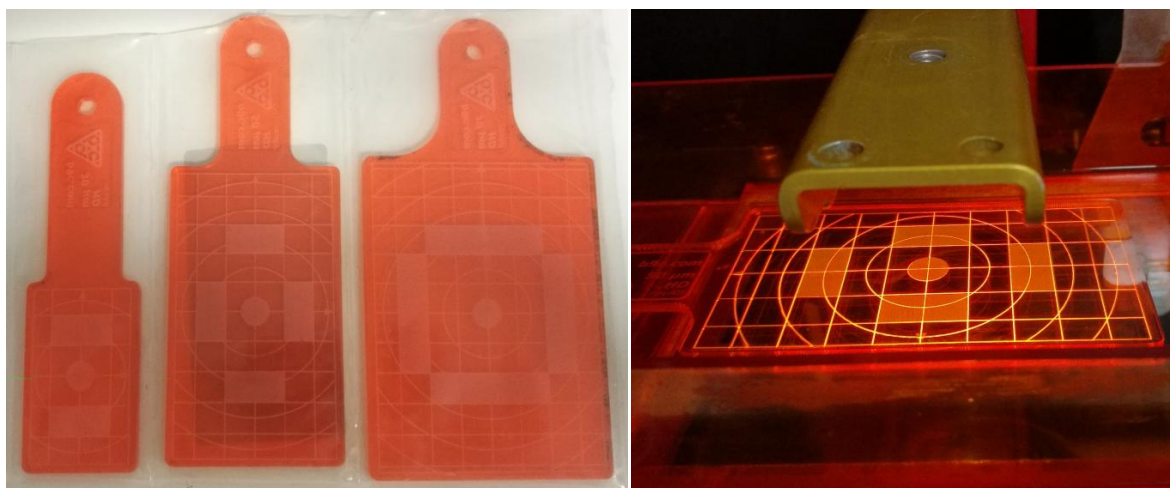


Figure 5 : Patrons de calibration (gauche) et exemple de bonne superposition entre la grille et le patron à une résolution XY de 50 μ m (droite)

Calibration de la table de construction

Deuxièmement, il peut être nécessaire de calibrer la table de construction par rapport à la hauteur du silicone dans le fond du bac. Cette calibration doit être effectuée en cas de changement de bac ou de silicone uniquement. Toujours dans le menu « Settings » puis « Printer Calibration » il faut cette fois cliquer sur « Calibrate build table » puis suivre les instructions (**Figure 6**, gauche).

Il faut d'abord s'assurer que le bac est installé, la tête de construction et la racle enlevés (**Figure 6**, droite).

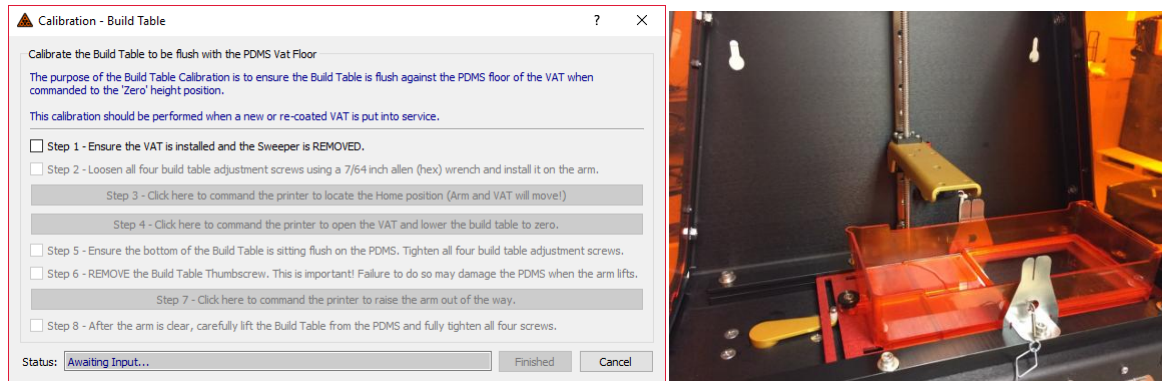


Figure 6 : Checklist du logiciel pour la calibration de la table de construction (gauche) et disposition de l'imprimante 3D pour effectuer cette opération (droite)

Les vis hexagonales de la table de construction doivent alors être desserrées (**Figure 7**, gauche) avant d'installer cette dernière sur le bras vertical (**Figure 7**, droite).



Figure 7 : Desserrage des vis hexagonales (gauche) et installation de la table de construction (droite)

En cliquant sur les étapes 3 puis 4, le bras descend alors jusqu'à entrer en contact avec le silicone. Attention, il faut bien appuyer sur la table durant le vissage pour éviter un écart de hauteur trop important (**Figure 8**, gauche), ce qui pourrait entraîner une mauvaise qualité d'impression. Il ne reste plus qu'à resserrer une à une les vis avec une clé Allen pour faire épouser la forme du fond à la table de construction (**Figure 8**, droite).

Il ne faut pas les serrer entièrement, mais juste assez pour que la plaque de construction ne bouge pas dans le support noir. En commençant dans un coin, visser doucement jusqu'à rencontrer une résistance, puis répéter l'opération avec la vis opposée suivante et ainsi de suite jusqu'à ce que les quatre soient ajustées, l'étape 5 est alors terminée. Vérifier encore une fois que la table de construction est au même niveau que le silicone, et répéter les étapes précédentes si nécessaire.

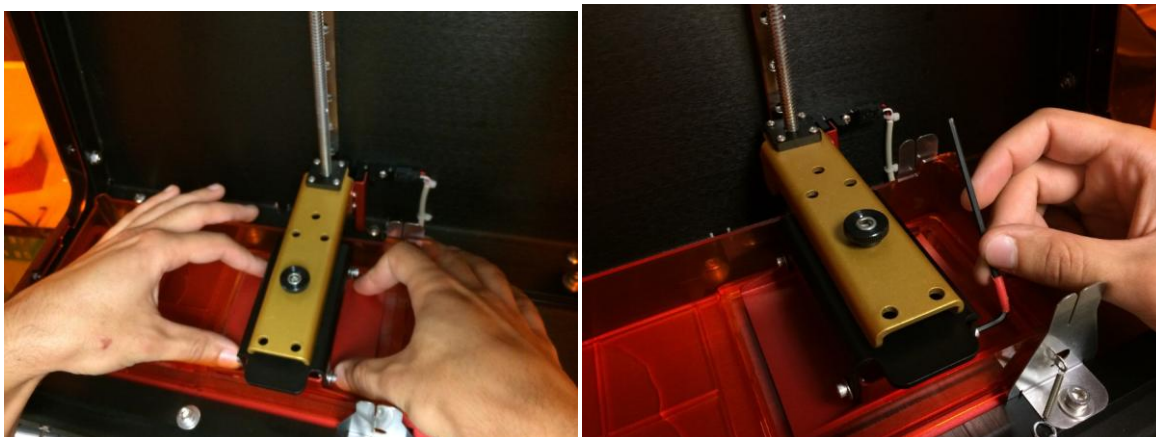


Figure 8 : Table de construction plaquée au niveau du silicone (gauche) et serrage modéré des vis (droite)

L'étape suivante consiste à enlever la vis moletée de la table de construction pour la détacher du bras et la placer dans le trou prévu à cet effet à l'arrière du bras (Figure 9, gauche). Cette étape est importante pour éviter que le silicone ne soit emporté avec la table et détaché du fond du bac lors de la montée du bras, ou endommagé d'une quelconque autre manière. Il est alors possible de cliquer sur l'étape 7 pour que le bras monte afin de permettre l'accès à la table de construction, dont il va se séparer. Enfin, une fois le bras immobilisé, enlever avec précaution la table de construction du silicone en exerçant une légère pression sur les vis pour empêcher la table rouge de bouger dans le support noir (Figure 9, droite). Les vis peuvent maintenant être totalement serrées, la table de construction replacée sur le support à l'aide la vis moletée, l'étape 7 validée et la checklist fermée à l'aide du bouton « Finished ».



Figure 9 : Retrait de la vis reliant la table de construction au bras (gauche) puis détachement de la table de construction du silicone (droite)

Ces deux premières calibrations peuvent être réalisées indépendamment et sans ordre précis.

Calibration de la répartition lumineuse

Troisièmement, la répartition de la lumière dans la zone d'impression doit être homogénéisée car la lampe du projecteur n'a jamais exactement la même intensité dans toutes les directions. Cette calibration doit être effectuée en cas de changement de position du vidéoprojecteur et éventuellement en cas de changement de formulation ou de bac. Elle doit prendre place impérativement après les deux précédentes, il s'agit d'une calibration plus indirecte qui nécessite un feedback de l'utilisateur.

La première étape consiste donc à imprimer une pièce fournie par B9 en cliquant sur l’onglet « Print » dans le menu du logiciel puis aller dans « Documents », « B9Creator », « Calibrations » puis enfin « v1_2 » pour sélectionner le fichier « Calibration_Print_v1_2...xy_50z » correspondant à la résolution XY actuelle (Figure 10, gauche). Si l’onglet « Print » est remplacé par un onglet « Preview », cela peut signifier qu’il y a un problème de connexion avec l’imprimante, il faut alors de nouveau vérifier les câbles. La fenêtre de « Print Setup » apparaît alors (Figure 10, droite) avec les paramètres actuels d’impression. Pour le moment, il ne faut pas s’occuper de ce qui est écrit ni des différents onglets, seulement sélectionner la résine commerciale utilisée dans le menu déroulant en face de « Material ».

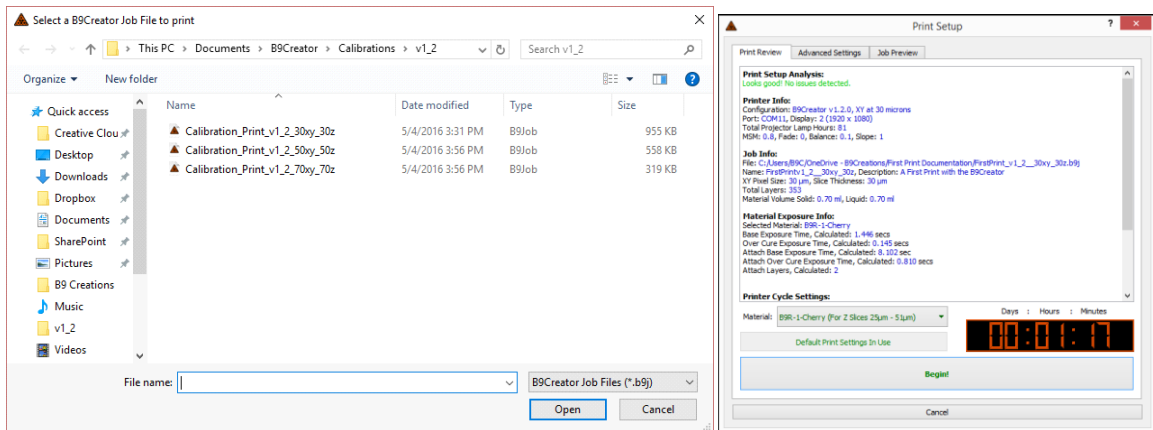


Figure 10 : Fenêtre de sélection de la pièce à imprimer (droite) et fenêtre « Print Setup » du logiciel (gauche)

En cas d’utilisation d’une résine personnalisée, ajuster les paramètres selon convenance. Si la formulation est testée pour la première fois, choisir la résine commerciale dont la couleur se rapproche le plus et utiliser les paramètres par défaut. Dans tous les cas plusieurs essais seront nécessaires pour obtenir un résultat satisfaisant.

L’impression de la pièce de calibration, dont le modèle est donné sur la Figure 11 (gauche), peut ensuite être lancée en cliquant sur « Begin! » puis en suivant la checklist du logiciel (Figure 11, droite). D’abord contrôler les connexions VGA et USB puis enlever le cache de protection de la lentille du vidéoprojecteur et installer la table de construction. Cliquer ensuite sur l’étape 2 pour descendre le bras jusqu’à la position de référence.

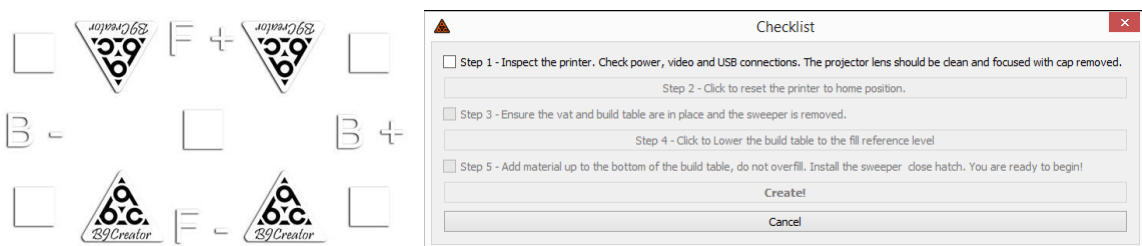


Figure 11 : Design de la pièce de calibration de B9Creations (gauche) et checklist d’impression du logiciel (droite)

Après avoir vérifié que le bac est en place (vissé sur le support des deux côtés) mais sans la racle, cliquer sur l’étape 4 pour que la table de construction descende jusqu’à la hauteur de remplissage du bac (calculée par le logiciel en fonction de la pièce imprimée). La résine utilisée doit ensuite être versée dans le bac jusqu’à recouvrir légèrement la plaque de construction comme sur la Figure 12 (gauche) ci-dessous (représentée avec la résine commerciale « Cherry »).

Matériel et méthodes

La dernière étape consiste à installer la racle dans les fentes métalliques dédiées et à la maintenir avec les deux ressorts latéraux en attachant leurs anneaux autour des petits hameçons de la racle (**Figure 12**, droite).

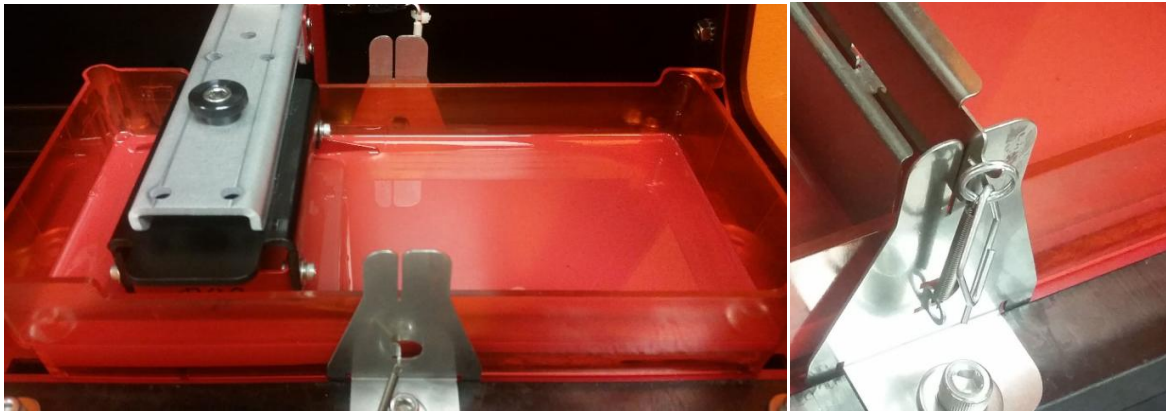


Figure 12 : Niveau de résine à atteindre dans le bac lors du versement de la résine (gauche) et maintient de la racle dans les fentes à l'aide des anneaux métallique (droite)

Il ne reste alors plus qu'à fermer le capot de l'imprimante et cliquer sur « Create! » pour lancer le processus de fabrication et fermer la checklist. Une fenêtre de statut d'impression comme sur la **Figure 13** (gauche) va s'ouvrir, indiquant les informations du travail en cours ainsi que le temps restant estimé et l'heure (et le jour) de fin d'impression estimés. Les deux premières couches possèdent un temps d'exposition supérieur aux autres couches pour assurer l'adhésion sur la table, il est recommandé de surveiller que l'impression se passe bien durant ces deux premières couches (la couche ne reste pas collée sur le silicone, la table de construction ne reste pas bloquée...). Une fois l'impression terminée, la table de construction va monter assez haut pour permettre de l'enlever du bras amovible, et le projecteur va s'éteindre automatiquement. Vu du dessous, l'objet imprimé devrait se voir accroché à l'envers sur la plaque de construction, comme illustré avec des pièces d'échec sur la **Figure 13** (droite).

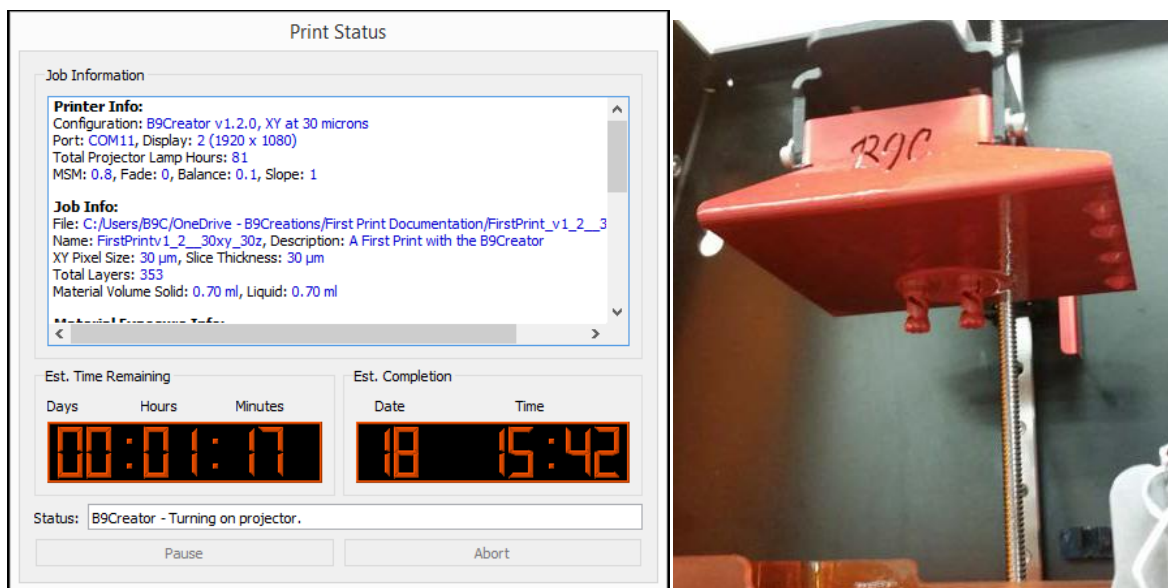


Figure 13 : Fenêtre de statut d'impression du logiciel (gauche) et vue du dessous de la table de construction avec l'objet accroché à l'envers après impression (droite)

Après quoi, la table de construction doit être enlevée du support du bras en la tenant d'une main et en dévissant la vis moletée de l'autre. Ceci afin de la laisser égoutter une minute de travers sur le bras vertical grâce aux petits trous prévus pour y encastrer les vis hexagonales (Figure 14, gauche). Pendant ce temps, les paramètres d'impression peuvent être copiés dans un document texte à l'aide de l'outil situé dans le menu « Help » nommé « Copy Last Print Settings To Clipboard ». Ce fichier doit être placé pour archive dans le dossier « Pièces imprimées » et dans un sous-dossier contenant la résine et date du jour. Ensuite, la pièce peut être délicatement détachée de la table de construction en s'aidant de la bande plastique ou du clinquant à disposition comme sur l'exemple de la Figure 14 (droite).



Figure 14 : Drainage de la résine sur la table de construction après impression (gauche) et détachement de la pièce fabriquée de la table de construction (droite)

Dans notre cas, la pièce imprimée doit ressembler sensiblement à celle de la Figure 15 (fabriquée avec la résine « Emerald »). Elle doit être rincée à l'éthanol et laissée tremper quelques minutes dans de l'isopropanol pour nettoyer correctement tout le monomère restant.



Figure 15 : Exemple de pièce de calibration imprimée avec la résine commerciale "Emerald"

Seulement ensuite, la longueur et la largeur des cinq carrés présents sur les côtés et au centre de la pièce pourront être mesurées avec un pied à coulisse ou un micromètre.

Ce sont les dimensions trouvées qui donneront des indications sur l'exposition lumineuse dans chaque zone et permettront d'ajuster les paramètres d'irradiation de l'imprimante présents dans le menu « Settings » puis « Printer Settings » (Figure 16).

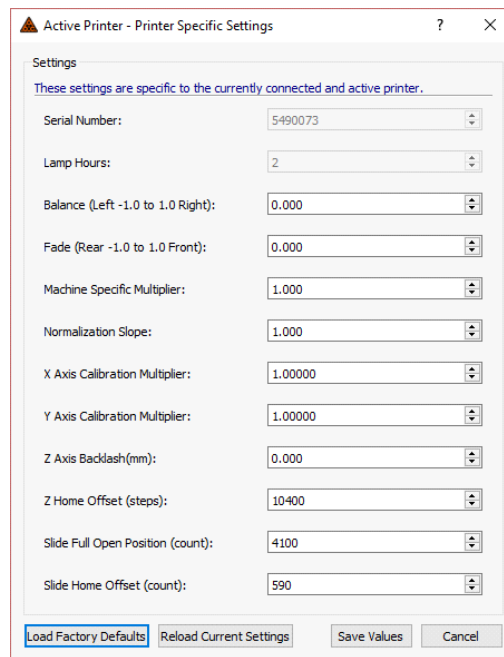


Figure 16 : Fenêtre de modification des paramètres d'irradiation

Les dimensions nominales des carrés, en tenant compte de la tolérance, doivent être de :

- 5,00±0,03mm en configuration XY de 30µm
- 10,00±0,06mm en configuration XY de 50µm
- 10,00±1,00mm en configuration XY de 70µm

Toute déviation hors de la gamme recommandée nécessitera un ajustement de chaque paramètre pour obtenir le résultat le plus précis, selon les instructions ci-après. A noter qu'il est préférable d'imprimer et de mesurer une nouvelle pièce après chaque modification pour obtenir de meilleurs résultats, une modification à la fois (par pas de ±0,1). La ligne directrice à suivre, dans l'ordre à réaliser, est la suivante :

- Régler la « Balance » : ajuste la répartition de la lumière entre la droite et la gauche de la zone d'impression via un différentiel de temps d'exposition. La valeur par défaut est de 0,0 et la valeur d'usine de notre machine est de 0,1. Si les carrés du côté gauche sont plus grands que ceux du côté droit, la balance doit être augmentée, si les carrés du côté droit sont plus grands que ceux du côté gauche, il faut la diminuer.
- Régler le « Fade » : ajuste la répartition de la lumière entre le haut et le bas de la zone d'impression via un différentiel de temps d'exposition. La valeur par défaut est de 0,0 et la valeur d'usine de notre machine est de -0,05. Si les carrés du bas sont plus grands que ceux du haut, la balance doit être augmentée, si les carrés du haut sont plus grands que ceux du bas, il faut la diminuer.
- Régler le « Machine Specific Multiplier » (MSM) : ajuste le temps global d'exposition. La valeur par défaut est 1,0 et la valeur d'usine de notre machine est de 1,1. Le but est d'avoir un MSM le plus petit possible tout en maintenant une qualité d'impression optimale.

Si le carré central mesure moins de la valeur nominale (tolérance comprise), augmenter le MSM. Si les détails de l'objet imprimé apparaissent « gonflés », flous ou plus grands que les tolérances nominales, le MSM doit être diminué. S'il est nécessaire d'augmenter le MSM de manière déraisonnable (multiplié par 3 par exemple) pour obtenir une impression correcte, cela peut être dû à un problème de calibration du vidéoprojecteur, il est alors conseillé de renouveler cette calibration.

- Régler la « Normalization Slope » : ajuste la répartition de la lumière entre les angles et le centre de la zone d'impression via un différentiel de temps d'exposition. La valeur par défaut est 1,0 et la valeur d'usine de notre machine est de 0,9. Si les carrés extérieurs sont plus grands que le carré central, la slope doit être diminuée, si les carrés extérieurs sont plus petits que le carré central, la slope doit être augmentée.

Les autres paramètres présents dans la fenêtre sur la [Figure 16](#) ne doivent pas être modifiés (réservés à B9Creations). A noter que les valeurs d'usine de notre machine sont rappelées sur l'autocollant contenant le numéro de série, sur la plaque arrière, à gauche du projecteur.

Création d'un modèle 3D

Le logiciel de B9Creator ne permet pas de créer ses propres designs, pour cela il est conseillé de se rendre sur l'outil en ligne gratuit « Autodesk Tinkercad » qui possède son propre tutoriel. Il est également très probable que le modèle recherché existe déjà sur un site de base de données comme « Thingiverse ».

Importation/modification d'un modèle 3D

Dans le menu du logiciel, le premier onglet « Layout » permet d'importer et d'ajuster les modèles au format .stl sur la zone d'impression, pour ensuite enregistrer le travail dans un format permettant le découpage en couches par le logiciel (.b9l). La plaque de construction est représentée en rouge et la zone d'impression en bleu ; les modèles peuvent être ajoutés dans l'onglet « Models » à gauche grâce au bouton « Add » ([Figure 17](#)). Ils apparaissent alors dans la liste en-dessous, où le bouton « Duplicate » permet de copier un modèle et « Remove » d'en supprimer un.

Concernant les options dans la barre supérieure, il y a tout d'abord les boutons « Perspective », « Top », « Front », etc. qui permettent de naviguer entre différentes vues du modèle. Il est également possible de bouger manuellement avec la souris : la molette pour zoomer, clic gauche pour pivoter l'objet et clic droit pour se déplacer. Ensuite, une seconde série d'outils à disposition agissent sur l'objet directement :

- « Select » pour sélectionner l'objet voulu s'il y en a plusieurs
- « Move » pour déplacer l'objet sur la zone d'impression
- « Spin » pour faire tourner l'objet sur lui-même (autour de son axe Z)
- « Orientate » pour faire pivoter l'objet autour des axe X et Y
- « Scale » pour redimensionner l'objet
- « Snap To Floor » pour le ramener en contact avec la plaque de construction
- « Snap To Foundation » pour le ramener en contact avec une fondation s'il y en a une
- « Reset rotation » pour le remettre dans sa position de base

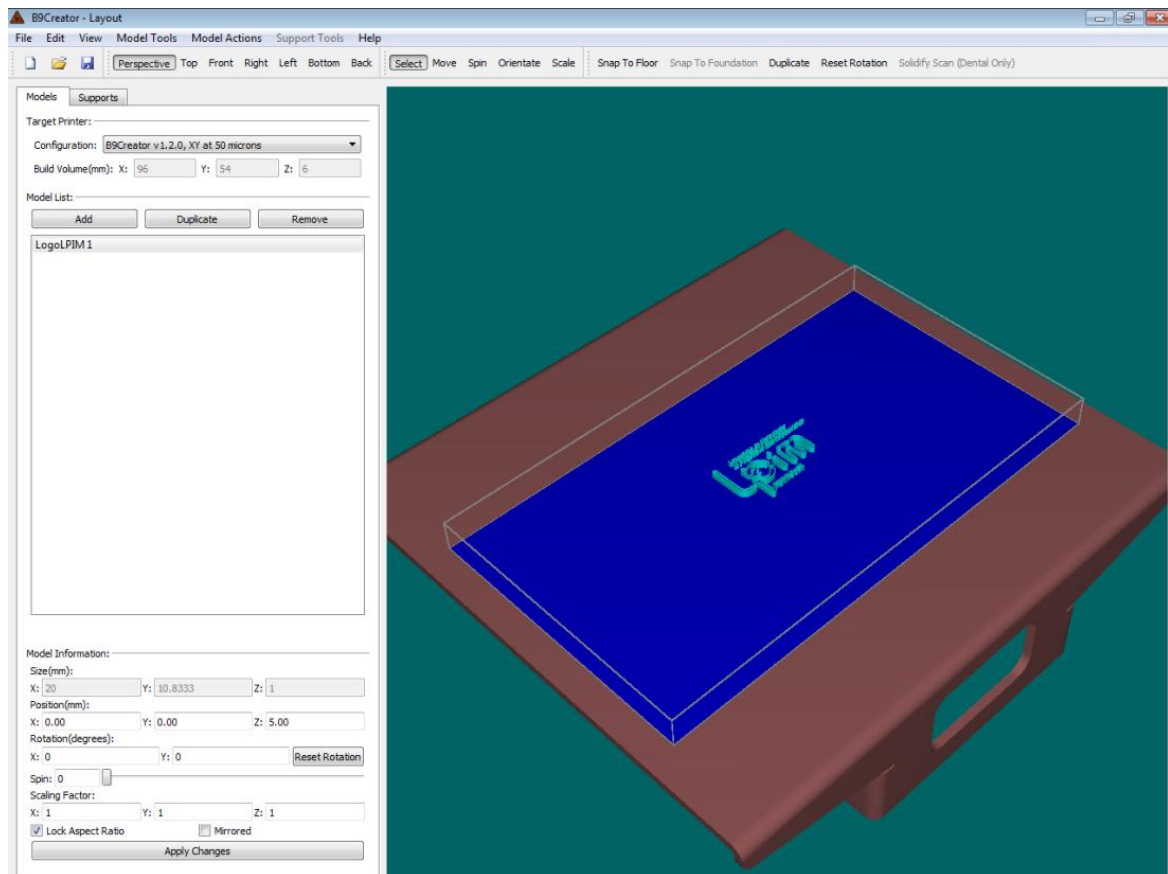


Figure 17 : Environnement de travail dans l'onglet "Layout"

Il est aussi possible d'écrire directement des valeurs de position, rotation et taille dans l'encadré « Model Information » en bas à gauche. La case à cocher « Mirrored » permet d'inverser simplement le modèle. Il existe également un onglet « Supports » à côté de « Models », il permet de générer automatiquement des supports ou une fondation pour le modèle (avec quelques options de personnalisation), mais il est déconseillé de l'utiliser car les résultats sont en général assez hasardeux, et dans la plupart des cas il ne sera pas nécessaire d'ajouter de tels supports. Quand l'agencement du ou des modèles est terminé, enregistrer le travail et passer à l'étape suivante.

Attention, avant de quitter bien penser à faire un « Snap To Floor » du modèle pour être sûr qu'il n'y ait pas d'espace vide entre la plaque et la première couche, ce qui causerait un échec du processus d'impression.

Découpage d'un modèle

Cette opération se passe dans le deuxième onglet du menu principal du logiciel, « Slice », qui après sélection du fichier à découper ouvre une nouvelle fenêtre (Figure 18). Il faut indiquer dans celle-ci le nom du fichier, éventuellement une description et surtout à quelle épaisseur de couche on souhaite couper l'objet. La plupart des résines supportent des épaisseurs de 20 μ m à 100 μ m, mais il vaut mieux se référer à la valeur du Dp pour connaître plus précisément la borne supérieure. Evidemment, plus l'épaisseur est petite, plus l'objet comportera de couches et donc plus l'impression sera longue ; en contrepartie la qualité finale sera meilleure. Une épaisseur de couche de 50 μ m est souvent un bon point de départ, et un compromis raisonnable entre temps d'impression et résolution finale.

Une barre de chargement indique alors la progression du découpage, il peut durer des quelques secondes à quelques minutes selon l'épaisseur choisie et la hauteur du modèle. A la fin de celui-ci, un message de confirmation s'affiche et l'on peut passer à l'étape d'impression.

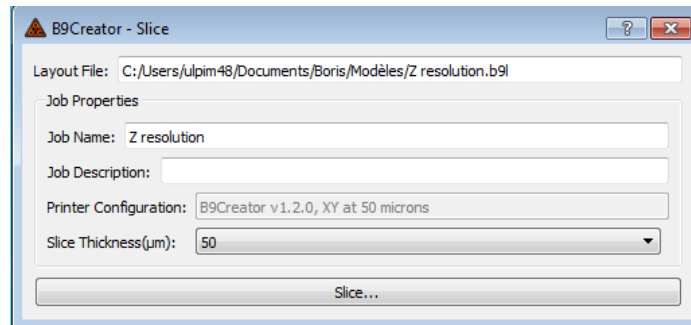


Figure 18 : Fenêtre d'options de découpage du modèle

Impression d'un modèle

Il faut ici se rendre dans l'onglet « Print » comme lors de la calibration de la répartition de la lumière, mais sélectionner cette fois-ci le fichier voulu. Les étapes d'impression ayant déjà été vus dans la calibration susnommée, nous allons juste faire le tour des options proposées par la fenêtre « Print Setup ».

Tout d'abord, le premier onglet « Print Review » donne comme son nom l'indique un aperçu des tous les paramètres actuels d'impression, que ce soit ceux de l'imprimante, du modèle, de la résine ou du cycle d'impression. Un statut est également affiché tout en haut sous « Print Setup Analysis », si une phrase en vert apparaît alors tous les paramètres sont compatibles avec la configuration actuelle. Si une phrase orange avec la mention « Caution » apparaît à la place, il s'agit d'une indication dont il faut bien prendre compte au moment de lancer ou non l'impression. Par exemple, nous allons voir que tous les paramètres peuvent être modifiés dans l'onglet suivant « Advanced Settings » (Figure 19), dans ce cas le logiciel peut détecter qu'un paramètre par défaut a été modifié et l'indiquer en orange. Si l'on souhaite revenir aux paramètres par défaut, on peut alors cliquer sur « Default Print Settings Overriden, Click to Restore » en bas de la fenêtre. Par ailleurs, si la résine sélectionnée dans « Material » possède une gamme d'épaisseur de couche qui ne rentre pas dans celle choisie pour le modèle, cela engendrera également un message d'alerte.

Les différents éléments modifiables dans « Exposure Settings » sont les suivants :

- « Base » : temps d'exposition d'une couche, calculé à partir de la résine sélectionnée et du MSM précédemment indiqué dans le menu « Print Settings »
- « Over » : temps supplémentaire d'exposition compensatoire pour les pixels des bords de l'image, qui ne subissent pas la lumière des pixels alentours (calculé de la même manière)
- « Attach Layers » : nombre de couches permettant l'attache sur la plaque de construction, qui subiront une exposition plus longue pour assurer l'adhésion et le support du modèle
- « Attach Base » : temps d'exposition des couches d'attache, toujours calculé de la même façon
- « Attach Over » : temps d'exposition compensatoire des pixels en bordure pour les couches d'attache
- « Enable Bleed Corrections » permet d'activer ou de désactiver une correction de résolution qui élargi légèrement les plus petits détails afin qu'ils puissent s'imprimer correctement malgré leur finesse

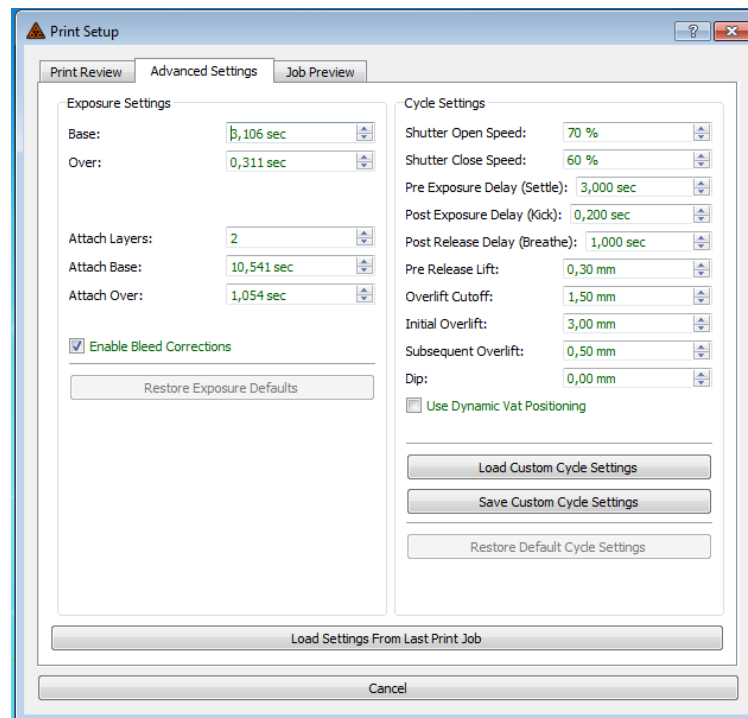


Figure 19 : Onglet "Advanced Settings" de la fenêtre "Print Setup" du logiciel

Dans le cas de l'utilisation d'une résine personnalisée, il est conseillé de diminuer sensiblement le « Attach Base » qui a tendance à être largement surestimé, causant une adhésion de la couche sur le silicone et donc un défaut d'impression.

Dans « Cycle Settings », on peut modifier les paramètres suivant :

- « Shutter Open Speed » : vitesse de déplacement du bac avant exposition
- « Shutter Close Speed » : vitesse de déplacement du bac après exposition
- « Pre Exposure Delay (Settle) » : temps d'attente avant l'exposition pendant lequel la résine peut s'étaler
- « Post Exposure Delay (Kick) » : temps d'attente entre la fin de l'exposition et la séparation de la couche du silicone
- « Post Release Delay (Breathe) » : temps d'attente entre la fin de la séparation de la couche et le repositionnement pour la couche suivante
- « Pre Release Lift » : hauteur à laquelle monte la table de construction avant la séparation de la couche et du silicone
- « Overlift Cutoff » : distance à parcourir avant de passer de la hauteur « Initial Overlift » à la hauteur « Subsequent Overlift »
- « Initial Overlift » : hauteur à laquelle monte la table de construction avant que le bac ne se déplace vers la zone d'impression
- « Subsequent Overlift » : hauteur à laquelle doit être la table de construction après que le bac se soit déplacé vers la zone d'impression
- « Dip » : peu clair, en lien avec une distance supplémentaire dans la résine à laquelle peut plonger la table de construction
- « Use Dynamic Vat Positioning » : permet au bac de ne pas revenir totalement à la même position sur l'axe X après un cycle, afin de décaler la zone illuminée du silicone à chaque couche et ainsi augmenter sa durée de vie

Il est peu recommandé de modifier les paramètres de cycle, à part éventuellement les vitesses d'ouverture et de fermeture du bac et le « Pre Exposure Delay (Settle) » pour gagner du temps lors d'une impression. Comme visible en-dessous de ces paramètres, il est possible à tout moment de les enregistrer, d'en charger des préexistants ou de restaurer ceux par défaut, sans oublier la possibilité de charger les derniers paramètres avec « Load Settings From Last Print Job » tout en bas de la fenêtre.

Note : si certains paramètres sont modifiés, ils apparaîtront comme « UsedXXX » dans l'onglet « Print Review », par opposition aux valeurs calculées par le logiciel qui apparaîtront comme « CalcXXX ».

Enfin, le dernier onglet « Job Preview » permet d'avoir un aperçu de l'image qui sera envoyée pour chaque couche (Figure 20). La zone d'impression est représentée par la grille de calibration avec les deux flèches rouges donnant le sens par rapport à la table de construction. La zone grisée pouvant apparaître autour des couches indique elle l'espace total que prendra le modèle en prenant en compte toutes les couches. Si des zones rouges sont visibles sur certaines couches, cela indique des endroits où la couche risque de ne pas assez supportée, mais ce n'est en général pas rédhibitoire pour le bon fonctionnement de l'impression.

La couche en cours est indiquée dans « Slice Layer Preview », il est possible de naviguer de couche en couche soit avec la molette de la souris soit en utilisant les flèches du clavier (et par incrément de 10 avec les touches « Page Up » et « Page Down »). Si l'objet que l'on veut imprimer est petit, on peut le déplacer dans la zone d'impression en faisant un glisser-déposer avec la souris (ou en entrant des valeurs dans « X Position Offset » et « Y Position Offset » à droite). Cela peut être très utile si l'on cherche à étendre la durée de vie du silicone sans avoir à créer et découper un nouveau fichier dans « Layout ». À tout moment l'objet peut être ramené au centre de la zone d'impression avec le bouton « Center Job Position ».

La case « Mirror Job » permet d'inverser simplement le modèle par rapport à l'horizontal sans repasser par la fenêtre « Layout » et l'option « Display Grid Pattern During Print » affiche la grille de calibration pendant l'impression, entre chaque exposition. Cela peut par exemple permettre de vérifier rapidement le focus et la position des images.

Une fois tous les éléments souhaités modifiés dans ces trois onglets, l'impression peut être lancée en suivant les étapes décrites dans la calibration de la répartition lumineuse.

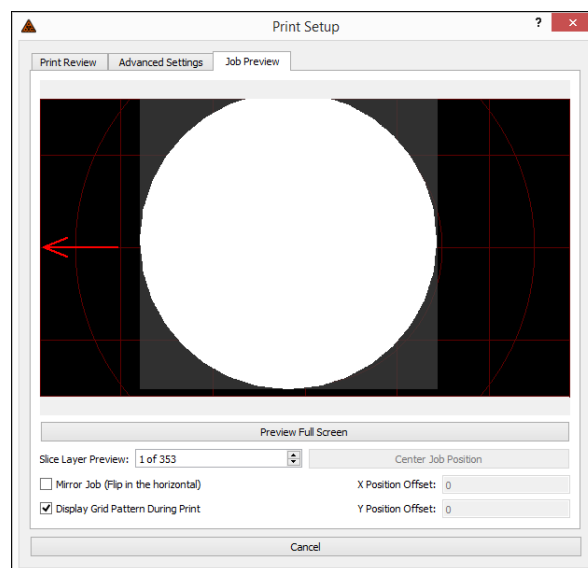


Figure 20 : Onglet "Job Preview" de la fenêtre "Print Setup"

Dans le cas où l'impression viendrait à échouer, la table de construction pourrait ne pas remonter en dehors du bac. Il faut alors la remonter manuellement à l'aide de l'interrupteur gris situé sur la droite de la façade de l'imprimante (**Figure 21**). Le second interrupteur placé à l'opposé sert quant à lui à déplacer manuellement le bac de gauche à droite (pour accéder plus facilement aux vis moletées de pars et d'autres, par exemple).

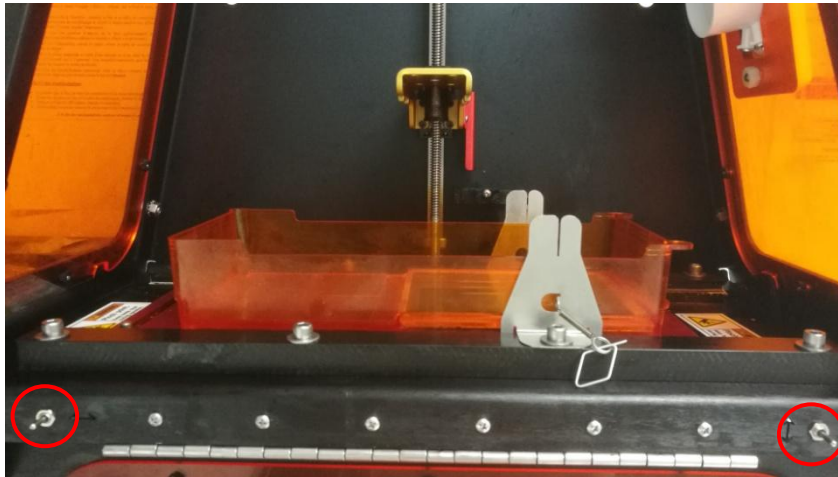


Figure 21 : Interrupteurs pour déplacer manuellement la table de construction (droite) et le bac (gauche)

À la fin de toutes les expériences, bien nettoyer la racle, la table de construction et le bac à l'éthanol, en prenant garde à ne pas endommager le silicone. La résine résiduelle peut être conservée pour des utilisations ultérieures dans un récipient à l'abri de la lumière. Il est recommandé de conserver le bac en cours d'utilisation dans l'imprimante avec le capot fermé pour éviter un dépôt de poussière sur le silicone. Les prises électriques derrière l'imprimante doivent être débranchées et l'ordinateur éteint à la fin de la journée.

Changement de résolution XY

L'utilisateur peut choisir de changer la résolution XY et la surface d'impression en positionnant le vidéoprojecteur à 30 μ m (surface de 57.6 x 32.4mm), 50 μ m (96 x 54mm) ou 70 μ m (104 x 75.6mm). Pour des raisons pratiques, la position utilisée par défaut est 50 μ m. Pour la changer, il faut desserrer les quatre vis moletées maintenant le projecteur sur le panneau arrière (comme lors de sa calibration) et enlever la goupille métallique (entourée sur la **Figure 22**, gauche), tout en le retenant. Le projecteur peut alors être déplacé de haut en bas sur le rail, et la goupille réinsérée dans les trous dédiés, l'un au-dessus pour la position à 30 μ m, l'autre plus bas.

Attention, il faut d'abord réaliser une nouvelle calibration du projecteur avant de resserrer les quatre vis de maintien. Pour cela, il faut auparavant indiquer au logiciel qu'un changement de résolution a eu lieu en se rendant de le menu « Settings » du logiciel puis « Printer Management » ; la fenêtre sur la **Figure 22** (droite) s'ouvre alors.

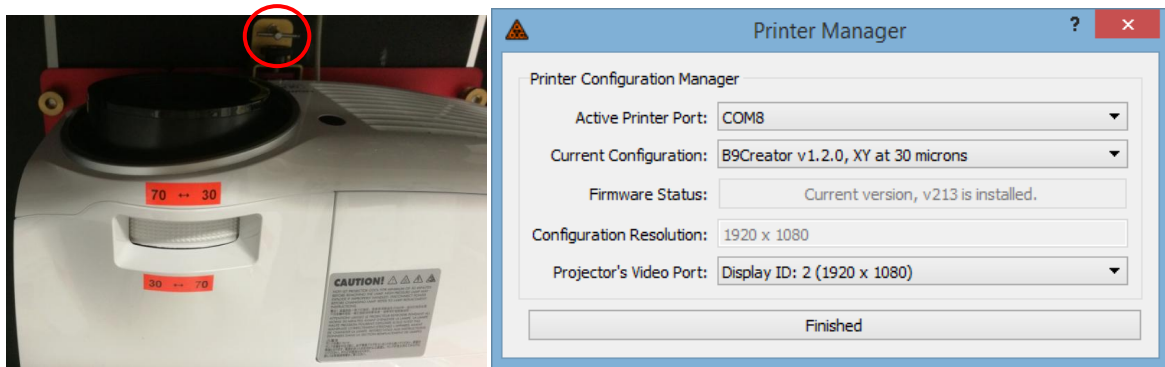


Figure 22 : Goupille de maintien du projecteur (gauche) et fenêtre pour gérer les connexions de l'imprimante (droite)

Dans ce panneau, « Active Printer Port » indique sur quel port USB l'imprimante est connectée et « Projector's Video Port » quel écran est utilisé pour envoyer les images, il doit toujours indiquer « Display ID: 2 » avec la valeur de « Configuration Resolution » à côté (1920 x 1080 pixels). Ce qui doit être changé est la « Current Configuration » en choisissant dans le menu déroulant la nouvelle résolution choisie. Le logiciel demande alors d'installer le nouveau firmware correspondant, il faut accepter et laisser faire automatiquement. À la fin, le « Printer Manager » peut être fermé et la calibration du projecteur peut débuter.

Remarque : en configuration 70 μ m le projecteur se retrouve très bas, tel que les câbles d'alimentation et de connexion peuvent être endommagés ; il est donc préférable de surélever légèrement l'imprimante en cas d'utilisation de cette position.

Renouvellement du silicone d'un bac

Le silicone dans le fond du bac agit comme anti-adhésif pour les couches formés, il ne faut pas chercher à l'enlever s'il est en bon état. S'il possède des débris ou poussières, simplement les enlever avec un papier optique pour ne pas déposer trop de peluches. Dans le cas où des rayures ou trous sont présents, il faut changer le silicone. Il en est de même si son aspect commence à être trop usé ou opaque (Figure 23), car cela risque de distordre l'image du projecteur, causant une perte de qualité ou même un échec de l'impression.

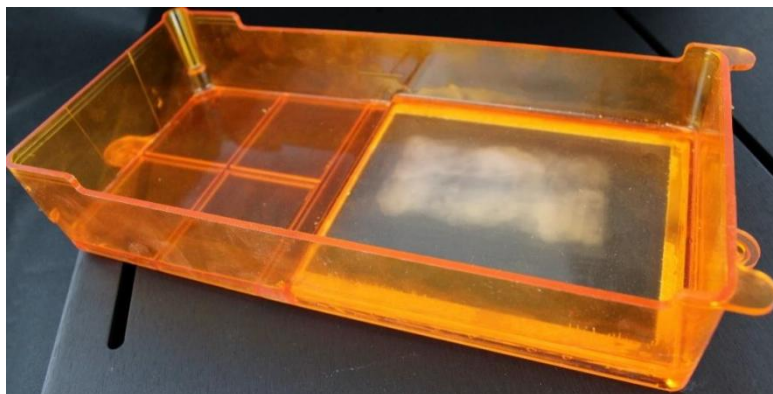


Figure 23 : Exemple de bac avec silicone trop usé

Le silicone usagé doit alors être retiré délicatement du bac simplement en tirant dessus, il est important de ne laisser aucun morceau accroché dans le bac. Pour former une nouvelle couche, le produit « Bluesil RTV 141 A + B » peut être utilisé, il s'agit d'un silicone de type PDMS et son catalyseur thermique.

Matériel et méthodes

Mélanger alors le produit A (monomère) avec 10%*m* du produit B (catalyseur) dans un pot en homogénéisant bien. Le bac doit être placé dans un endroit le plus plat possible pour assurer une bonne répartition du mélange qui est versé dans le bac au niveau de la fenêtre d'impression.

La présence de bulle est normale et ne gêne pas le processus puisque celles-ci ont le temps de se dissiper avant la réticulation. Bien recouvrir le bac avec un papier ou un carton pour éviter l'entrée de poussières ou autre durant la période de polymérisation. Ce temps est de 24h à 48h à température ambiante (23°C) mais peut être diminué à 4h à 60°C, 2h à 100°C ou 1h à 150°C. Cependant, cela nécessite l'utilisation d'une étuve qui peut être compliquée de par l'absence d'endroit suffisamment plat à l'intérieur. Il est plus simple d'attendre au moins 24h à l'air libre puis d'éventuellement finir le durcissement à l'étuve quelques heures.

Après avoir vérifié que le silicone ne possède pas de poussière ou de défaut majeur, le bac est prêt à l'emploi. Cette opération peut être répétée autant de fois que nécessaire et sur tout bac en suffisamment bon état (pas de rayures sur la fenêtre transparente, par exemple).

ANNEXES

Annexe 1 : Détails des techniques de fabrication additive

Dépôt de fil fondu (DFF) ou « Fused Filament Fabrication » (FFF) ou « Fused Deposition Modeling » (FDM)

Des polymères thermoplastiques comme de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) ou de l'acide polylactique (PLA) sont souvent utilisés comme matériaux de construction. Le fil est entraîné par une roue à travers une buse chauffante le portant au-delà de sa température de fusion, il peut alors être déposé sur la plateforme inférieure pour construire l'objet 3D (**Figure 1**). L'axe où se trouve la buse est mobile dans les trois dimensions X, Y et Z pour assurer une grande zone de construction. Une fois refroidit, le polymère durcit et prend la forme définitive de la pièce voulue, il ne reste plus qu'à la détacher du support. Les vitesses d'impression sont élevées avec ces machines mais les résolutions obtenues sont en contrepartie assez basses, de l'ordre du millimètre à environ 300µm (dépendant de la taille de la buse).

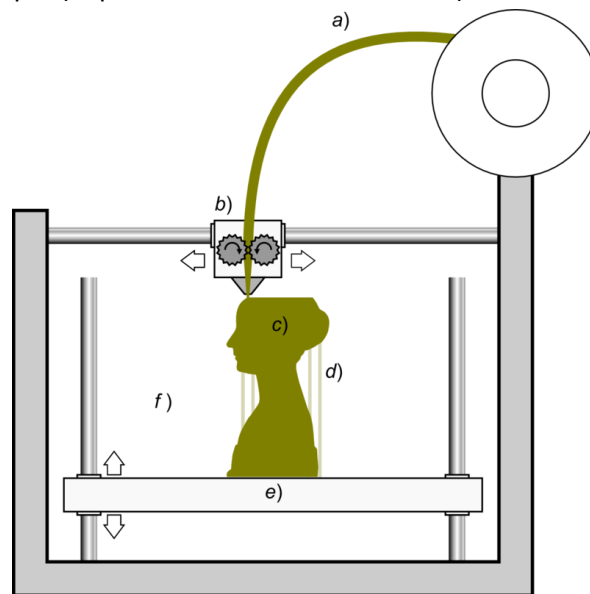


Figure 1 : Principe du dépôt de fil fondu : a) un filament de matériau plastique est guidé dans b) une buse chauffante mobile qui fond et extrude le polymère, c) le déposant, couche par couche, dans la forme désirée. d) La construction de supports est souvent nécessaire pour soutenir les parties suspendues au-dessus de e) la plateforme de construction qui peut f) bouger de haut en bas pour passer à la couche suivante^[1]

Projection de matière ou « Inkjet » ou « Material Jetting » (MJ)

La tête d'impression mobile dépose sélectivement une multitude de petites gouttelettes de matériau photosensible (résine ou cire) sur une plateforme de construction puis il est polymérisé par exposition à la lumière, construisant couche par couche un objet solide (**Figure 2**). Par nature, cette technique permet l'utilisation de multiples matériaux pour un seul objet, par exemple dans le but de créer des supports hydrosolubles facilement détachables. La précision dimensionnelle des pièces formées est d'environ 100µm et elles possèdent un aspect de surface plus lisse que dans le cas de la FDM.

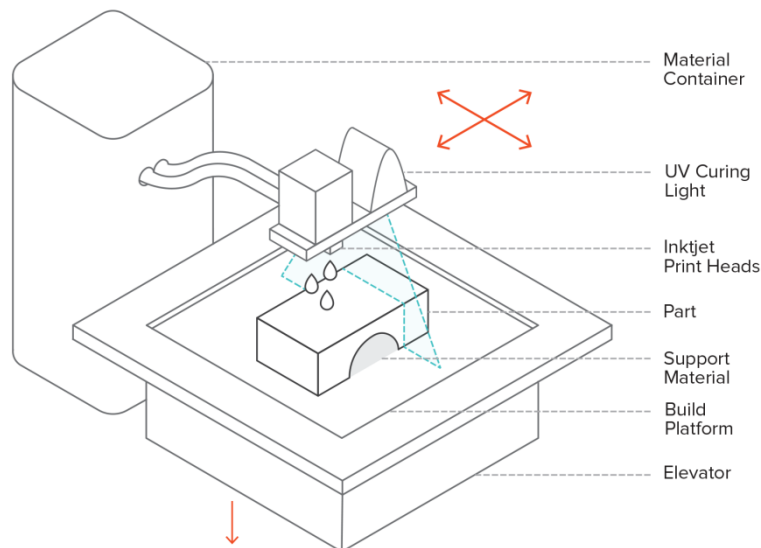


Figure 2 : Principe de la projection de matière^[2]

Projection de liant ou « Binder Jetting » (BJ)

Une tête d'impression se déplace au-dessus d'une fine épaisseur de poudre (sable ou métal) placée sur la plateforme de construction (Figure 3). L'agent liant passe par une buse mouvante permettant un dépôt précis à l'endroit où est construit l'objet, comme dans le cas du MJ. Après chaque couche, une racle pousse de la poudre située initialement dans la réserve pour qu'elle recouvre la zone d'impression et commencer ainsi un nouveau cycle pour la couche suivante. La pièce finale est laissée un moment à l'intérieur du lit de poudre pour finir de solidifier et gagner en résistance mécanique. La résolution est limitée par la taille des gouttes qui est typiquement aux alentours de 80µm.

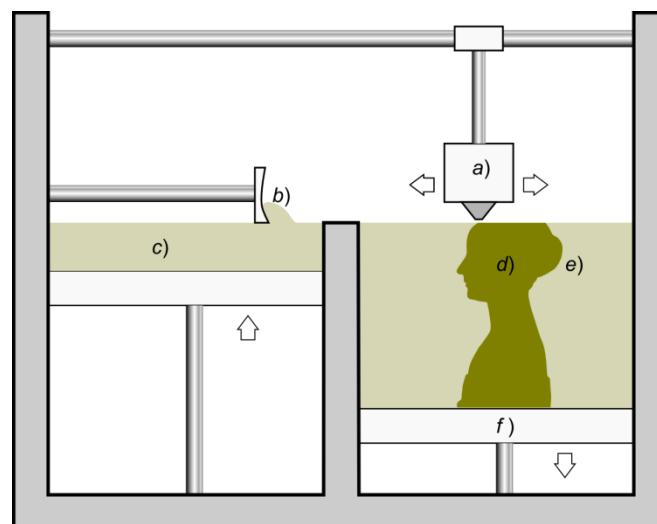


Figure 3 : Principe de la projection de liant : a) une tête d'impression mobile dépose sélectivement un agent liant dans un lit de poudre e) afin de lier localement les poudres pour former un objet d). Après la création d'une couche, la plateforme de construction f) descend d'un niveau et de la nouvelle poudre est introduite du réservoir c) par une racle mobile b)^[1]

Fusion sur lit de poudre ou « Powder Bed Fusion » (PBF)

C'est la plupart du temps un laser ou qui induit la fusion localement, en se déplaçant au-dessus de la plateforme de construction pour former l'objet dans la poudre métallique ou polymère (Figure 4). Ce type de machine emploie également un mécanisme pour appliquer et lisser la poudre pendant la fabrication d'un objet, afin que la pièce finale soit directement supportée par la poudre non utilisée. Ce procédé donne accès à des géométries complexes et permet d'atteindre des résolutions qui sont usuellement de l'ordre de la centaine de microns.

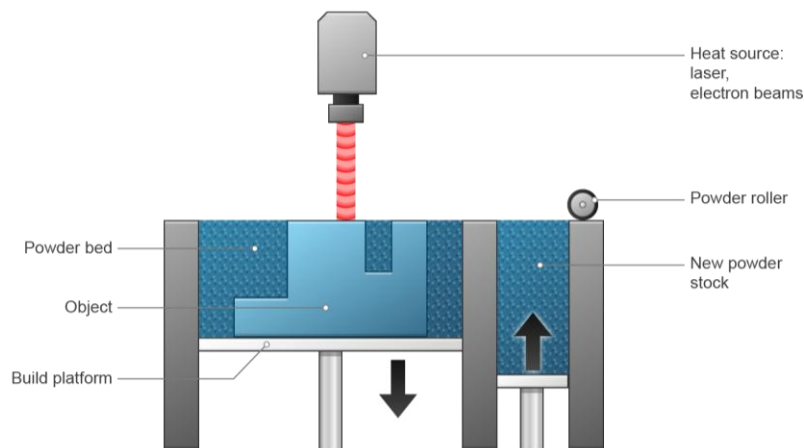


Figure 4 : Principe de la fusion sur lit de poudre^[3]

Dépôt sous énergie concentrée ou « Direct Energy Deposition » (DED)

Le matériau (fil ou poudre) passe à travers une buse cette fois-ci non chauffante puisqu'il ne doit pas être altéré avant d'être déposé sur la plateforme. C'est seulement ensuite qu'il est fusionné pour former l'objet directement *in situ* sur cette dernière (Figure 5). Même si dans la plupart des cas la source de chaleur est un laser, on note aussi l'utilisation éventuelle d'une source d'énergie beaucoup plus puissante, comme un faisceau concentré d'électrons (nécessitant alors un travail sous vide). La vitesse d'impression est généralement plus élevée que dans les systèmes à lit de poudre, se rapprochant plutôt de la FDM, mais ceci au détriment de l'état de surface qui peut être assez mauvais.

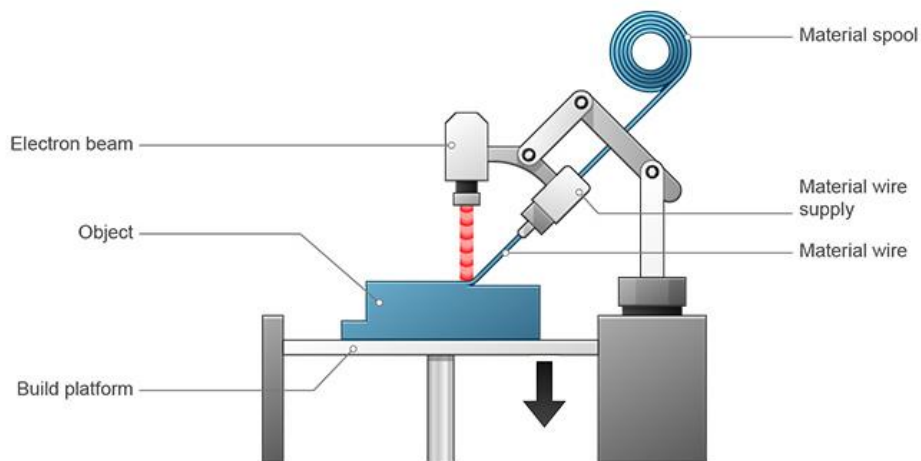


Figure 5 : Principe du dépôt sous énergie concentrée^[3]

Laminage de feuille ou « Sheet Lamination » ou « Laminated Object Manufacturing » (LOM)

Après l'empilement des feuilles puis leur découpe par le laser ou la lame, il ne reste plus qu'à éliminer les parties non désirées pour révéler l'objet fini (Figure 6). Les pièces imprimées avec cette technique peuvent être par la suite modifiées par usinage ou forage. La résolution des couches pour cette technique est définie par le type de matériau utilisé et peut aller classiquement de une à quelques feuilles.

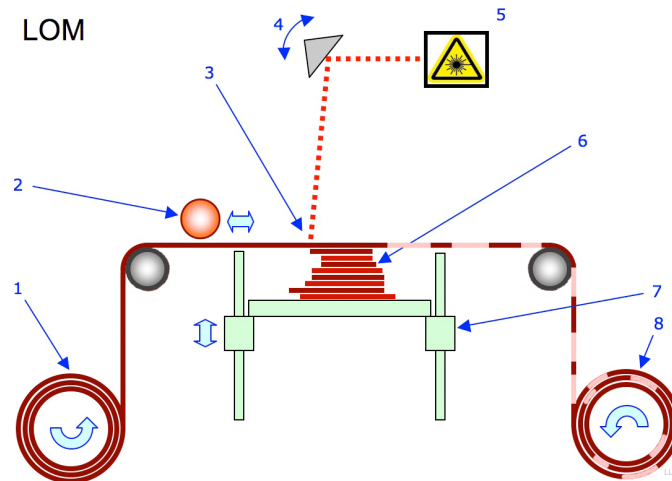
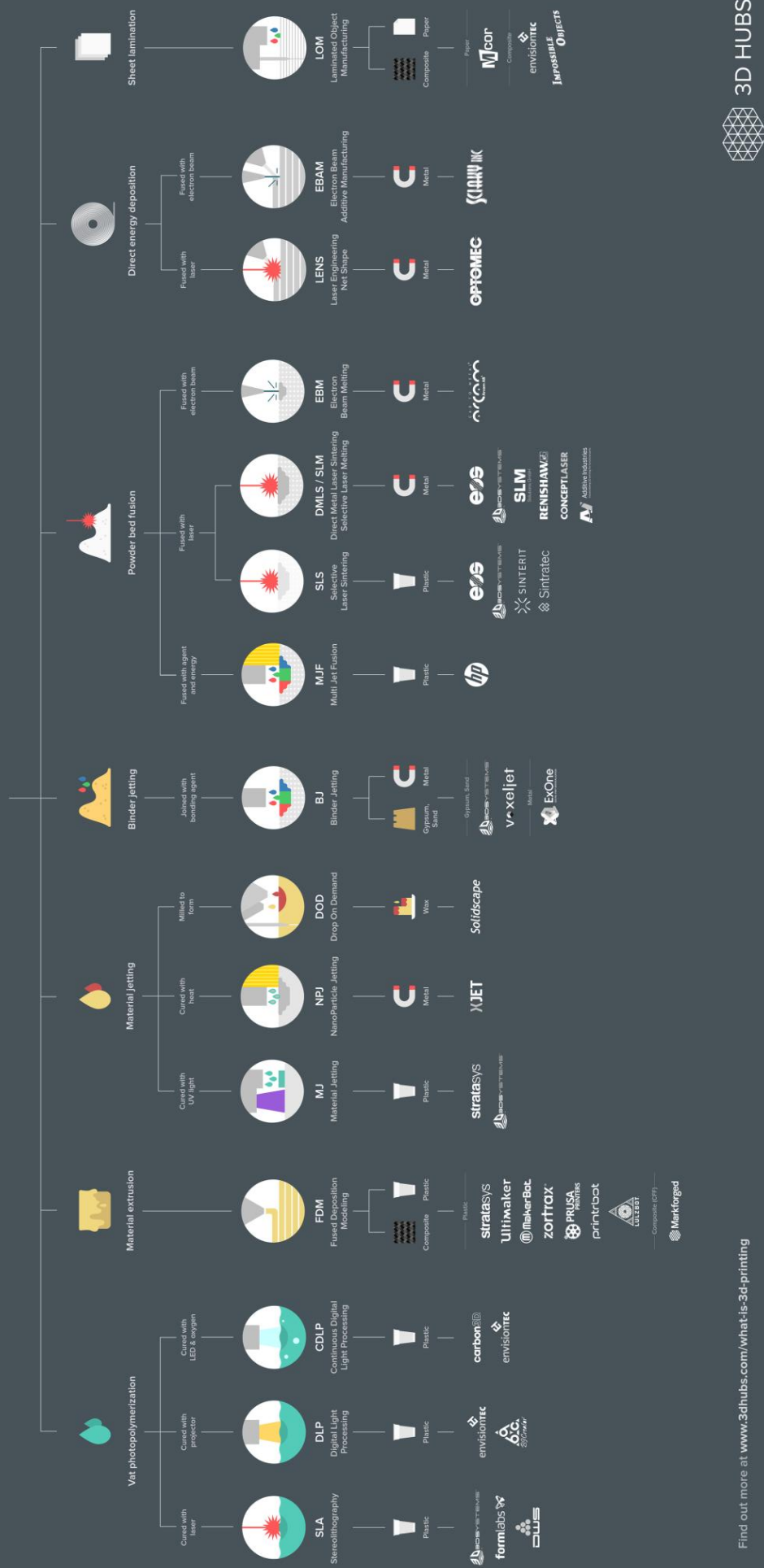


Figure 6 : Principe du laminage de feuille : 1) le matériau enroulé est acheminé dans la zone construction puis 2) pressé à haute température sur 6) les feuilles précédentes où 3-4-5) un laser ou une lame vient découper le laminé dans la forme voulue. 7) A la fin d'une couche, la plateforme s'abaisse et 8) les chutes de matériau sont réenroulées dans l'autre côté^[4]

Une vue d'ensemble de toutes les technologies et leurs déclinaisons est présentée sur la Figure 7 page suivante.

ADDITIVE MANUFACTURING TECHNOLOGIES



Find out more at www.3dhubs.com/what-is-3d-printing



Figure 7 : Récapitulatif des technologies d'impression 3D et leur principaux fabricants^[5]

Annexe 2 : Démonstration de l'équation de Jacobs dans le cas d'une imprimante DLP

Il faut repartir de l'équation (1) présentant l'irradiance reçue à n'importe quel point dans la résine en fonction de l'irradiance incidente à la surface de celle-ci $H(x,y,0)$:

$$(1) \quad H(x, y, z) = H(x, y, 0) e^{-\frac{z}{Dp}}$$

Dans le cas d'un vidéoprojecteur idéal, nous n'avons alors plus un profil gaussien comme pour un laser mais une fonction carrée avec une valeur d'irradiance identique en tout point incident :

$$(2) \quad H(x, y, 0) = H_0$$

L'intégrale de l'irradiance en surface sur tout le plan incident S de $x=-a$ à $x=a$ et de $y=-a$ à $y=a$ doit être égale à la puissance incidente de la lampe P_L :

$$(3) \quad P_L = \iint_{-a}^a H_0 e^{-\frac{z}{Dp}} dx dy = SH_0$$

Ce qui donne en réinjectant dans l'équation (1) :

$$(4) \quad H(x, y, z) = \frac{P_L}{S} e^{-\frac{z}{Dp}}$$

Par définition, l'exposition E en tout point est simplement l'intégrale de l'irradiance en ce point dans le temps :

$$(5) \quad E(x, y, z) = \int_0^t H(x, y, z) dt = \frac{P_L}{S} e^{-\frac{z}{Dp}} \times t$$

Quand $E = E_c$, $t = t_c$ tel que :

$$(6) \quad E_c = \frac{P_L}{S} e^{-\frac{z_c}{Dp}} \times t_c$$

De plus, à $z = 0$:

$$(7) \quad E_c = \frac{P_L}{S} \times t_c \quad \text{d'où} \quad t_c = \frac{E_c S}{P_L}$$

Soit :

$$(8) \quad E = E_c = \frac{P_L}{S} e^{-\frac{z}{Dp}} \times t$$

Alors :

$$(9) \quad \ln \frac{E_c}{t} = \ln \frac{P_L}{S} - \frac{z_c}{Dp}$$

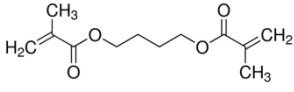
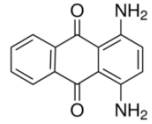
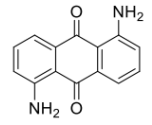
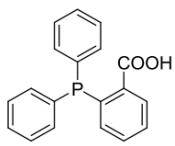
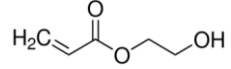
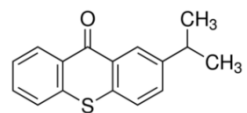
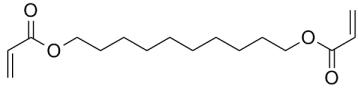
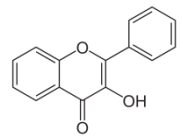
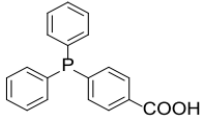
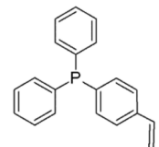
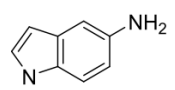
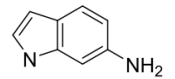
$$(10) \Leftrightarrow \ln \frac{E_c S}{t P_L} = -\frac{z_c}{Dp}$$

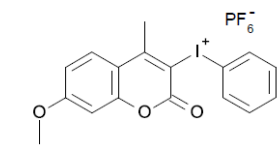
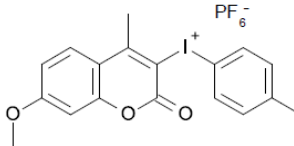
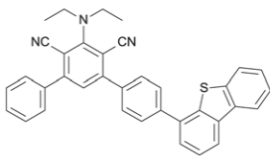
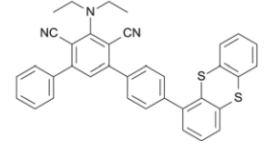
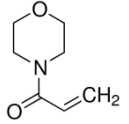
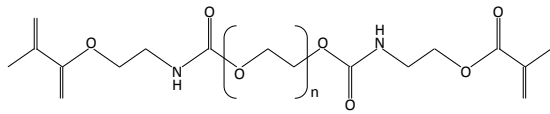
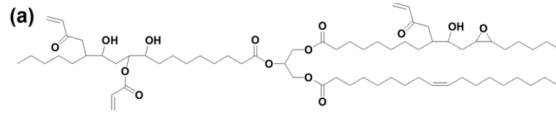
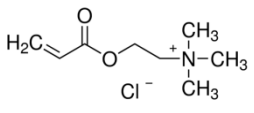
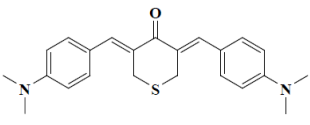
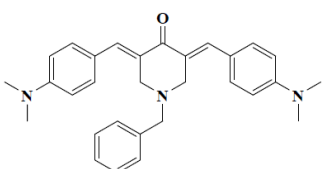
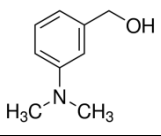
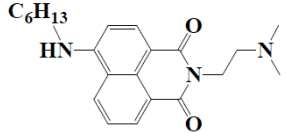
$$(11) \Leftrightarrow z_c = Dp \ln \frac{t P_L}{E_c S}$$

Si $z_c = Cd$ et $E = \frac{t P_L}{S}$ alors on retrouve bien l'équation (31):

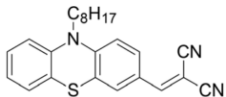
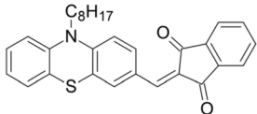
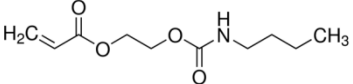
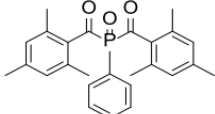
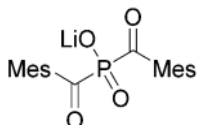
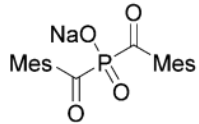
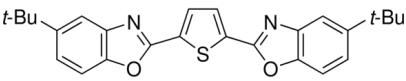
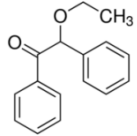
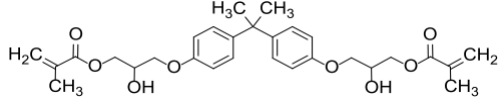
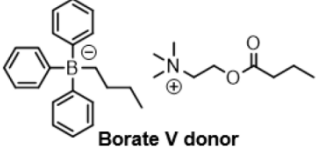
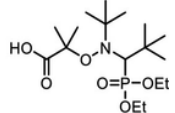
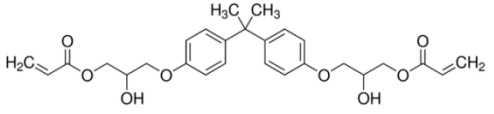
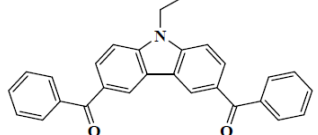
$$\boxed{Cd = Dp \ln \left(\frac{E}{E_c} \right)}$$

Annexe 3 : Tableau des formules chimiques

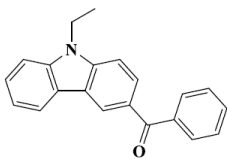
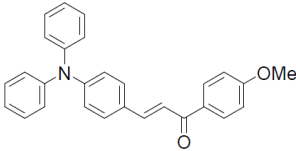
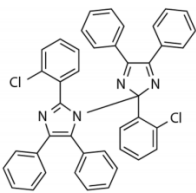
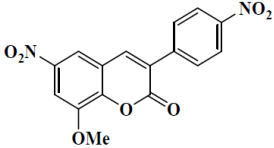
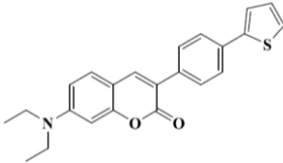
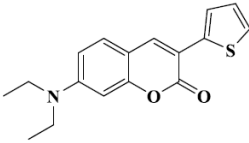
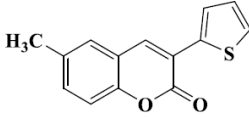
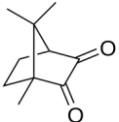
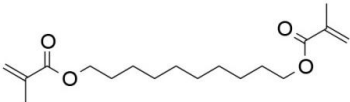
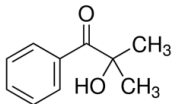
Désignation	Nom complet	Formule chimique
1,4-BDMA	1,4-butanediol dimethacrylate	
1,4-DAAQ	1,4-diaminoanthraquinone	
1,5-DAAQ	1,5-diaminoanthraquinone	
10MV	Vinyl decanoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$
2DPPBA	2-(Diphenylphosphino)benzoic acid	
2HEA	2-hydroxyethyl acrylate	
2-ITX	2-isopropylthioxanthone	
3DA	1,10-Decanediol diacrylate	
3HF	3-Hydroxyflavone	
4DPPBA	4-(diphenylphosphino)-benzoic acid	
4DPPS	4-(diphenylphosphino)styrene	
5-aminoindole	5-aminoindole	
6-aminoindole	6-aminoindole	

Désignation	Nom complet	Formule chimique
7M-P	(7-methoxy-4-methylcoumarin-3-yl)phenyliodonium hexafluorophosphate	
7M-Me-P	(7-methoxy-4-methyl-2-oxo-chromen-3-yl)-(p-tolyl)iodonium;hexafluorophosphate	
A5	4-(4-dibenzothiophen-4-ylphenyl)-2-(diethylamino)-6-phenyl-benzene-1,3-dicarbonitrile	
A6	2-(diethylamino)-4-phenyl-6-(4-thianthren-1-ylphenyl)benzene-1,3-dicarbonitrile	
ACMO	4-acryloylmorphine	
AcryPEG4000	Non spécifié	
AESO	Acrylated epoxidized soy bean oil	
AETAC	2-(Acryloyloxy)ethyl trimethylammonium chloride	
Ami-2	3,5-bis((Z)-4-(dimethylamino)benzylidene)tetrahydro-4H-thiopyran-4-one	
Ami-6	1-benzyl-3,5-bis((E)-4-(dimethylamino)benzylidene)piperidin-4-one	
Am2	3-(Dimethylamino)benzyl alcohol	
ANN2	N-((dimethylamino)ethyl)-4-(hexylamino)-1,8-naphthalimide	

Annexes

Désignation	Nom complet	Formule chimique
B106	N-hexyl substituted phenothiazine derivative	
B107	N-hexyl substituted phenothiazine derivative	
BACA	2-[[[(butylamino)carbonyl] oxy]ethyl acrylate	
BAEA	Bisphenol A epoxy acrylate	Confidentiel
BAPO = Irgacure 819	Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide	
BAPO-Oli	Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide lithium	
BAPO-ONa	Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide sodium	
BBOT	2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene	
Benzoin ethyl ether	Benzoin ethyl ether	
BisGMA	A-glycidyl methacrylate	
Bo	2-(butyryloxy)-N,N,N-trimethylethan-1-aminium butyltriphenylborate	
BlocBuilder-MA	N-(2-methylpropyl)-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-O-(2-carboxyprop-2-yl)hydroxylamine	
BPAGDA	Bisphenol A glycerolate (1 glycerol/phenol) diacrylate	
BPC	(9-Ethyl-9H-carbazole-3,6-diyl)bis(phenylmethanone)	

Annexes

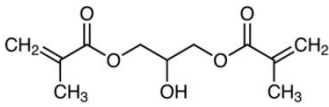
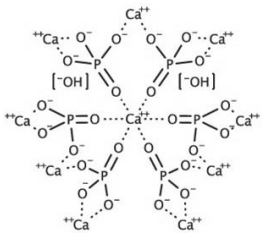
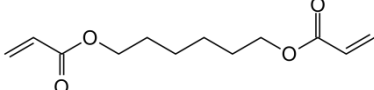
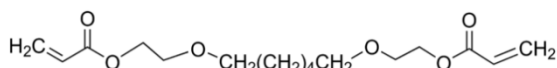
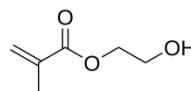
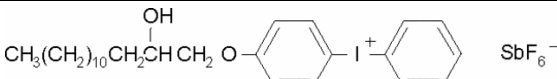
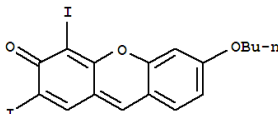
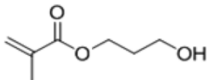
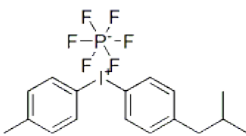
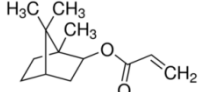
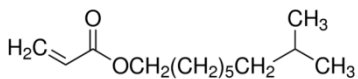
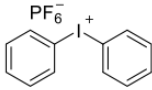
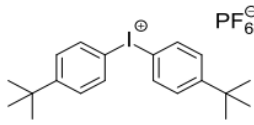
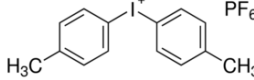
Désignation	Nom complet	Formule chimique
BPC1	(9-ethyl-9H-carbazol-3-yl)(phenyl)methanone	
Chalcone 7	(E)-3-(4-(diphenylamino)phenyl)-1-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one	
Cibatool SL-5170	Cycloaliphatic epoxy resin 30-60wt%, Aliphatic glycidyl ether 10-30wt%, Polyols 10-30wt%, Diacrylate esters 0-10wt%, Acrylate esters 0-10wt%	Confidentiel
Cl-HABI	2,2'-bis(2-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,1'-biimidazole	
CN991	Aliphatic polyester based urethane diacrylate oligomer	Confidentiel
Coum2	8-methoxy-6-nitro-3-(4-nitrophenyl)-2H-chromen-2-one	
Coumarin 2	7-(diethylamino)-3-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)-2H-chromen-2-one	
Coumarin 3	7-(diethylamino)-3-(thiophen-2-yl)-2H-chromen-2-one	
Coumarin 7	6-methyl-3-(thiophen-2-yl)-2H-chromen-2-one	
CQ	Camphorquinone	
D3MA	1,10-decanediol dimethacrylate	
Darocur 1173	2-hydroxy-2-méthylpropiophénone	

Annexes

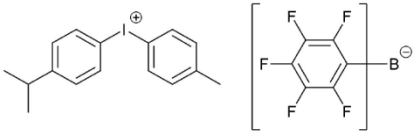
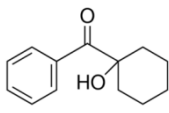
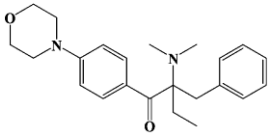
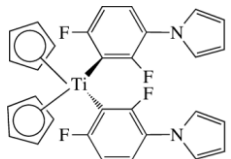
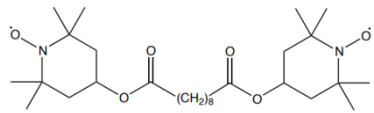
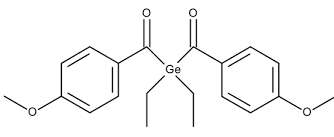
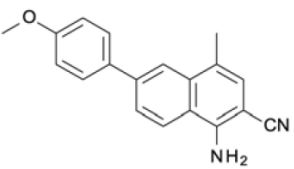
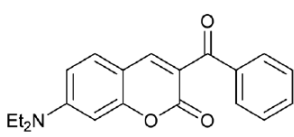
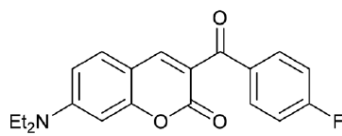
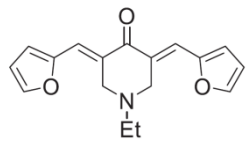
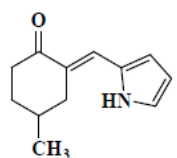
Désignation	Nom complet	Formule chimique
DEABP	4,4'-bis(diethylamino)benzophenone	
DEF	Diethyl fumarate	
DEG	Di(ethylene glycol)divinylether	
Disperse Orange 13	4-[4-(Phenylazo)-1-naphthylazo]phenol	
DMA	N,N-Dimethylaniline	
DMAC	N,N-Dimethylacrylamide	
DMAEMA	2-(dimethylamino) ethyl methacrylate	
DMAPDP	4-(Dimethylamino)phenyldiphenylphosphine	
DMPA	2,2-diméthoxy-2-phenylacétophénone	
DMSO	Diméthylsulfoxyde	
Doublemer 2015	Hyperbranched polyester acrylate	Confidentiel
DTPTA	Di(triméthylolpropane) tetraacrylate	
DVA	Divinyl adipate	

Désignation	Nom complet	Formule chimique
Dye 4	Synthesis of 4,4''-((4-formylphenyl)azanediyl)bis([1,1'-biphenyl]-3-carbonitrile)	
Dye 5	2-(2-Butoxy-4-(Diethylamino)Benzylidene)-1H-Cyclopenta[b]Naphthalene-1,3(2H)-Dione	
Dye 19	2-(3-(4-(Dimethylamino)Phenyl)Allylidene)-1H-Indene-1,3(2H)-Dione	
Dymax BR-345	Polyether urethane acrylate	Confidentiel
Dymax BT-970	Difunctional aliphatic urethane acrylate oligomer	Confidentiel
EA	Epoxy acrylate oligomer	
Ebecryl 40	Polyéther acrylate tétrafonctionnel	Confidentiel
Ebecryl 8210	Oligomère uréthane acrylate aliphatique tétrafonctionnel	Confidentiel
EDB	Ethyl 4-(dimethyl-amino)benzoate	
EGPEA	Ethyleneglycolphenylether acrylate	
Epilight 5675	Photoabsorbeur de 350 à 550nm	Confidentiel
EPOX-Si200 = Silcolease UV POLY 200	(Epoxy cyclohexylethyl)methylsiloxane-dimethylsiloxane copolymer	
Formlabs Clear FLGPCL02	Résine commerciale de 3DSystems	Confidentiel
Gel-MA	Cell-laden gelatin methacrylate	-
Genomer 1122	2-[[Butylamino]carbonyloxy] ethyl acrylate	

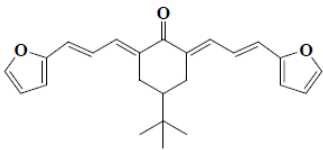
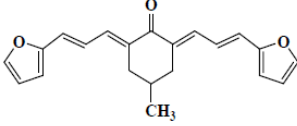
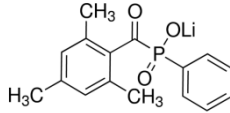
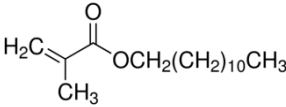
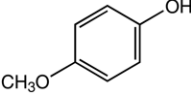
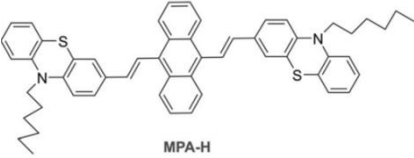
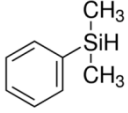
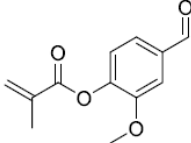
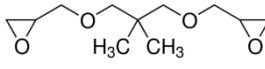
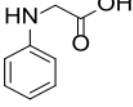
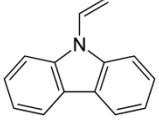
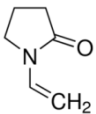
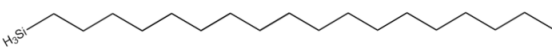
Annexes

Désignation	Nom complet	Formule chimique
GDM	Glycerol dimethacrylate	
HA	Hydroxyapatite	
HDDA	1,6-hexanediol diacrylate	
HDEODA	Ethoxylated(2) 1,6-hexanediol diacrylate	
HEMA	2-hydroxyethyl methacrylate	
H-Nu 254	[4-(octyloxy)phenyl](phenyl)iodonium hexafluoroantimonate diphenyliodonium	
H-Nu 470	5,7-diiodo-3-butoxy-6-fluorone	
HPMA	Hydroxypropyl methacrylate	
I250	(4-Methylphenyl) [4-(2-methylpropyl)phenyl] iodonium hexafluorophosphate	
IBOA	Isobornylacrylate	
IDA	Isodecyl acrylate	
Iod1	Diphenyliodonium hexafluorophosphate	
Iod2 = Speedcure 938	Bis-(4-tert-butylphenyl) iodonium hexafluorophosphate	
Iod3	Bis(4-methyl phenyl)iodonium hexafluorophosphate	

Annexes

Désignation	Nom complet	Formule chimique
Iod4 = Speedcure 939	4-isopropyl-4'-methyl-diphenyliodonium tetrakis(pentafluorophenyl) borate	
Irgacure 184	1-Hydroxycyclohexyl phényl cétone	
Irgacure 369	2-Benzyl-2-diméthylamino-1-(4-morpholinophényl)-butanone-1	
Irgacure 784	Bis(.eta.5-2,4-cyclopentadien-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)-phényl) titanium	
Irgastab UV10	Bis(2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy-4-yl) sebacate	
Ivocerin	Bis(4-méthoxybenzoyl) diéthylgermanium	
J-OCH ₃	1-amino-6-(4-méthoxyphényl)-4-méthyl-naphthalène-2-carbonitrile	
KC-C	Ethyl 3-(4'-phényl)-3-oxopropionate	
KC-D	Ethyl 3-(4'-fluorophényl)-3-oxopropionate	
Ketone 3	(3E,5E)-1-éthyl-3,5-bis(furan-2-ylméthylène)piperidin-4-one	
Ketone 8	2,6-bis((1H-pyrrol-2-yl)méthylène)-4-méthylcyclohexan-1-one	

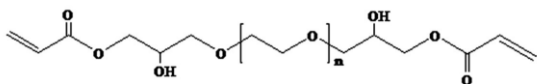
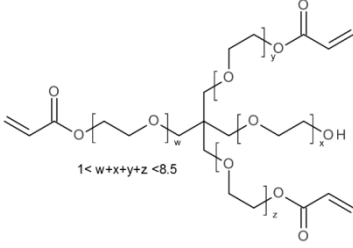
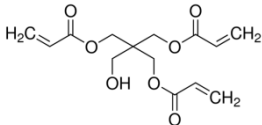
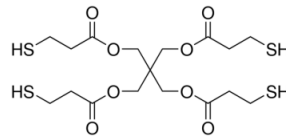
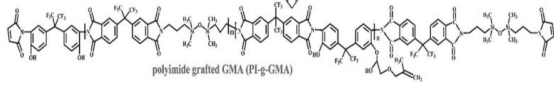
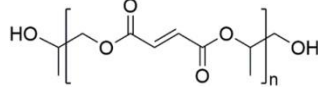
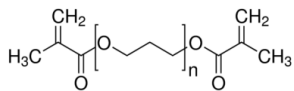
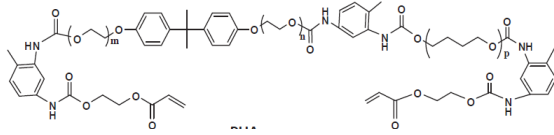
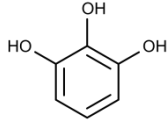
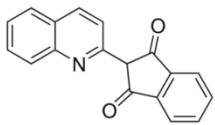
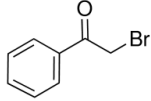
Annexes

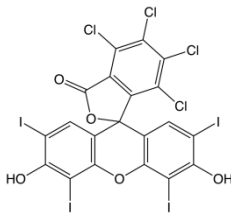
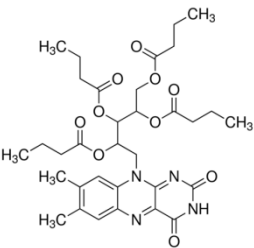
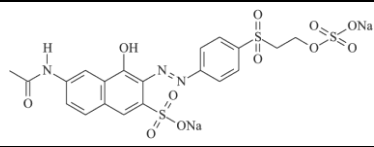
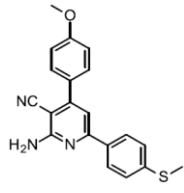
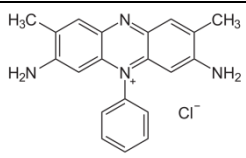
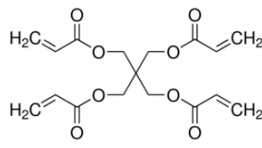
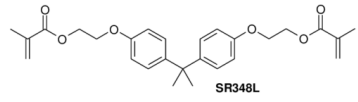
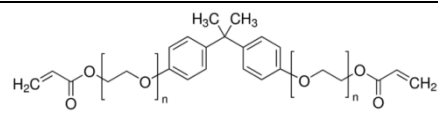
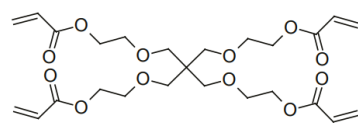
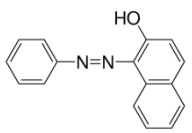
Désignation	Nom complet	Formule chimique
Ketone 9	4-(tert-butyl)-2,6-bis((E)-3-(furan-2-yl)allylidene)cyclohexan-1-one	
Ketone 10	2,6-bis((E)-3-(furan-2-yl)allylidene)-4-methylcyclohexan-1-one	
LAP	Lithium phenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinate	
LMA	Lauryl methacrylate	
MEHQ	Hydroquinone monomethyl ether (ou 4-Methoxyphenol)	
MPA-H	9,10-bis((E)-2-(10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)vinyl)anthracene	
MPS	Dimethylphenylsilane	
MV	Methcrylated vanillin	
Nanopox A611	Silica reinforced cycloaliphatic epoxy resin	Confidentiel
NGDE	Neopentyl glycol diglycidyl ether	
NPG	N-phenylglycine	
NVK	N-vinylcarbazole	
NVP	N-vinylpyrrolidone	
ODS	Octadecylsilane	

Annexes

Désignation	Nom complet	Formule chimique
Oracet Yellow 130 = Solvent Yellow 83	4,4'-methylidenebis(5-methyl-2-phenyl-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-one)	
Orasol Red 365	1:2 chrome complex	Confidentiel
OXE	(E)-10-(2-(acetoxymino)butanoyl)-7-hexyl-4-methylpyrano[3,2-c]carbazol-2(7H)-one	
PANI-HCl	Polyaniline acidifiée	
PCDA	10,12-pentacosadiynoic acid	
PDMS-E	End-terminated methacryloxypropyl poly(dimethyl siloxane)	
PDMS-S	Copolymer of methacryloxypropyl poly(dimethyl siloxane) and poly(dimethyl siloxane)	
PDMS-Vi	α,ω-vinyl terminated polydimethylsiloxane	
PEAAM	Polyester acrylate amine modified	Non spécifié
PEG 400	Polyethylene glycol 400g/mol	
PEG-BAPO	Poly(ethylene glycol) substituted BAPO derivative	
PEGDA	Polyéthylène glycol diacrylate	
PEGDMA	Polyéthylène glycol diméthacrylate	

Annexes

Désignation	Nom complet	Formule chimique
PEGGEA	Polyethylene glycol diglycidyl ether diacrylate	
PET5EO3A	Ethoxylate pentaerythritol triacrylate	
PETA	Pentaerythritol tiracrylate	
PETMP	Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)	
Pi-g-GMA	Non spécifié	
PPF	Poly(propylene fumarate)	
PPGDMA	Polypropylene glycol dimethacrylate	
PR48	Autodesk Standard Clear Prototyping Resin	SR494 39,776% Ebecryl 8210 39,776% Genomer 1122 19,888% m
PUA	Polyurethane acrylate	
PYR	Pyrogallol	
Quinoline Yellow SS	Sodium 2-(1,3-dioxindan-2-yl)quinolinedisulfonate	
R-Br	Phenacyl bromide (2-bromoacetophenone)	

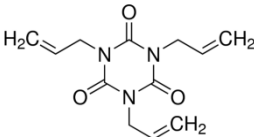
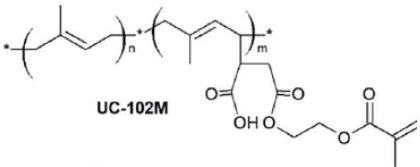
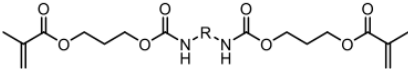
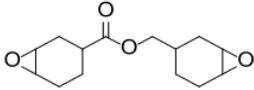
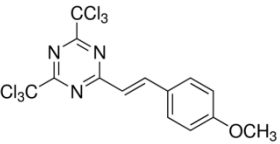
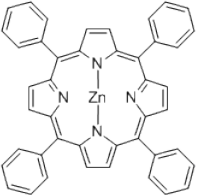
Désignation	Nom complet	Formule chimique
RB	Rose Bengale	
RFT	Riboflavine Tetrabutyrate	
RO16	Reactive Orange 16	
S8	2-amino-4-(4-methoxyphenyl)-6-(4-methylthiophenyl)-pyridine-3-carbonitrile	
Sarbio 7202	Polyester tetraacrylate oligomer	Confidentiel
SFH ⁺	Safranine O	
SR295	Pentaerythritol tetraacrylate	
SR348L	Ethoxylated (2) bisphenol A dimethacrylate	
SR349	Ethoxylated Bisphenol A diacrylate	
SR494	Alkoxyated pentaerithritol tetraacrylate	
Sudan I (Solvent Yellow 14)	1-Phenylazo-2-naphthol	

Annexes

Désignation	Nom complet	Formule chimique
Sudan II (Solvent Orange 7)	1-(2,4-Xylylazo)-2-naphthol	
Sudan III (Solvent Red 23)	1-[4-(Phenylazo)phenylazo]-2-naphthol	
Sudan IV (Solvent Red 24)	1-[(E)-{2-méthyl-4-[(E)-(2-méthylphényl)diazényl]phényl}diazényl]naphtalène-2-ol	
Sudan Black (Solvent Black 3)	(2,2-dimethyl-1,3-dihydroperimidin-6-yl)-(4-phenylazo-1-naphthyl)diazene	
Sudan Yellow 177	Non spécifié	Non spécifié
T1	2,4-diethyl-7-[4-(N-phenylanilino)phényl]thioxanthen-9-one	
TBP-TPA	(nitrilotris(benzene-4,1-diyl))tris(phenylmethanone)	
TEGDMA	Triethyleneglycol dimethacrylate	
TEOHA	Triethanolamine	
TER-Ph-5	2-amino-4-[4-(4-methylsulfanylphényl)phényl]-6-phénylbenzène-1,3-dicarbonitrile	
TER-ST-5	2-amino-4-[4-[(E)-2-(4-méthylsulfanylphényl)vinyl]phényl]-6-phényl-benzène-1,3-dicarbonitrile	
Thermoplast Yellow 104 = Solvent Yellow 93	5,5-diméthyl-2,2-diphényl-1,2,2,4-tétrahydro-4,4-méthanylylidène-bis-pyrazol-3-one	

Désignation	Nom complet	Formule chimique
Tinuvin 123	Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate	
Tinuvin 171	Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methyl-	
Tinuvin 328	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol	
Tinuvin Carboprotect	2-(2-hydroxyphenyl)-benzotriazole derivative	
TMA	4,N,N-trimethylaniline	
TMPMP	Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)	
TMPTA	Trimethylolpropane triacrylate	
TPET	Trimethylolpropane ethoxylated triacrylate	
TPGDA	Tripropylene glycol diacrylate	
TPO	2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl phosphine oxide	
TPO-L	Ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenyl phosphinate	

Annexes

Désignation	Nom complet	Formule chimique
TTT	Triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione	
UC-102M	Liquid isoprene rubber functionalized with methacrylate groups	
UDMA	Urethane dimethacrylate	
UV-1995	Red-shifted UV absorber, up to 475nm	Confidentiel
UVACURE 1500	(3,4-epoxycyclohexane)methyl 3,4-epoxycyclohexylcarboxylate	
Variquat CC-59	Confidentiel	Confidentiel
Yellow triazine	2-(4-Methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine	
ZnTPP	Zinc tetraphenylporphyrine	

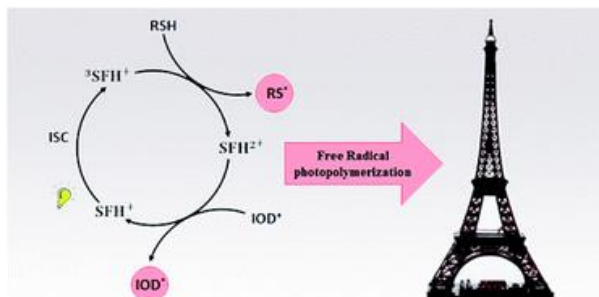
Références bibliographiques

- [1] R. Scopigno, P. Cignoni, N. Pietroni, M. Callieri and M. Dellepiane, *Computer Graphics Forum* **2017**, 36, 6–21.
- [2] L. Vassos (3D Hubs), *How to design parts for Material Jetting 3D Printing*, consulté à l'adresse : <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/how-design-parts-material-jetting-3d-printing/>
- [3] 3DExperience (Dassault Systèmes), *Procédés – Fabriquer*, **2018**, consulté à l'adresse : <https://make.3dexperience.3ds.com/processes/introduction-to-additive-processes>
- [4] M. Solanski (FAB Academy), *3D Scanning and printing*, **2019**, consulté à l'adresse : <http://fabacademy.org/2019/labs/cept/students/maharshi-solanki/assignments/week06/>
- [5] B. Redwood (3DHubs), *Technologies de fabrication additives : un aperçu*, consulté à l'adresse : <https://www.3dhubs.com/fr/bases-de-connaissances/technologies-fabrication-additives-apercu/>

TRAVAUX CONNEXES

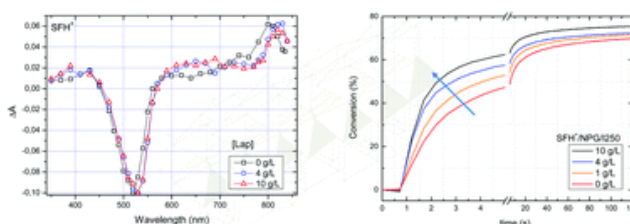
Par-delà la ligne directrice de la thèse, des contributions substantielles ont été apportées aux travaux afférents présentés ci-après, dont les thèmes sont respectivement :

- Un nouveau système photoamorceur à trois composants pour l'impression 3D DLP permettant une haute résolution et un faible retrait des pièces obtenues



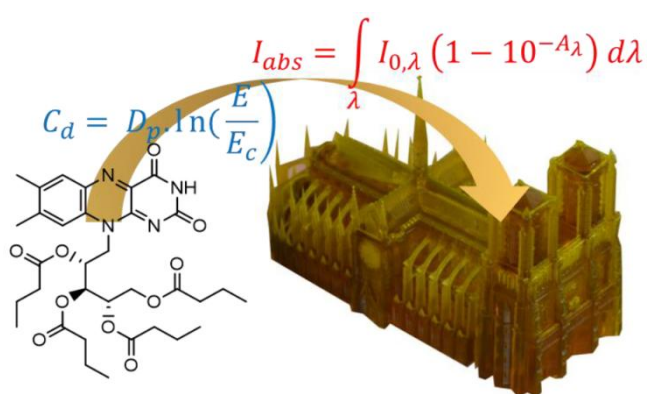
A. Nejadebrahim, M. Ebrahimi, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn, C. Ley et B. Métral, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 39709-39720.

- Un système photoamorceur à trois composants hybride organique-inorganique pour l'impression 3D DLP



C. Ley, A. Ishak, B. Metral, J. Brendle et X. Allonas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 20507-20514.

- Un modèle simple pour déterminer les paramètres photochimiques d'une formulation pour l'impression 3D DLP composée d'un système photoamorceur à deux composants et d'une résine biosourcée



En cours de publication

PAPER

Cite this: *RSC Adv.*, 2019, 9, 39709

A new safranin based three-component photoinitiating system for high resolution and low shrinkage printed parts *via* digital light processing†

Atefeh Nejadebrahim,^a Morteza Ebrahimi,^a *^a Xavier Allonas, *^b Céline Croutxé-Barghorn, ^b Christian Ley^b and Boris Métral^b

Additive manufacturing or 3D printing has attracted the interest of researchers in industry and academia because of its outstanding features. In this study, a new three-component photoinitiating system (PIS) consisting of safranin O (SFH⁺), thiol derivatives and diphenyl iodonium salt was used for the free radical photopolymerization of a diacrylate monomer (SR349) in DLP 3D printing. The photoinitiating characteristics of this PIS were evaluated and advantageously compared to those of a conventional PI (TPO) by using RT-FTIR. It is shown that the proposed PIS could be used as an efficient PIS for free radical photopolymerization. In addition, the resolution and shrinkage of printed parts in the presence of this three-component PIS were measured and compared to those printed using TPO as a photoinitiator. The resolution of printed parts was determined by using SEM and profilometry techniques. In addition, photorheometry was used to evaluate the linear shrinkage of samples. Moreover, the initiating mechanism of the three-component PIS was studied by using laser flash photolysis (LFP). A photocyclic mechanism was outlined for the three-component PIS which demonstrated this mechanism would be very beneficial for DLP 3D printing.

Received 21st September 2019
Accepted 26th November 2019

DOI: 10.1039/c9ra09170j

rsc.li/rsc-advances

Introduction

In the 1980s, three dimensional (3D) printing or additive manufacturing (AM) was first introduced as a technology for fabricating 3D objects using a computer-aided design (CAD) file.^{1–3} Thanks to its ability to produce complex geometries in a simple one-step process, little waste of material, and being user-friendly, the applications of this technology in different fields such as medical implants and prosthetics,^{4,5} digital dentistry,^{6,7} tissue engineering,^{8,9} the aerospace industry,^{10,11} construction^{12,13} and sensors¹⁴ are growing fast. It is expected that the world's 3D printing market would experience 18% growth annually and reach up to 23 billion USD by 2022.¹⁵

Vat photopolymerization is one of the most popular 3D printing techniques utilizing a light source for solidifying a photopolymer.^{16,17} Digital light processing (DLP), based on vat photopolymerization method, is very similar to lithography and is also known as dynamic mask photolithography.³ Build time, oxygen sensitivity and adhesion between different layers are improved in this technique.^{18,19} However, vertical resolution,

dimensional accuracy, and shrinkage are still the main challenges of DLP 3D manufactured parts.^{20–22} Vertical resolution depends on the penetration depth of incident light into liquid photopolymer. Several researches have studied and tried to solve this challenge by using different types of light absorbers and inhibitors in formulations.^{23,24} Zissi *et al.* studied the influence of adding a non-reactive absorbing chemical on the depth of cure in a 3D printing system.²⁵ They reported that the cure depth and width could be controlled by adjusting the photoabsorber concentration. Choi *et al.* investigated the effect of different concentrations of Tinuvin@327, as a light absorber, on the quality of fabricated objects. It was demonstrated that not only light absorber concentration but also exposure energy could affect the resolution of complex geometries.²⁶ Chin *et al.* studied the effect of a red-shifted UV absorber (Tinuvin@CarboProtect®) on cure depth and kinetics in visible light initiating resin for 3D printing. They illustrated an enhancement in the geometrical and dimensional accuracy of stereolithography process operating under visible blue light.²⁷ However, Zabti *et al.* showed that the presence of light absorbers such as Tinuvin@327 in formulation increased dimensional error which could be originated from shrinkage.²⁸

Shrinkage, as the other main challenge, was studied by several researches.²⁹ For example, Stampfl *et al.*³⁰ and Schoerpf *et al.*³¹ used monofunctional monomers and chain transfer agents and Chiappone *et al.*³² proposed using acrylate/epoxy hybrid systems to overcome this problem to some extent.

^aPolymer and Color Engineering Dept., Amirkabir University of Technology, 424 Hafez Ave., Tehran, Iran. E-mail: ebrahimi@aut.ac.ir

^bLaboratory of Molecular Photochemistry and Engineering, University of Haute Alsace, 3b Rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9ra09170j

However, these strategies caused other problems such as deterioration of long-term mechanical properties of photo-cured systems and also the requirement of using dual photoinitiator systems (*i.e.*, radical and cationic photoinitiators), respectively.

In recent years, visible light initiating systems have been highly regarded in order to solve some UV radiation issues such as high heat build-up, safety, and curing of thick samples.^{33,34} However, there is very limited photoinitiator leading to photo-dissociation in the visible region.³⁵ Therefore, using two/three-component photoinitiating systems (PIS), consisting of a photosensitizer and one or two coinitiator(s) have been pointed out. In these systems, the active species are usually generated *via* an electron/energy transfer between a photosensitizer and coinitiator.³⁶ The photosensitizer is typically an organic dye such as safranin,³⁷ methylene blue,³⁸ rose bengal³⁹ or ketone sensitizer like isopropyl thioxanthone (ITX).⁴⁰ The second 3 component is an electron or/and a hydrogen donor that is usually an amine or thiol, and the third component is an electron acceptor such as onium salt.⁴¹

According to previous studies, safranin O (SFH⁺) can be used as a high-performance photosensitizer in two- or three-component photoinitiating systems. Several researchers have reported the radical generation ability of safranin in combination with different coinitiators.^{42–45} Therefore, in this study, a three-component PIS based on safranin O was employed in digital light processing 3D printing to investigate the dual function of the dye as photosensitizer and photoabsorber. As mentioned before, the former was responsible for active species production and the latter could play a role in controlling the curing depth and improving the vertical resolution of printed parts. For this purpose, a combination of safranin O, thiol derivative and onium salt was chosen as three-component PIS in an ethoxylated diacrylate system (SR349). In addition, the effect of curing protocol of this PIS on shrinkage was investigated. The performances of this new three-component PIS regarding resolution and shrinkage were compared to those obtained using diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (TPO) as photoinitiator. Finally, the photochemical mechanisms associated with the generation of the active species in this PIS were investigated.

Experimental

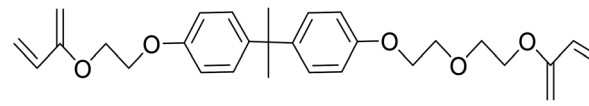
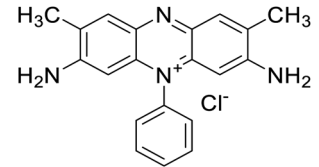
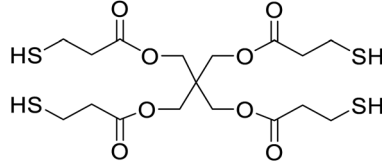
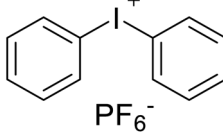
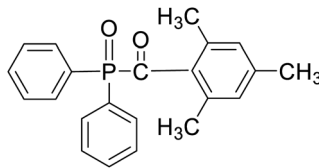
Materials

Safranin O (SFH⁺) (dye content > 85%), pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (RSH, 95%), diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO) and dimethyl sulfoxide (DMSO) were purchased from Sigma-Aldrich. Diphenyliodonium hexafluorophosphate (IOD⁺, 98%) was obtained from TCI. Ethoxylated (3) bisphenol A diacrylate (SR349) was obtained from Sartomer. Acetonitrile (99.97%) and isopropyl alcohol were received from Biosolve. All chemicals were used as received. Chemical structures of the main materials are shown in Table 1.

DLP printing system

B9Creation V1.2 3D printer (B9Creator Company, USA) was used for printing complex geometries to study the resolution and

Table 1 Chemical structures of used materials

Name	Structure
SR349	
SFH ⁺	
RSH	
IOD ⁺	
TPO	

shrinkage properties of the printed parts. The appropriate file format of black and white images of sliced samples was produced by B9Creator software. The radiation was provided by using a modified D912HD projector (Vivitek) with a cut-off filter in the range of 380–800 nm. The radiation intensity measured at the surface of the vat was 170 mW cm⁻².

The 3D printer had an X–Y resolution of 30 μm, the layer thickness was adjusted on 20 μm and each layer was exposed to radiation for 6 s, while the exposure time for the first two layers was set to be 30 s. Printed parts were submerged in 90% isopropyl alcohol for less than a minute to wash off the surface from unreacted monomers. The printed parts were air-dried at room temperature before post-curing under a medium pressure mercury lamp for about 60 seconds.

For characterization and comparing the X–Y and Z resolutions of printed samples, a 3D benchmark design was selected from Auto desk Ember website shown in Fig. 1. The minimum size printed accurately in each direction was considered as X–Y and Z resolution of the samples.

Two formulations for 3D printing were prepared, as shown in Table 2. The first one consist of SR349 monomer, which was diluted with 10 phr DMSO and three-component PIS based on SFH⁺/RSH/IOD⁺. The composition of the three-component PIS was designed according to literature and this sample was named 3KSRD. In the second sample, TPO was used as one of the most commonly used photoinitiators in photoinduced 3D

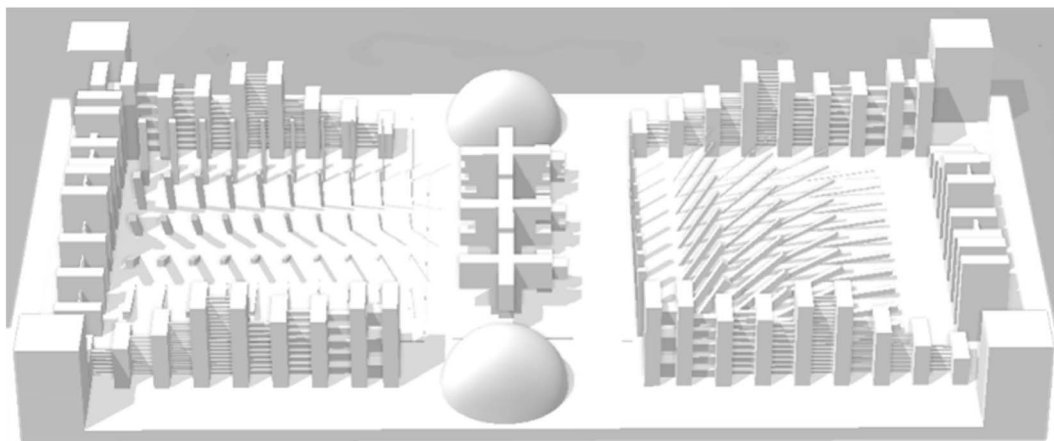


Fig. 1 3D view of benchmark design used for X–Y and Z resolution.

Table 2 Composition of the 3D printing sample formulation

Sample code	Composition
3KSRD	SR349/DMSO (10 phr)/SFH ⁺ (0.2 phr)/RSH(3 phr)/IOD ⁺ (3 phr)
1KTPO	SR349/DMSO (10 phr)/TPO(1 phr)

printing techniques. This sample was named 1KTPO as a reference to compare the performance of the new proposed PIS with that of a conventional one.⁴⁶ In order to compare the results obtained with 1KTPO and 3KSRD, the TPO concentration was adjusted to obtain the same final conversion as 3KSRD sample. Therefore, the appropriate concentration of TPO was found to be 1 phr. Worth mentioning that the concentrations of SR349 and DMSO were kept the same to avoid any interference on the printing properties such as resolution, shrinkage and dimensional accuracy.

Characterization and measurements

Vertex 70 FTIR spectrophotometer (Bruker Optik GmbH, Germany) in its real-time mode was used to study the photopolymerization kinetics of formulations. The resolution of spectra was equal to 4 cm^{-1} . Samples were irradiated by a xenon lamp (Hamamatsu L9566-04) when IR spectra were recorded. It should be mentioned that the irradiation wavelength was adjusted at $\lambda < 395\text{ nm}$ by using a cut-off filter. Light intensity at the sample surface was set to be 230 mW cm^{-2} . The reference sample (containing TPO) was irradiated by a 395 nm LED device (Roithner Laser Technik) which provided 100 mW cm^{-2} intensity at the surface of the sample. The degree of C=C conversion, C , was calculated according to eqn (1):

$$C (\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

where A_0 and A_t are the area of the IR absorption band at 1637 cm^{-1} of samples at the starting point and time t , respectively. All spectra were baseline-corrected before the integration with the software OPUS 7.0. To be sure about the reproducibility

of the results, each experiment was repeated at least three times. Finally, the rate of photopolymerization, R_p , was determined from the slope of the conversion-time profile.

Linear shrinkage measurements of samples were conducted based on Shah *et al.* method,⁴⁷ by using an MCR 302 rheometer from Anton Paar, which was combined with a light source accessory for the curing of samples. The experimental setup is presented in Fig. 2. The test was performed in the oscillation mode of the rheometer. The smooth aluminum plate was fixed at an initial 0.5 mm gap and a zero Newton normal force was applied to samples. The samples were irradiated in the same condition as RT-FTIR analysis. The light was directed under a glass plate by using an optical fiber, which would allow the photopolymerization of samples. The shrinkage of sample led to the gap reduction. So the variation of the gap during the photopolymerization would represent the shrinkage according to eqn (2), where the d_{final} and d_{initial} are the distance between the glass and aluminum plate at the beginning and end of photopolymerization, respectively.

$$\text{Shrinkage} (\%) = \left(1 - \frac{d_{\text{final}}}{d_{\text{initial}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Scanning electron microscopy (SEM) was performed in order to investigate the quality of printed specimen (FEI Quanta 400 microscope, Thermo fisher scientific, DEU). The imaging was carried out under low vacuum condition.

The size and shape of printed pattern were evaluated by an optical profilometer (Altisurf 500 workstation, Altimet, FRA) equipped with a microforce sensor for solid films.

Cary 4000 UV-vis spectrophotometer (Agilent Technologies, USA) was used to determine the UV-visible spectra of samples at room temperature. Acetonitrile was used as a solvent for the preparation of samples.

Triplet-triplet absorption and photobleaching spectra were measured by using an LP900 laser flash photolysis analyzer (Edinburgh Instruments, UK). The details of the instrument, its accessory, experiment conditions and procedure were reported elsewhere.⁴⁸ It would be noted that the light excitation was

performed at $\lambda_{\text{exc}} = 518 \text{ nm}$ because SFH^+ has a maximum absorption at this wavelength. The constant of quenching rate of excited states (k_q) was determined by using a well-known Stern–Volmer equation:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_q[Q] \quad (3)$$

which τ and τ_0 are the lifetime of triplet state in the presence and absence of quencher Q, respectively.

Results and discussion

As mentioned before, 1KTPO sample was designed to have the same final conversion as 3KSRD system. This could be seen in Fig. 3, where the photopolymerization kinetics of the two samples were studied using RT-FTIR technique. However, it should be noted that the polymerization for 1KTPO sample was found to be four times faster than that for 3KSRD system.

Effect of PIS on resolution

Most of the TPO based systems contain a UV absorber which increases the absorbance and decreases the penetration depth of light. In this study, no absorber was added to the sample in order to study the intrinsic resolution obtain with the different PIS. X–Y and Z resolutions of both 3KSRD and 1KTPO samples are gathered in Table 3 as evaluated from the printed benchmark design (Fig. 4). It can be seen that 3KSRD resolution was

clearly better than that of 1KTPO in all directions. This is particularly the case in the Z direction. In that case, it seems that SFH^+ could successfully control the penetration depth of incident light by its light-absorbing capability. To support this justification, the penetration depth, D_p , of the light in the presence of safranin and TPO compound was calculated by using eqn (4).³

$$D_p = \frac{1}{2.3(\varepsilon_I[I] + \varepsilon_A[A])} \quad (4)$$

where ε_I and ε_A are the molar extinction coefficient of initiator and absorber (when present), respectively, and $[I]$ and $[A]$ are the concentration of initiator and absorber, respectively. Based on the values reported for the molar extinction coefficients in the literature^{45,49} and keeping in mind that no absorber was used in this study, the D_p of 3KSRD sample was found to be significantly smaller than that of 1KTPO (*i.e.*, 40 vs. 600 μm). It approves that SFH^+ had a dual-function as photosensitizer and photoabsorber in the system.

Table 3 Dimensional resolution measurements

Sample	X-resolution (μm)	Y-resolution (μm)	Z-resolution (μm)
1KTPO	500	500	>1000
3KSRD	100	100	100

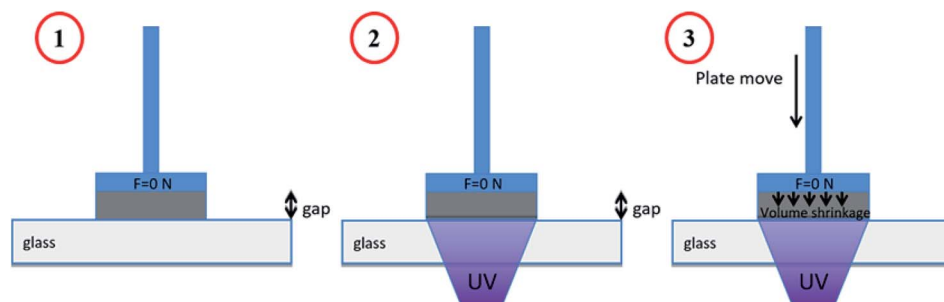


Fig. 2 Schematic representation of the shrinkage measurement apparatus.

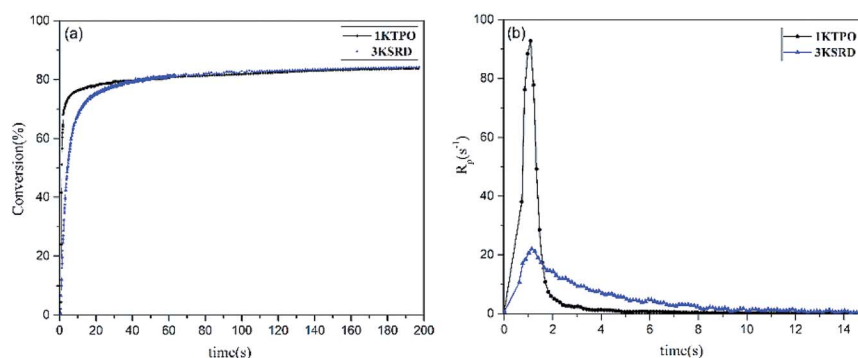


Fig. 3 Comparison of 3KSRD and 1KTPO polymerization: (a) conversion (b) rate of photopolymerization.

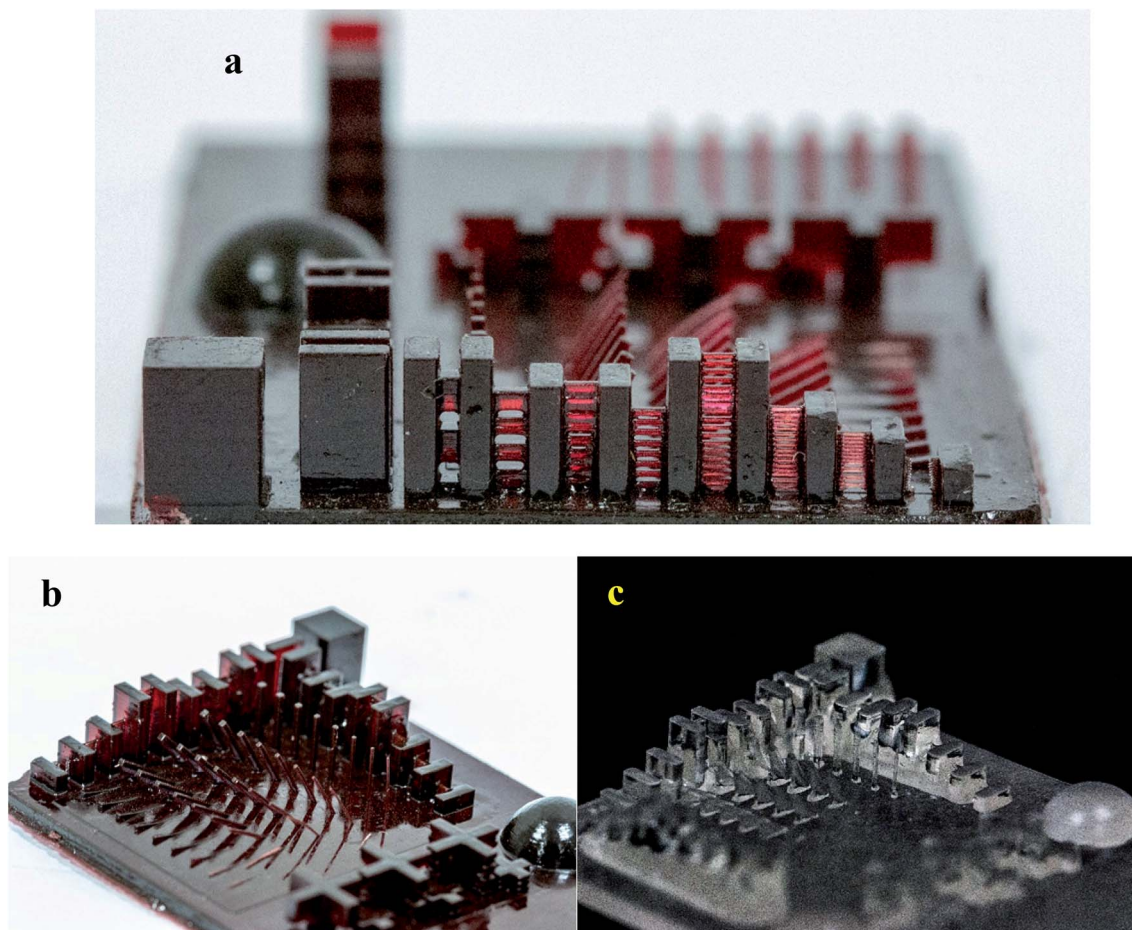


Fig. 4 Photographs of the printed benchmark design for (a) 3KSRD sample (Z-resolution), (b) 3KSRD sample and (c) 1KTPO sample.

Effect of PIS on shrinkage

As noted earlier, shrinkage in printed parts is an important issue intrinsically due to the free radical photopolymerization.^{21,28} For this reason, the effect of new proposed PIS on the shrinkage was studied by photorheometry technique. As can be seen in Fig. 5, the linear shrinkage of 3KSRD and 1KTPO were measured to be 0.9 and 4.2%, respectively. It means that the shrinkage of printed part improved significantly when the three-component PIS was used. As the monomer and photopolymerization conditions are almost the same for both samples, different behavior of the two systems could be related to the different photoinitiating systems. In fact, as seen previously in Fig. 3, the polymerization rate of 1KTPO system was remarkably higher than that for 3KSRD system which led to a higher inhomogeneity and internal stress formation in the cured sample. It seems that this higher inhomogeneity and internal stress caused a more considerable shrinkage in 1KTPO system.

It is worth mentioning that our proposed new three-component PIS (*i.e.*, SFH⁺/RSH/IOD⁺) could provide a soft-start curing protocol which caused achieving relatively high conversion and low shrinkage in an appropriate time. In other words, 3KSRD sample with a slow rate of polymerization may

facilitate the relaxation of the polymer chain, thereby leading to a lowering of the shrinkage.^{50,51}

Considering the high resolution and low shrinkage of 3KSRD sample, the capability of this formulation for the

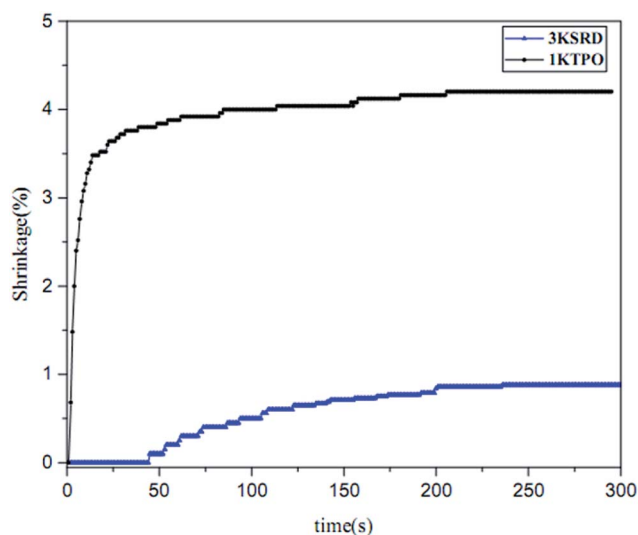


Fig. 5 Effect of PIS on shrinkage.

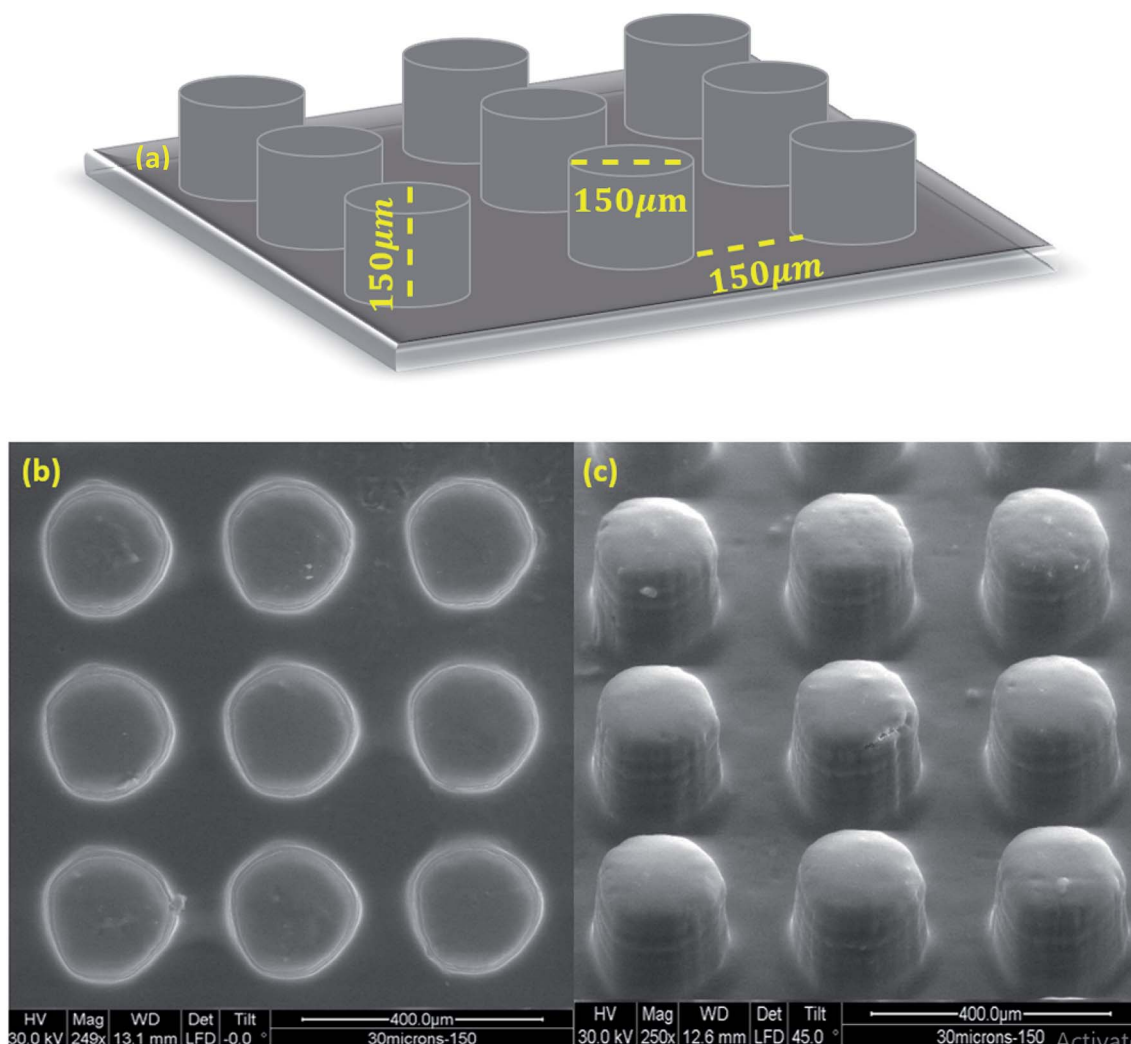


Fig. 6 (a) Schematic image of simple micro-featured pattern, (b) and (c) SEM images of fabricated microstructures by 3KSRD formulation from different angles.

printing of a simple and a complicated (*i.e.* Eiffel tower) micro-featured pattern was demonstrated. The simple micro-featured pattern included vertical cylinders with 150 μm height and 150 μm diameter, as shown in Fig. 6a. The pattern was successfully printed with reasonable fidelity. The topography and profilometry of the printed objects were shown in

Fig. 6b, c and 7, respectively. These figures confirmed clearly the dimensional accuracy and high resolution of printing system.

In addition, the photograph of a 3D printed mini-Eiffel tower was depicted in Fig. 8. As can be seen, all the details of the tower were correctly printed.

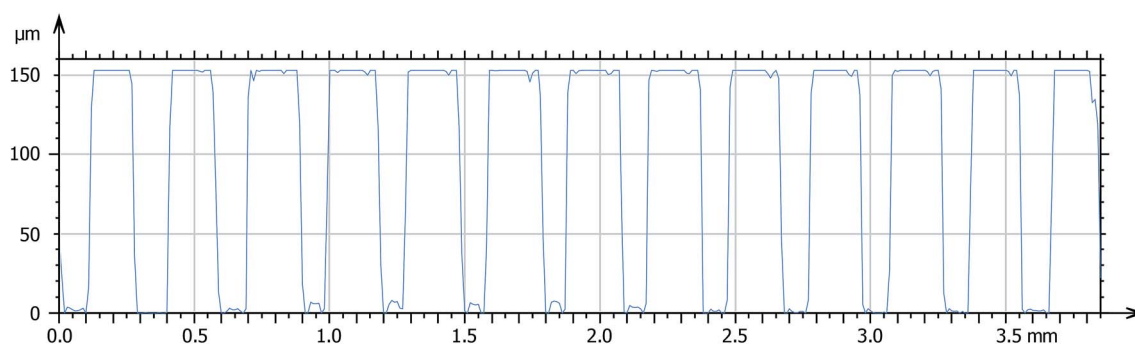


Fig. 7 Lateral profile of printed cylinder from 3KSRD sample with 150 μm in height and diameter.

Photopolymerization kinetics

The conversion and photopolymerization rate of two-component (*i.e.*, 2KSR and 2KSD samples) and three-component PIS (*i.e.*, 3KSRD sample) were studied to understand the effect of each coinitiator on the photopolymerization kinetics.^{48,52} The specifications of the samples and the results are compiled in Table 4 and Fig. 9.

The results show that both two-component PIS and the three-component PIS, could initiate the free radical photopolymerization quite effectively. However, the final conversion and polymerization rate of 2KSR and 2KSD were found to be considerably lower than that of 3KSRD. It seems that the lower number of created radicals in the two-component PIS in comparison to that of three-component PIS is much lower, thereby leading to slower conversion rates.^{36,53}

By looking more closely to the first seconds of polymerization in Fig. 9, it can be seen that there was an inhibition time (about 3.5 s) in both 2KSD samples. Indeed, aryl radicals produced by the SFH⁺/IOD⁺ reaction in the 2KSD system were prone to molecular oxygen. By contrast, thiyl radicals in SFH⁺/RSH system are less sensitive to oxygen inhibition and, therefore, lead to lower inhibition time.⁴⁸

In addition, Fig. 10 shows that the maximum rate of polymerization for 3KSRD was found to be three times higher than those for 2KSR and 2KSD samples. The higher reactivity of

Table 4 Sample formulation, degree of conversion and polymerization rate

Sample	Composition (phr) SFH ⁺ /RSH/IOD ⁺	Conversion (%)	Maximum rate of polymerization (s ⁻¹)
2KSD	0.2/—/3	60	5.4
2KSR	0.2/3/—	64	4.1
3KSRD	0.2/3/3	84	22.0

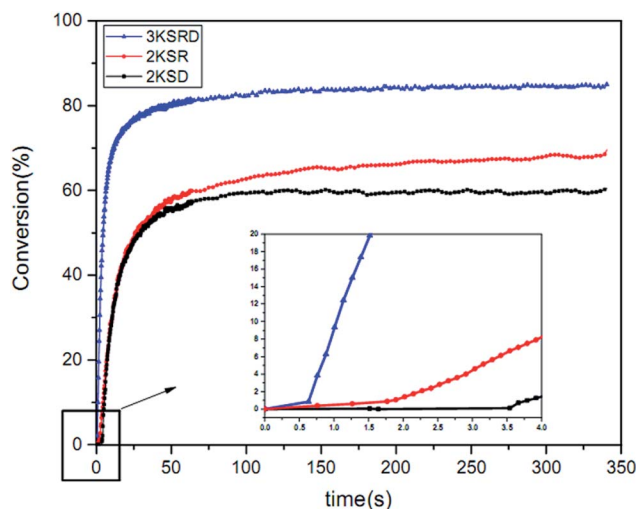


Fig. 9 Conversion vs. time for two- and three-component PIS samples.



Fig. 8 Photograph of a 3D printed Eiffel tower by using 3KSRD sample.

three-component system could be explained by different mechanism as deeply studied recently. Indeed, two mechanisms can be introduced to explain these observations. Firstly, both coinitiators can react in parallel with the excited state of the photosensitizer, leading to higher production of radicals. In that case, no synergistic effect occurs and the efficiency is directly related to the excited state quenching efficiency by both coinitiators.⁵¹ Secondly, sequential reactions in which one of the coinitiators reacted with the excited photoinitiator and then followed by the reaction of the second coinitiator with the photoproduct formed from the photoinitiator in the first reaction. In addition, the ground state photoinitiator was recovered through this second reaction which could absorb the light and react again, leading to a photocyclic initiating system.⁵³

Photoinitiation mechanism

In order to study the photoinitiating mechanisms of two- and three-component PISs, laser flash photolysis (LFP) experiments were performed. At first, the UV-vis spectra of SFH⁺ and the mixture of (SFH⁺/RSH/IOD⁺) were measured. As can be seen in Fig. S1,[†] the absorption spectrum of SFH⁺ had a maximum around 520 nm ($\epsilon = 44\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) and both coinitiators absorbed in the wavelength less than 375 nm. It was observed that the spectrum of SFH⁺ did not change by the addition of both coinitiators, so ground-state interactions between these

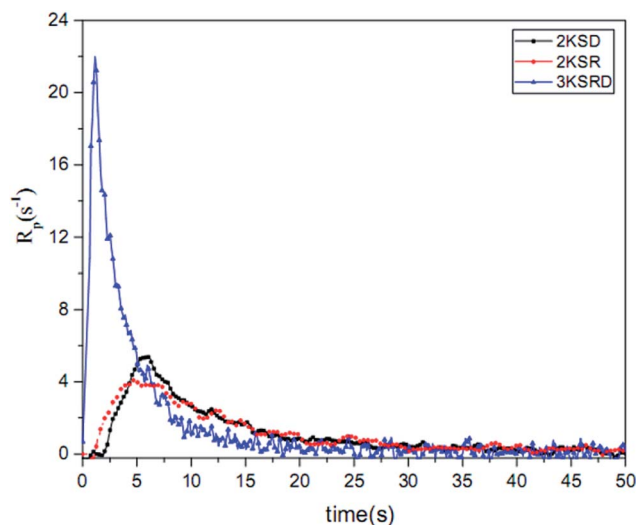


Fig. 10 Polymerization rate vs. time for two- and three-component PIS samples.

components could be discarded. In addition, it can be understood that only SFH^+ was excited when using visible light. On the other hand, it is well-known that the irradiation of SFH^+ does not initiate polymerization solely, thus the polymerization process would involve the excitation of the SFH^+ followed by further reactions.⁴⁵

It is worth mentioning that according to the transient absorption spectrum of SFH^+ , there were three distinct peaks at 430, 520 and 820 nm. The peaks at 430 and 820 nm belong to triplet-triplet absorption of SFH^+ ($^3\text{SFH}^+$) and the peak at 520 nm belongs to SFH^+ photobleached species. The absorption peaks of semi-oxidized and semi-reduced form of SFH^+ appeared in 420–430 nm range.⁵⁴

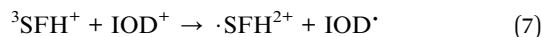
$\text{SFH}^+/\text{IOD}^+$. To understand the role of each component in active species production, firstly the photoinduced electron transfer (PET) reaction between $^3\text{SFH}^+$ and IOD^+ was evaluated. The reaction of SFH^+ triplet state ($^3\text{SFH}^+$) with diphenyl iodonium hexafluorophosphate as a strong electron acceptor should result in semi-oxidized SFH^+ ($\cdot\text{SFH}^{2+}$). The Gibbs free energy change of this reaction could be determined by using Rehm-Weller equation:

$$\Delta G_{\text{ET}} = E_{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A}) - E_{\text{T}} + C \quad (5)$$

where $E_{\text{ox}}(\text{D})$ refers to electron donor oxidation potential and $E_{\text{red}}(\text{A})$ is electron acceptor reduction potential, E_{T} is photo-initiator triplet state energy and C stands for a Coulombic term which is negligible in acetonitrile. Based on the data presented in Table S1,[†] the Gibbs free energy change was found to be -0.77 eV which indicates the spontaneous nature of the reaction.

Fig. 11 shows the results of LFP analysis for the reaction between $^3\text{SFH}^+$ and IOD^+ (eqn (6) and (7)). As shown in Fig. 11a, $^3\text{SFH}^+$ was found to decay faster when IOD^+ concentration increased. Furthermore, the formation of a permanent signal at 520 nm in Fig. 11b, implied that the concentration of SFH^+ decreased due to the reaction between $^3\text{SFH}^+$ and IOD^+ .

The quenching rate constant $k_{\text{q}}^{^3\text{SFH}^+/\text{IOD}^+}$ was calculated to be $5 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ by using Stern-Volmer plot, which was in agreement with previous reports.^{42,43} One of the products of eqn (7) (IOD^{\cdot}) could be dissociated into an active aryl radical (Ph) and a stable molecule (eqn (8)). These results were consistent with the RT-FTIR results: as it is shown in Fig. 9, free radical polymerization of 2KSD system could reach 60% final conversion that meant the aryl radicals could efficiently initiate the polymerization.



The photobleaching signal of SFH^+ in the presence of enough amount of IOD^+ , was followed by increasing the concentration of RSH to investigate the effect of the second coinitiator on the mechanism of three-component PIS. In other words, if there would be a photocyclic reaction, the photobleaching signal of SFH^+ would be returned to zero. It means that safranin dye in the ground state form was recovered by the reaction between ($\cdot\text{SFH}^{2+}$) and thiol. However, as can be seen in Fig. S2,[†] the photobleaching signal of the SFH^+ decreased when the amount of RSH was increased. This clearly indicated that no reaction occurred to recover SFH^+ in ground state. Furthermore,

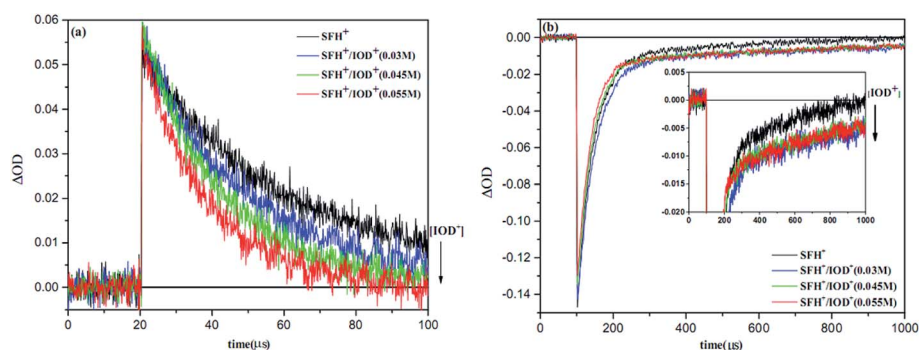


Fig. 11 (a) The decay of triplet-triplet absorption [$^3\text{SFH}^+$] measured at 820 nm and (b) ground state photobleaching of [SFH^+] recorded at 520 nm in the presence of various concentrations of IOD^+ ($\lambda_{\text{exc}} = 518$ nm, 6–7 mJ per pulse).

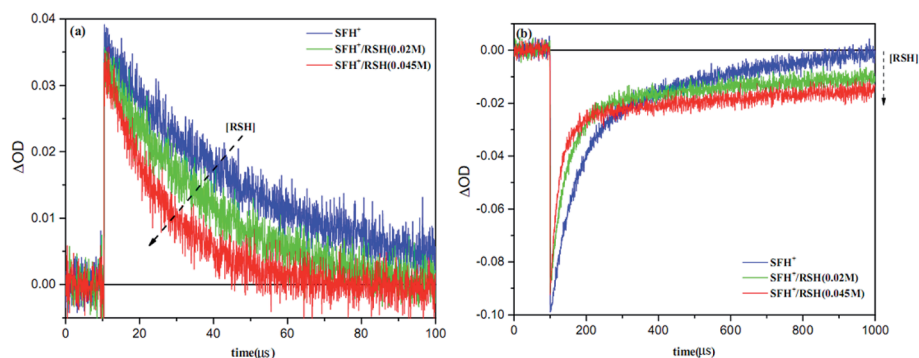
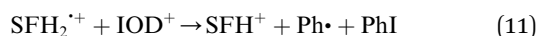
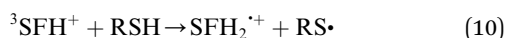


Fig. 12 (a) The decay of triplet-triplet absorption [$^3\text{SFH}^+$] measured at 820 nm and (b) ground state photobleaching of [SFH^+] recorded at 520 nm in the presence of various concentrations of RSH ($\lambda_{\text{exc}} = 518$ nm, 6–7 mJ per pulse).

the decrease in the photobleaching signal of SFH^+ in the presence of RSH could express that there was a parallel reaction between RSH and the residual amount of unreacted $^3\text{SFH}^+$.

SFH⁺/RSH. One of the possible ways of producing active species in the proposed three-component PIS was the reaction between $^3\text{SFH}^+$ and RSH as the primary photoreaction (eqn (9) and (10)). It seems that the neat electron transfer reaction between $^3\text{SFH}^+$ and RSH could be ignored due to its positive Gibbs free energy change (+0.31 eV). On the other hand, hydrogen abstraction reaction could occur between $^3\text{SFH}^+$ and RSH as a well-known hydrogen donor.^{55,56} Indeed, as shown in Fig. 12a, $^3\text{SFH}^+$ signal at 820 nm was effectively quenched by increasing the amounts of RSH and the quenching rate constant $k_q^{^3\text{SFH}^+/\text{RSH}}$ was calculated to be $7 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ which was in the same order of magnitude for aliphatic thiols.⁵⁷ The photobleaching signal of SFH^+ in the presence of RSH is shown in Fig. 12b. Generation of a permanent signal by adding RSH, would be a confirmation for eqn (10).^{58,59} Thiyl radicals produced in this reaction could initiate the radical polymerization which was in agreement with RT-FTIR results of 2KSR system.



As shown in Fig. 13, the photobleaching signal of SFH^+ in the presence of RSH came back to zero when IOD^+ was added to the system. This feature indicated that SFH^+ was efficiently recovered during the reaction (eqn (11)). Consequently, it could be concluded that there was a photocyclic reaction which could produce two different radical species (*i.e.*, $\text{RS}\cdot$ and $\text{Ph}\cdot$) which could both initiate the radical polymerization in a proper manner. Most importantly, synergistic effect of producing more active species and recovery of the photosensitizer in three-component PIS improved the polymerization rate and final conversion, as showed RT-FTIR results.

It is worth noting that SFH^+ acted as a photoabsorber in this system as well which improved the resolution of 3D printed

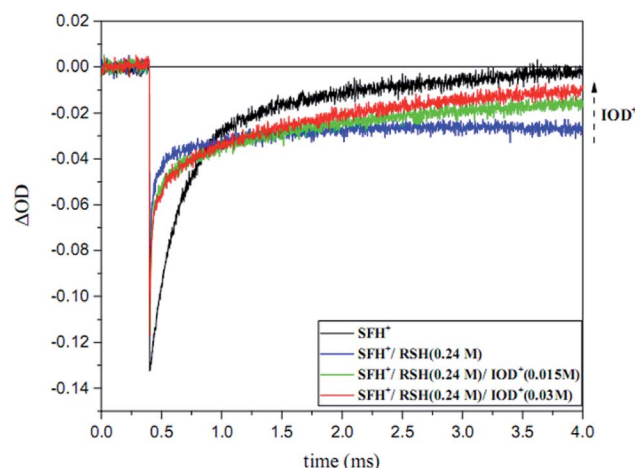


Fig. 13 Ground state photobleaching of [SFH^+] recorded at 520 nm in the presence of RSH at 0.24 M and various concentration of IOD^+ ($\lambda_{\text{exc}} = 518$ nm, 6–7 mJ per pulse).

articles. Therefore, the photocyclic behavior of SFH^+ would also be beneficial from this point of view.

Conclusions

A three-component photoinitiating system based on safranin was introduced to print complicated geometries by using digital light processing 3D printing. The following statements can be concluded from this work:

(1) The feasibility of using $\text{SFH}^+/\text{RSH}/\text{IOD}^+$ mixture as an efficient three-component PIS for free radical photopolymerization of diacrylate monomers (*i.e.*, SR349) was demonstrated.

(2) The resolution and shrinkage of DLP 3D printed parts in the presence of $\text{SFH}^+/\text{RSH}/\text{IOD}^+$ and a conventional photoinitiator (*i.e.*, TPO) were compared.

(3) The resolution and shrinkage of DLP 3D printed parts improved remarkably when $\text{SFH}^+/\text{RSH}/\text{IOD}^+$ was used as PIS.

(4) The incorporation of IOD^+ coinitiator to the mixture of SFH^+ and RSH caused the regeneration of SFH^+ through a photocyclic reaction.

(5) The reaction mechanism of SFH⁺/RSH was studied by using laser flash photolysis technique for the first time.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

References

- 1 T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen and D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Composites, Part B*, 2018, **143**, 172–196, DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- 2 X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou and D. Hui, 3D printing of polymer matrix composites: a review and prospective, *Composites, Part B*, 2017, **110**, 442–458, DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.034.
- 3 S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr and R. Mulhaupt, Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 10212–10290, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
- 4 D. C. Ackland, D. Robinson, M. Redhead, P. V. S. Lee, A. Moskaljuk and G. Dimitroulis, A personalized 3D-printed prosthetic joint replacement for the human temporomandibular joint: From implant design to implantation, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 2017, **69**, 404–411, DOI: 10.1016/j.jmbbm.2017.01.048.
- 5 A. L. Jardini, M. A. Larosa, R. M. Filho, C. A. D. C. Zavaglia, L. F. Bernardes, C. S. Lambert, D. R. Calderoni and P. Kharmandayan, Cranial reconstruction: 3D biomodel and custom-built implant created using additive manufacturing, *J. Cranio-Maxillofacial Surg.*, 2014, **42**, 1877–1884, DOI: 10.1016/j.jcms.2014.07.006.
- 6 U. Boehm, K. Ruppert and M. Beyer, Production of individual dental prostheses via CAD/CAM and rapid manufacturing/rapid prototyping based on data of the situation in the mouth obtained by digital means, US 2013/0326878 A1, 2013.
- 7 R. J. Thomas, Method for automatically creating a denture using laser altimetry to create a digital 3-D oral cavity model and using a digital internet connection to a rapid stereolithographic modeling machine, US 7,153,135 B1, 2006.
- 8 W. Jia, P. S. Gungor-Ozkerim, Y. S. Zhang, K. Yue, K. Zhu, W. Liu, Q. Pi, B. Byambaa, M. R. Dokmeci, S. R. Shin and A. Khademhosseini, Direct 3D bioprinting of perfusable vascular constructs using a blend bioink, *Biomaterials*, 2016, **106**, 58–68, DOI: 10.1016/j.biomaterials.2016.07.038.
- 9 X. Cui, K. Breitenkamp, M. G. Finn, M. Lotz and D. D. D'Lima, Direct Human Cartilage Repair Using Three-Dimensional Bioprinting Technology, *Tissue Eng., Part A*, 2012, **18**, 1304–1312, DOI: 10.1089/ten.tea.2011.0543.
- 10 N. K. Dey, *Additive manufacturing laser deposition of Ti-6Al-4V for aerospace repair application*, 2014.
- 11 J. E. Grady, W. J. Haller, P. E. Poinsette, M. C. Habig and S. L. Schnulo, *A Fully Nonmetallic Gas Turbine Engine Enabled by Additive Manufacturing Part I: System Analysis, Component Identification, Additive Manufacturing, and Testing of Polymer Composites*, 2015.
- 12 S. Shan, S. H. Kang, J. R. Raney, P. Wang, L. Fang, F. Candido, J. A. Lewis and K. Bertoldi, Multistable Architected Materials for Trapping Elastic Strain Energy, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 4296–4301, DOI: 10.1002/adma.201501708.
- 13 M. Xia and J. Sanjayan, Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications, *Mater. Des.*, 2016, **110**, 382–390, DOI: 10.1016/j.matdes.2016.07.136.
- 14 Q. Mu, L. Wang, C. K. Dunn, X. Kuang, F. Duan, Z. Zhang, H. J. Qi and T. Wang, Digital light processing 3D printing of conductive complex structures, *Addit. Manuf.*, 2017, **18**, 74–83, DOI: 10.1016/j.addma.2017.08.011.
- 15 Statista Global, *3D printing market size 2013-2021 | Statistic*, Statista, 2019. <https://www.statista.com/statistics/796237/worldwide-forecast-growth-3d-printing-market/>.
- 16 R. Ding, Y. Du, R. B. Goncalves, L. F. Francis and T. M. Reineke, Sustainable near UV-curable acrylates based on natural phenolics for stereolithography 3D printing, *Polym. Chem.*, 2019, **10**, 1067–1077, DOI: 10.1039/c8py01652f.
- 17 Y. Pan, C. Zhou and Y. Chen, A fast mask projection stereolithography process for fabricating digital models in minutes, *J. Eng. Ind.*, 2012, **134**, 051011, DOI: 10.1115/1.4007465.
- 18 A. Vitale and J. Cabral, Frontal Conversion and Uniformity in 3D Printing by Photopolymerisation, *Materials*, 2016, **9**, 760, DOI: 10.3390/ma9090760.
- 19 J. Borrello, P. Nasser, J. Iatridis and K. D. Costa, 3D printing a mechanically-tunable acrylate resin on a commercial DLP-SLA printer, *Addit. Manuf.*, 2018, **23**, 374–380, DOI: 10.1016/j.addma.2018.08.019.
- 20 H. Gong, B. P. Bickham, A. T. Woolley and G. P. Nordin, Custom 3D printer and resin for 18 μm × 20 μm microfluidic flow channels, *Lab Chip*, 2017, **17**, 2899–2909, DOI: 10.1039/c7lc00644f.
- 21 M. M. Zabti, *Effects of Light Absorber on Micro Stereolithography Parts*, Doctoral dissertation, University of Birmingham, 2012.
- 22 M. P. Lee, G. J. T. Cooper, T. Hinkley, G. M. Gibson, M. J. Padgett and L. Cronin, Development of a 3D printer using scanning projection stereolithography, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 9875, DOI: 10.1038/srep09875.
- 23 L. Ge, L. Dong, D. Wang, Q. Ge and G. Gu, A digital light processing 3D printer for fast and high-precision fabrication of soft pneumatic actuators, *Sens. Actuators, A*, 2018, **273**, 285–292, DOI: 10.1016/j.sna.2018.02.041.
- 24 K. Kowsari, B. Zhang, S. Panjwani, Z. Chen, H. Hingorani, S. Akbari, N. X. Fang and Q. Ge, Photopolymer formulation to minimize feature size, surface roughness, and stair-stepping in digital light processing-based three-dimensional printing, *Addit. Manuf.*, 2018, **24**, 627–638, DOI: 10.1016/j.addma.2018.10.037.
- 25 S. Zissi, A. Bertsch, J. Y. Jézéquel, S. Corbel, D. J. Loughnot and J. C. André, Stereolithography and microtechniques,

- Microsyst. Technol.*, 1996, 2, 97–102, DOI: 10.1007/BF02447758.
- 26 J.-W. Choi, R. B. Wicker, S.-H. Cho, C.-S. Ha and S. Lee, Cure depth control for complex 3D microstructure fabrication in dynamic mask projection microstereolithography, *Rapid Prototyp. J.*, 2009, 15, 59–70, DOI: 10.1108/13552540910925072.
- 27 R. Bail, J. Y. Hong and B. D. Chin, Effect of a red-shifted benzotriazole UV absorber on curing depth and kinetics in visible light initiated photopolymer resins for 3D printing, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2016, 38, 141–145, DOI: 10.1016/j.jiec.2016.04.017.
- 28 M. M. Zabti, M. E. Abid and M. A. Nwir, Effects on Dimensional Accuracy of Microstereolithographically Machined Parts after Addition of Light Absorber, *The International Journal of Engineering and Information Technology*, 2015, 2, 12–17.
- 29 Y. Jian, Y. He, T. Jiang, C. Li, W. Yang and J. Nie, Volume shrinkage of UV-curable coating formulation investigated by real-time laser reflection method, *J. Coat. Technol. Res.*, 2013, 10, 231–237, DOI: 10.1007/s11998-012-9446-2.
- 30 B. Steyrer, P. Neubauer, R. Liska and J. Stampfl, Visible Light Photoinitiator for 3D-Printing of Tough Methacrylate Resins, *Materials*, 2017, 10, 1445–1456, DOI: 10.3390/ma10121445.
- 31 S. Schoerpf, Y. Catel, N. Moszner, C. Gorsche and R. Liska, Enhanced reduction of polymerization-induced shrinkage stress *via* combination of radical ring opening and addition fragmentation chain transfer, *Polym. Chem.*, 2019, 10, 1357–1366, DOI: 10.1039/c8py01540f.
- 32 A. Chiappone, S. Lantean, I. Roppolo, M. Sangermano and C. F. Piri, Development of new hybrid acrylic/epoxy DLP-3D printable materials, *Inventions*, 2018, 3, 29–41, DOI: 10.3390/inventions3020029.
- 33 X. Allonas, A. Ibrahim, V. Charlot, M. Retailleau, F. Karasu and C. Croutx-Barghorn, Development of New Photoinitiating Systems for Depth Curing of Thick Materials, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2015, 28, 25–29, DOI: 10.2494/photopolymer.28.25.
- 34 P. Xiao, J. Zhang, F. Dumur, M. A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier and J. Lalevée, Visible light sensitive photoinitiating systems: Recent progress in cationic and radical photopolymerization reactions under soft conditions, *Prog. Polym. Sci.*, 2014, 41, 32–66, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.09.001.
- 35 J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, John Wiley & Sons, 2012.
- 36 H. Kitano, K. Ramachandran and A. B. Scranton, Free radical shadow cure initiated using two-component and three-component initiator systems, *Int. J. Photoenergy*, 2012, 2012, 213846.
- 37 A. Ibrahim, B. El Fouhaili, A. C. Yong, C. Ley, X. Allonas and C. Carré, Optimization of a Safranin O three-component photoinitiating system for use in holographic recording, *Can. J. Chem.*, 2015, 93, 1345–1353, DOI: 10.1139/cjc-2014-0606.
- 38 D. Kim and A. Scranton, The role of diphenyl iodonium salt (DPI) in three-component photoinitiator systems containing methylene blue (MB) and an electron donor, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42, 5863–5871, DOI: 10.1002/pola.20426.
- 39 C. Ley, J. Christmann, A. Ibrahim, L. H. Di Stefano and X. Allonas, Tailoring of organic dyes with oxidoreductive compounds to obtain photocyclic radical generator systems exhibiting photocatalytic behavior, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2014, 10, 936–947, DOI: 10.3762/bjoc.10.92.
- 40 W. D. Cook and F. Chen, Enhanced visible radiation photopolymerization of dimethacrylates with the three component thioxanthone (CPTXO)-amine-iodonium salt system, *Polym. Chem.*, 2015, 6, 1325–1338, DOI: 10.1039/c4py01561d.
- 41 J. Shao, Y. Huang and Q. Fan, Visible light initiating systems for photopolymerization: status, development and challenges, *Polym. Chem.*, 2014, 5, 4195–4210, DOI: 10.1039/C4PY00072B.
- 42 M. L. Gomez, C. M. Previtali and H. A. Montejano, Phenylonium salts as third component of the photoinitiator system safranin O/triethanolamine: A comparative study in aqueous media, *Polymer*, 2007, 48, 2355–2361, DOI: 10.1016/j.polymer.2007.02.015.
- 43 M. L. Gomez, V. Avila, H. A. Montejano and C. M. Previtali, A mechanistic and laser flash photolysis investigation of acrylamide polymerization photoinitiated by the three component system safranin-T/triethanolamine/diphenyliodonium chloride, *Polymer*, 2003, 44, 2875–2881, DOI: 10.3390/ma9090760.
- 44 A. Ibrahim, X. Allonas, C. Ley, K. Kawamura, H. Berneth, F. K. Bruder, T. Fäcke, R. Hagen, D. Hönel, T. Rölle, G. Walze and M. S. Weiser, High performance photoinitiating systems for holography recording: Need for a full control of primary processes, *Chem. – Eur. J.*, 2014, 20, 15102–15107, DOI: 10.1002/chem.201404072.
- 45 W. G. Santos, C. C. Schmitt and M. G. Neumann, Polymerization of HEMA photoinitiated by the Safranin/diphenylborinate system, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2013, 252, 124–130, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.12.007.
- 46 D. K. Patel, A. H. Sakhaei, M. Layani, B. Zhang, Q. Ge and S. Magdassi, Highly Stretchable and UV Curable Elastomers for Digital Light Processing Based 3D Printing, *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1606000–1606006, DOI: 10.1002/adma.201606000.
- 47 D. U. Shah and P. J. Schubel, Evaluation of cure shrinkage measurement techniques for thermosetting resins, *Polym. Test.*, 2010, 29, 629–639, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2010.05.001.
- 48 J. Christmann, S. Shi, A. Ibrahim, C. Ley, C. Croutx-Barghorn, M. Bessieres and X. Allonas, Mechanistic Investigation of a Dual Bicyclic Photoinitiating System for Synthesis of Organic – Inorganic Hybrid Materials, *J. Phys. Chem. B*, 2017, 121, 1972–1981, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11829.
- 49 H. Okamura, S. Niizeki, T. Ochi and A. Matsumoto, UV Curable Formulations for UV-C LEDs, *J. Photopolym. Sci.*

- Technol.*, 2016, **29**, 99–104, DOI: 10.2494/photopolymer.29.99.
- 50 H. Lu, J. W. Stansbury and C. N. Bowman, Impact of Curing Protocol on conversion and shrinkage stress, *J. Dent. Res.*, 2005, **84**, 822–826, DOI: 10.1177/154405910508400908.
- 51 N. Emami and K. J. M. Soderholm, Influence of light-curing procedures and photo-initiator/co-initiator composition on the degree of conversion of light-curing resins, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 2005, **16**, 47–52, DOI: 10.1007/s10856-005-6445-1.
- 52 A. Al Mousawi, P. Garra, X. Sallenave, F. Dumur, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, D. Gignes, J. P. Fouassier and J. Lalevée, π -Conjugated Dithienophosphole Derivatives as High Performance Photoinitiators for 3D Printing Resins, *Macromolecules*, 2018, **51**, 1811–1821, DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00044.
- 53 A. Ibrahim, L. Di Stefano, O. Tarzi, H. Tar, C. Ley and X. Allonas, High-performance photoinitiating systems for free radical photopolymerization. Application to holographic recording, *Photochem. Photobiol.*, 2013, **89**, 1283–1290, DOI: 10.1111/php.12132.
- 54 M. F. Broglia, M. L. Gomez, S. G. Bertolotti, H. A. Montejano and C. M. Previtali, Photophysical properties of safranin and phenosafranin A comparative study by laser flash photolysis and laser induced optoacoustic spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2005, **173**, 115–120, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.01.010.
- 55 E. Andrzejewska, D. Zych-Tomkowiak, M. Andrzejewski, G. L. Hug and B. Marciniak, Heteroaromatic thiols as co-initiators for type II photoinitiating systems based on camphorquinone and isopropylthioxanthone, *Macromolecules*, 2006, **39**, 3777–3785, DOI: 10.1021/ma060240k.
- 56 S. Dadashi-Silab, C. Aydogan and Y. Yagci, Shining a Light on an Adaptable Photoinitiator: Advances in Photopolymerizations Initiated by Thioxanthenes, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 6595–6615, DOI: 10.1039/C5PY01004G.
- 57 J. Lalevee, F. Morlet-savary, M. El Roz, X. Allonas and J. P. Fouassier, Thiyl Radical Generation in Thiol or Disulfide Containing Photosensitive Systems, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, **210**, 311–319, DOI: 10.1002/macp.200800566.
- 58 S. N. Guha and J. P. Mittal, Pulse radiolysis study of one-electron reduction of safranin T, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**, 3647–3652, DOI: 10.1039/A702927F.
- 59 C. E. Baumgartner, H. H. Richtol and D. A. Aikens, Transient photochemistry of safranin-O, *Photochem. Photobiol.*, 1981, **34**, 17–22.

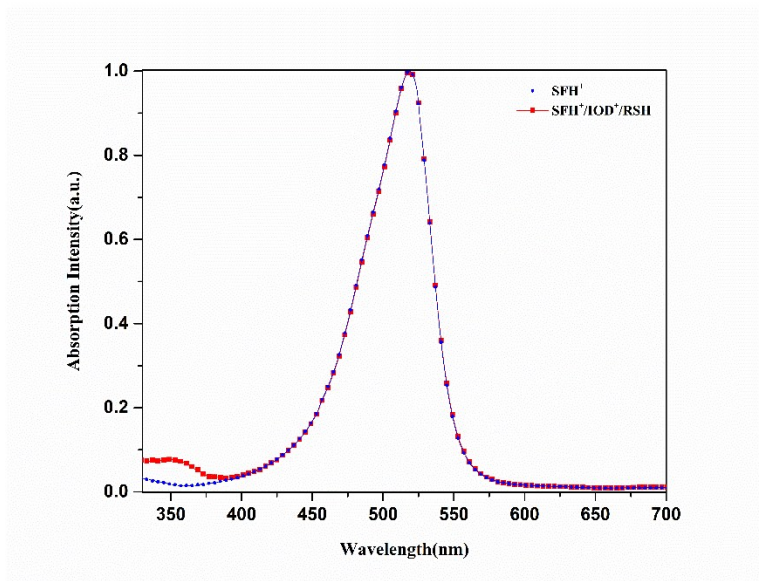


Figure s1. UV-vis spectra of safranin alone and with cointiators

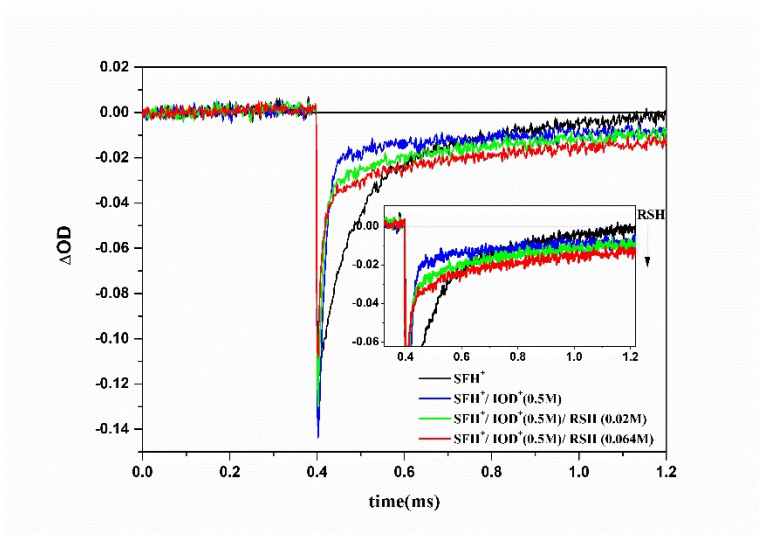


Figure s2. Ground state photobleaching of [SFH⁺] recorded at 520 nm in the presence of IOD⁺ at 0.5 M and various concentrations of RSH ($\lambda_{exc} = 518$ nm, 6-7 mJ/pulse).

Table s1. Photochemical and redox properties of PIS component in acetonitrile.

	$\lambda_{abs}^{max}({}^0\text{SFH}^+)(\text{nm})$	$\lambda_{abs}^{max}({}^3\text{SFH}^+)(\text{nm})$	$\varepsilon(\lambda_{abs}^{max})(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$E_T(\text{eV})$	$E_{\text{Ox}}(\text{V})$	$E_{\text{Red}}(\text{V})$
SFH ⁺	518	820	44000	1.83	0.86	-0.62
IOD ⁺	<375					-0.2
RSH	<375				1.52	







Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2020, **22**, 20507

Received 12th June 2020,
Accepted 6th August 2020

DOI: 10.1039/d0cp03153d

rsc.li/pccp

Tailoring a hybrid three-component photoinitiating system for 3D printing†

C. Ley, *^a A. IShak, ^a B. Metral,^a J. Brendlé ^b and X. Allonas ^a

In the field of additive manufacturing DLP vat technologies are promising 3D printing techniques. The need of highly efficient photoinitiating systems drives us to the development of photocyclic 3-component initiators. In order to improve the 3D printing sensitivity, we present in this paper the use of synthesized clay to tune up the photochemistry underlying the initiating radical production. Therefore, a three-component initiating system, based on a cationic dye, two cointiators and with a clay filler suitable for DLP 3D printing of acrylate resins leading to high quality of parts and low printing time, is developed.

Introduction

3D printing or additive manufacturing is a method for creating objects with complex shapes and intricate features that cannot be achieved with conventional injection molding or subtractive manufacturing techniques. Besides, parts can be designed on-demand and fabricated immediately, allowing rapid prototyping of almost any pieces. Stereolithography (SLA) was the first ever form of 3D printing, patented in 1984 concurrently by Alcatel and 3DSytems.^{1,2} In this kind of apparatus, a liquid photosensitive resin is contained in a vat where a laser can cure it selectively at the surface, forming a layer on a moving platform. As the printing goes on, the platform moves down, allowing the next layer to form above the previous one, thus creating a 3D object layer by layer.

However, in these machines, the laser and the complex mechanisms allowing it to move along the entire printing area are expensive. Recently, a cheaper and easier to set up technique has appeared, called digital light processing (DLP).^{3,4} The principle is roughly the same, except that the laser is replaced by a video projector, allowing illumination of the whole printed area at once with the pattern of the layer. The light source can either be a polychromatic xenon arc lamp with full visible spectrum (leading to a broader range of usable photoinitiating systems (PISs)) or a monochromatic LED, mostly in the 385–405 nm range. In both cases, printing time is often reduced compared to SLA.

Type I photoinitiating systems (PISs), which convert light into radicals by photocleavage of molecules, are mostly used in vat

photopolymerization 3D printing, because of their very high reactivity in free radical photopolymerization (FRPP) of acrylate monomers. However, Type I PISs absorb only UV to near UV light.^{5–22} Some Type II PIS, which are based on a bimolecular photoreaction (photoinduced electron transfer, H abstraction...) between a dye and a cointiator are used as well,^{23–29} mainly in composites or ceramics for dental industries and other marginal applications. Nevertheless, very few three component PIS, composed of a dye a first cointiator and a redox additive, for 3D printing experiments are found in the literature,^{30–33} and only one of them is used in a composite resin.³⁴ Lamellar clay compounds are known to interact with organic dyes.^{35–37} Furthermore they can impact the optical properties^{38,39} and photophysics of dyes.^{38,40–42} Due to their particular surface properties, clays are able to enhance energy or transfer electrons between two organic molecules^{43–45} and can be used as micro chemical reactors.⁴⁶ In order to improve the efficiency of Type II PISs, a synthesized clay (LAPONITE[®]) will be used to tune the photoinduced electron transfer reaction between an organic dye photosensitizer and two cointiators. Therefore, we assess in this paper the 3D printability of three-component PISs in a diacrylate resin containing LAPONITE[®] clay as a filler using a DLP 3D printer.

Results and discussion

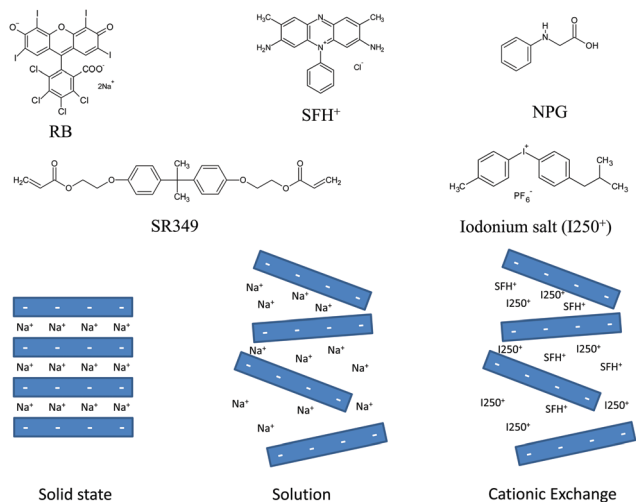
LAPONITE[®] is a synthetic clay, a lamellar compound (2:1 phyllosilicate) in which an octahedral sheet containing magnesium and lithium is sandwiched between two tetrahedral sheets containing silicon. The partial substitution of magnesium by lithium in the octahedral sheet leads to a net negative charge, balanced by cations (sodium) located in the interlayer space (see the “Solid state” picture in Scheme 1). These cations

^a LPIM, UHA, 3b rue A. Werner, 68200 Mulhouse, France.

E-mail: christian.ley@uha.fr

^b IS2M, CNRS UMR 7361, 15 Rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: See DOI: 10.1039/d0cp03153d



Scheme 1 Molecular structures of Rose Bengal (RB⁻), Safranin O (SFH⁺), N-phenylglycine (NPG), Iodonium salt (I250⁺), SR349, LAPONITE[®] in solid state, exfoliated in solution and after cationic exchange.

can be replaced by a wide range of cations, either mineral or organic by ion exchange.^{35,47,48}

Moreover, depending on its concentration, LAPONITE[®] could lead to gel formation in aqueous solutions by electrostatic interactions between negatively charged faces and the positively charged edge of the nanoplatelets. Delamination can occur, leading to the formation of a suspension of individual nanoparticles as shown in the “Solution” picture in Scheme 1.^{49,50} Finally, as LAPONITE[®] is a 2:1 phyllosilicate, the two external surfaces are identical siloxane planes, which are non-polar and not able to form hydrogen bonds.⁵¹ In order to favour a bimolecular photochemical reaction, special attention has to be paid to select the dye and the coinitiator in order for both of them to replace the Na⁺ cations and be stacked close together on the surface (“Cationic Exchange” picture in Scheme 1).^{52–54} Indeed, in the high viscosity monomer resin, all the reaction rate constants are limited by mass transport diffusion with a k_{diff} in the order of $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*vide infra*).⁴⁰ According to previous free radical photopolymerization results^{55–60} the cationic dye Safranin O (SFH⁺, see Scheme 1) was chosen as a photosensitizer. In order to figure out the role of the clay–dye and clay–coinitiator interaction impact on the efficiency of the photoradical generation, the anionic dye Rose

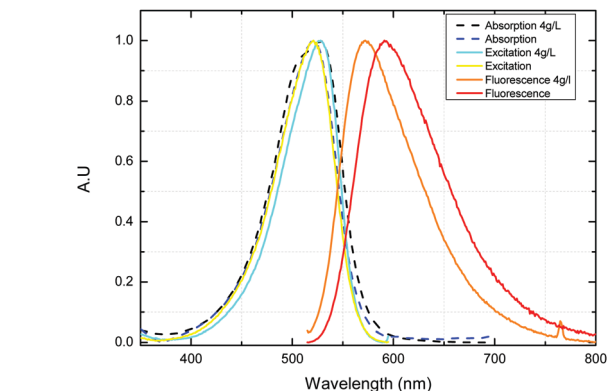


Fig. 1 Effect of the clay/dye interaction on the optical properties of SFH⁺: black and blue dashed lines are the absorption spectra in the presence of 4 g L^{-1} clay and in pure water, respectively; cyan and yellow lines are the excitation spectra in the presence of 4 g L^{-1} clay and in pure water, respectively; orange and red lines are the fluorescence spectra in the presence of 4 g L^{-1} clay and in pure water, respectively.

Bengal (RB⁻) was also selected as a reference. Fundamental properties of the two dyes are given in Table 1.

Dye/LAPONITE[®] interactions were studied by UV-Vis and fluorescence spectrophotometries. Fig. 1 sums up the absorption, excitation and fluorescence spectra of SFH⁺ in the presence of 4 g L^{-1} of LAPONITE[®] and in pure water. It can be seen that the presence of clay induces a small bathochromic effect on the SFH⁺ absorption spectrum and a more pronounced one for the emission spectrum of SFH⁺. Moreover, the excitation spectrum in the presence of clay is different from the absorption spectrum and presents a new structure as observed for other dyes.^{39,40} In the case of Rose Bengal no effect on the optical properties of the dye is observed (see Fig. ESI1[†]).

The fluorescence lifetime of Safranin O was followed by time-correlated single photon counting, and it appears that a slight increase of the singlet excited state lifetime can be observed going from 2.2 to 3 ns (average), which can be attributed to the structure-fixing and resembling effect.³⁹ For the anionic dye Rose Bengal no modification was observed due to repulsive interaction between the dye and the negatively charged mineral surface.

As will be explained (*vide infra*) the triplet excited states of the dyes are very important for all the bimolecular reactions due to their longer lifetimes. Thus, the effect of dye-clay interaction on the triplet excited states of both the dyes was studied by laser flash photolysis (LFP). Fig. 2 displays the triplet excited state spectra of SFH⁺ as a function of LAPONITE[®] concentration. It can be seen that the clay–dye interaction induces a bathochromic shift of the triplet excited state maximum. Moreover, it appears that the triplet excited state lifetime is reduced, going from 32 μs in pure water to 12 μs in the presence of 10 g L^{-1} LAPONITE[®]. In the case of Rose Bengal no effect of the clay was observed, neither on the spectra (see Fig. ESI2[†]) nor on the triplet excited state lifetime.

As a conclusion, the interaction of the cationic dye Safranin with a negatively charged mineral nanoplatelet surface leads to

Table 1 photochemical and electrochemical properties of the dyes^{55,63–66}

	RB ⁻	SFH ⁺
λ_{max} (nm)	555	517
$\lambda_{\text{max}}^{\text{EM}}$ (nm)	571	564
ϵ_{max} ($\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	104 700 (EtOH)	
E_{S} (eV)	2.17	2.41
τ_{f} (ns)	2.4	3.9
ϕ_{f}	0.08 (MeOH)	0.24
E_{T} (eV)	1.80	1.83
τ_{T} (μs)	40	20
Φ_{T}	0.81 (MeOH)	0.51
E_{ox} (V/SCE)	0.65	0.86
E_{red} (V/SCE)	-1.0	-0.62

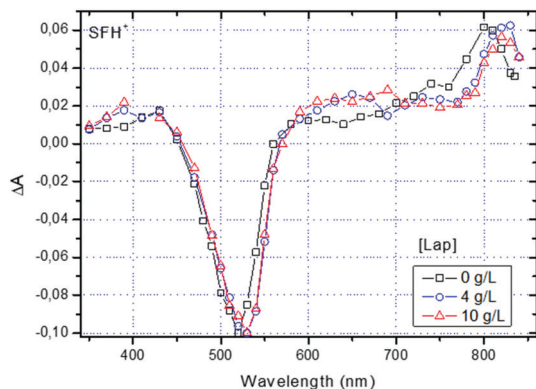


Fig. 2 Triplet excited state spectra of SFH⁺ as a function of clay concentration.

modification of its optical and photophysical properties, while for the anionic dye Rose Bengal, whose anionic character repelled it from the clay surface, no modification of its fundamental properties was observed. It is thus possible to build two hybrid photoinitiating systems based on the two dyes, one with Rose Bengal, which should not be impacted by the presence of the anionic nanoplatelets of the mineral clay, while the second one should be impacted by the presence of the mineral nanoparticles.

Care should be taken to choose the right coiniciators. SFH⁺ and RB⁻ are known to form efficient Type II PISs and even photocyclic PIS (PCIS) for free radical photopolymerization,^{56–61} where the dye is regenerated (*vide infra*).^{61,62} Accordingly, two coiniciators were selected, an iodonium salt I250⁺, which is a cationic electron acceptor, and a neutral electron donor amine *N*-phenylglycine (NPG) (see Scheme 1): it is expected that the cationic iodonium salt should take a place close to the LAPONITE[®] surface with SFH⁺ improving bimolecular photochemical reactions, while reaction with neutral NPG should not be impacted both for SFH⁺ and RB⁻.

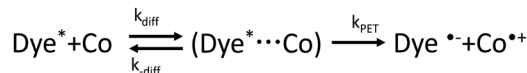
Knowing the oxidation potential of I250⁺ ($E_{\text{ox}} = -0.82$ V) and reduction potential of NPG ($E_{\text{red}} = 0.93$ V), the Gibbs free energy variation ΔG_{ET} accompanying the photoinduced electron transfer (PET) can be calculated using the Rehm–Weller equation:⁶⁷

$$\Delta G_{\text{ET}} = (E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}) - E^* + C \quad (1)$$

where E_{ox} and E_{red} are the oxidation and reduction potentials of the donor and the acceptor (in V), respectively, and E^* (in eV) is the excited state energy involved in the PET. It is assumed that

Table 2 ΔG_{ET} and photoinduced electron transfer rate constants k_{PET} in acetonitrile of the singlet and triplet excited states of the two dyes^{56–61}

RB ⁻	ΔG_{ET} (eV) ¹ k_{PET} (M ⁻¹ s ⁻¹)	ΔG_{ET} (eV) ³ k_{PET} (M ⁻¹ s ⁻¹)
NPG	-0.24/5.8 × 10 ¹⁰	0.13/5.0 × 10 ⁷
I250	-0.67/2.3 × 10 ⁶	-0.33/2.1 × 10 ⁹
SFH ⁺	ΔG_{ET} (eV) ¹ k_{PET} (M ⁻¹ s ⁻¹)	ΔG_{ET} (eV) ³ k_{PET} (M ⁻¹ s ⁻¹)
NPG	-0.86/1.6 × 10 ¹⁰	-0.28/1.15 × 10 ⁹
I250	-0.73/7.2 × 10 ¹⁰	-0.15/8.0 × 10 ⁵



Scheme 2 Encounter complex kinetic model.

the coulombic term C is negligible. According to the calculated ΔG_{ET} (see Table 2) a photoinduced electron transfer (PET) occurs between each coiniciator and the two selected dyes. All PET rate constants k_{PET} were measured in acetonitrile and the corresponding calculated ΔG_{ET} values are given in Table 2.

As the monomer resin used here is highly viscous compared to acetonitrile the actual rate constant is lowered, limiting all bimolecular reactions and reducing the efficiency of bimolecular PET reactions between the dyes and coiniciators.⁶⁴ The diffusion rate constant can be obtained from a simplified Stokes–Einstein equation:

$$k_{\text{diff}} = \frac{8RT}{3\eta} \quad (2)$$

where η is the viscosity of the formulation. The actual quenching rate constants k_{q} in such conditions can be evaluated from a simple encounter complex kinetic model (Scheme 2), *i.e.* the complex formed after collision of the two molecules for them to react. More details can be found in ref. 68–73.

$$k_{\text{q}} = \frac{k_{\text{diff}}k_{\text{PET}}}{k_{-\text{diff}} + k_{\text{PET}}} \quad (3)$$

where k_{PET} is the intrinsic PET rate constant (given in Table 2), and $k_{-\text{diff}}$ stands for the separation rate constant in the medium. $k_{-\text{diff}}$ is given by:

$$K = \frac{k_{\text{diff}}}{k_{-\text{diff}}} \quad (4)$$

where K is the equilibrium constant of the encounter complex and was taken equal to 1 M⁻¹ in a first approximation.^{68,72,73} It is possible to estimate the rate constant as a function of the viscosity of the medium. The viscosity of the monomer was adjusted by adding DMSO in the resin at 5–10–15–20 and 30% wt. The viscosities of the monomer with the different

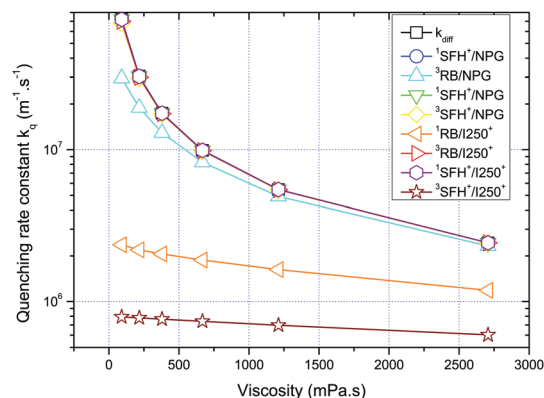


Fig. 3 Evolution of the bimolecular quenching rate constant of PET k_{q} as a function of the measured resin viscosity for the excited state-coiniciator combination for the different dyes.

contents of DMSO were measured, and all the solutions present a Newtonian behaviour (see Fig. ESI3 and ESI4[†]). Then the rate constants of reaction k_q were calculated according to eqn (3) and are displayed in Fig. 3.

As can be seen, most of the actual quenching rate constant k_q are close to the diffusion rate except for the slower k_{PET} , i.e. the reaction of triplet SFH⁺ with I250⁺ and singlet of RB⁻ with I250⁺.

One should keep in mind that in the monomer, quenching rate constants are orders of magnitude higher than the fluorescence decay rate constants, which are on the order of 2 to $4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. This implies that the bimolecular reaction from the singlet becomes negligible and most of the photochemistry comes from the triplet excited state. This is confirmed by calculating the efficiency of the PET Φ , i.e. the ratio of the photoinduced electron transfer rate on the deactivation rate of the excited state, which is given by:

$$\Phi = 1 - \frac{1}{1 + k_q \tau_0 [\text{Co}]} \quad (5)$$

where k_q is the actual rate constant of PET given by eqn (3), [Co] is the coinitiator concentration and τ_0 is the natural lifetime of the excited state. With an experimental concentration of 0.03 M for both coinitiators, the calculated efficiency Φ values for excited singlet and triplet states are given in Fig. 4.

It is clear that even at the lowest viscosity the reaction efficiency Φ for all the singlet excited states is very close to zero, indicating that the singlet state is unable to react efficiently under these conditions compared to the triplet excited state. Thus the reactivity mainly comes from the triplet excited state. As it can be seen from Fig. 4, high efficiency Φ values are obtained indicating efficient bimolecular reaction due to longer triplet excited state lifetime compared to that of the singlet one. Moreover, RB⁻ seems to be more efficient due to its higher excited state lifetime compared to that of the triplet excited state of SFH⁺. Even the lower reaction SFH⁺/I250⁺ has an efficiency of around 0.3. All efficiencies are lowered at high viscosity due to lowering of the diffusion rate constant, which restrains bimolecular reactions. The effect is more pronounced

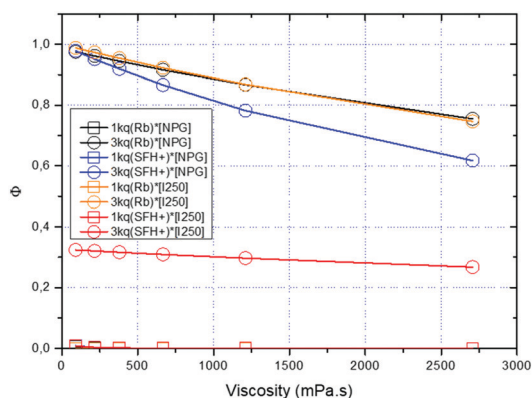


Fig. 4 Evolution of the PET efficiency Φ for the singlet (squares) and triplet (circles) excited states of the dyes as a function of the viscosity of the medium.

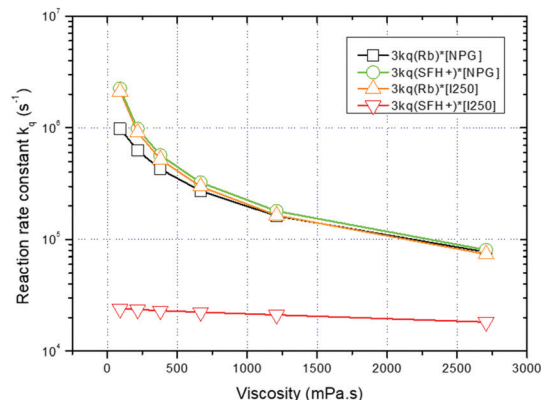


Fig. 5 Evolution of excited triplet state PET reaction rates $k_q^*[\text{Co}]$ as a function of monomer viscosity.

for the higher quenching rate constants, i.e. for RB⁻/NPG, RB⁻/I250⁺ and SFH⁺/NPG, while for SFH⁺/I250⁺, for which the reaction rate constant is lower than k_{diff} , the effect is less visible (*vide supra* Fig. 3).

In order to propose a reaction scheme for the two three-component PCISs it is important to take a look at the different reaction rates, i.e. $k_q^*[\text{Co}]$ for the excited triplet states of the dyes as a function of the viscosity (see Fig. 5). It can be seen that in the case of RB⁻ the PET rates are very close to the diffusion limit for NPG and I250⁺, indicating that for this dye a competitive photocycle is running (see Fig. 6), while for SFH⁺ the reaction rate is 10 times higher for NPG than for I250⁺, especially in low viscosity solution, thus in the case of SFH⁺ the excited triplet state should react predominantly with NPG, and the reductive pathway should prevail (right side of Fig. 6).

As we have just shown, the effect of the viscosity of the medium is important in the photochemistry underlying the conversion of light into initiating radicals. Thus, it is of prime importance to check the effect of the incorporation of LAPONITE[®] nanoparticles in the resin as a function of both DMSO and clay content. All solutions of DMSO-monomer-clay mixture keep a Newtonian behaviour, and the effect of clay content on DMSO-monomer solution is given in Fig. 7. It can be seen that up to 10 g L^{-1} the impact of LAPONITE[®] on the viscosity is null

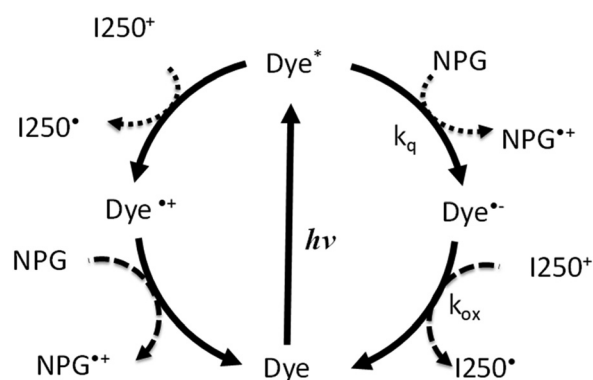


Fig. 6 Oxidative (left) and reductive (right) photocycles occurring with both dyes and the two coinitiators according to ΔG_{ET} and measured k_q .

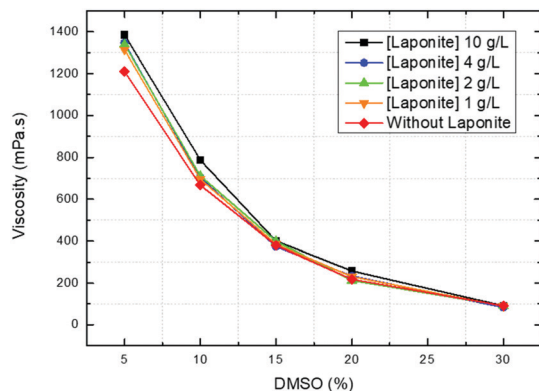


Fig. 7 Effect of LAPONITE[®] concentration on the monomer resin viscosity.

for DMSO content higher than 15% wt and negligible below. Moreover, at 10% wt of DMSO, the calculation of the efficiency of the PET for the different contents of LAPONITE[®] show that the small variation of viscosity has a negligible effect on the reaction efficiency Φ (see the Table ESI1 and Fig. ESI5[†]).

The influence of LAPONITE[®] content on free radical photopolymerization was then experimentally studied for the two PIS RB⁻/I250⁺/NPG and SFH⁺/I250⁺/NPG systems by following the conversion of the monomer as a function of the irradiation time. The conversion curves as a function of irradiation time are given in Fig. 8. The maximum rate of conversion (R_c in s⁻¹) and the final conversion (C_{fin}) for the different PIS are given in Table 3. Comparing the two dyes, it appears that contrary to

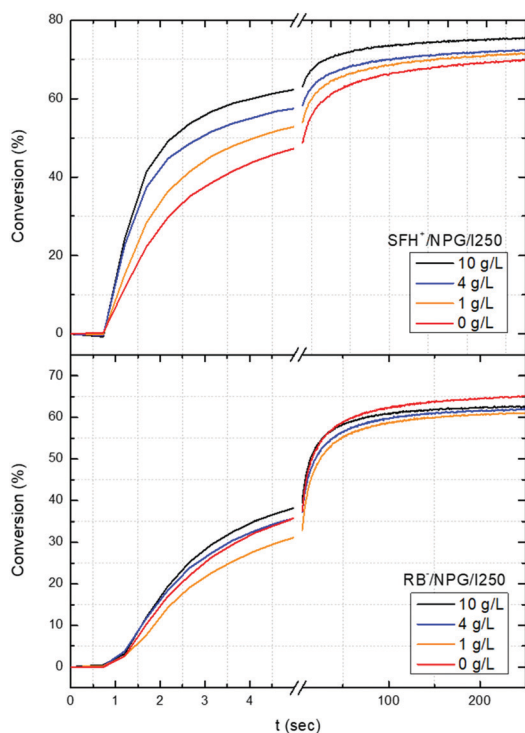


Fig. 8 Evolution of the conversion of monomer as a function of irradiation time for RB⁻ and SFH⁺ based photoinitiating systems (26 mW cm⁻²).

Table 3 Photopolymerization results of RB⁻ and SFH⁺ based photoinitiating systems (26 mW cm⁻²) as a function of clay, final conversion C_{fin} in %, and R_c maximum rate of conversion in s⁻¹

PS	[LAPONITE [®]] (g L ⁻¹)	C_{fin} (%)	R_c (s ⁻¹)
SFH ⁺	0	73 ± 3	26 ± 4
SFH ⁺	1	74 ± 1	32 ± 4
SFH ⁺	4	75 ± 1	49 ± 5
SFH ⁺	10	77 ± 1	48 ± 2
RB ⁻	0	66 ± 0.5	13 ± 1.3
RB ⁻	1	62 ± 2	14 ± 3
RB ⁻	4	62 ± 2	17 ± 1.6
RB ⁻	10	63 ± 3	18 ± 1.8

calculations showing higher reactivity for RB⁻ (due to its higher triplet state quantum yields and longer lifetime than those of SFH⁺), RB⁻ is less efficient towards photopolymerization. One can find an explanation in back electron transfer (BET) reactions, which can be higher for RB⁻ than for SFH⁺, lowering photopolymerization results.

It can also be seen that for RB⁻ the effect of LAPONITE[®] is not as clear, as the final conversion is reduced and the rate of polymerization seems to not be so improved. The picture is by far more different with SFH⁺ as both the final conversion and rate of polymerization are positively impacted by the presence of LAPONITE[®] in the monomer solution. The maximum rate of conversion R_c and final conversion C_{fin} are given in Table 3 for both PISs. It is confirmed that for RB⁻ only a small increase of R_c is observed, while the R_c increases by nearly a factor 2 in the case of SFH⁺. This can be explained by the fact that in the case of SFH⁺/I250⁺ the two cationic molecules are attracted by the negatively charged nanoparticle surface, which leads to a local increase of concentration of I250⁺ in the vicinity of SFH⁺ molecules. Conversely, in the case of RB⁻, which is repelled, it gives a diminution of I250⁺ concentration in the bulk and an increase of bulk RB⁻ concentration, which should favour somehow the reductive photocycle with NPG and can explain the little increase of R_c .

Indeed, the neutral electron donor NPG is not affected by these electrostatic interactions and, while the RB⁻ reductive PCIS is very efficient this small increase of RB⁻ bulk concentration could explain the little increase of reactivity. It is possible to ascribe the R_c increase of SFH⁺ PCIS to a local increase in I250⁺ concentration in the vicinity of the cationic dye molecules close to the nanoparticle surface. If we postulate that the maximum rate of polymerization R_c is proportional to the efficiency of free radical generation Φ , we can estimate an effective concentration for the SFH⁺/I250⁺ photoinduced electron transfer reaction in the presence of clay nanoparticles:

$$\frac{\Phi^{\text{LAPONITE}^{\text{®}}}}{\Phi^0} = \frac{R_c^{\text{LAPONITE}^{\text{®}}}}{R_c^0} \quad (6)$$

where $\Phi^{\text{LAPONITE}^{\text{®}}}$ and Φ^0 are the efficiencies in the presence and absence of LAPONITE[®], and $R_c^{\text{LAPONITE}^{\text{®}}}$ and R_c^0 are the maximum rates of conversion in the presence and absence of LAPONITE[®]. An effective concentration of 0.09 M is obtained under these experimental conditions, meaning that the effect of

Table 4 Resolutions obtained with test pieces for each formulation and corresponding exposure time per layer

[LAPONITE [®]] (g L ⁻¹)	t_{exp} / layer (s)	X resolution (μm)	Y resolution (μm)	Z resolution (μm)
0	2.112	200	150	70
1	0.873	150	150	70
10	0.699	150	150	70

LAPONITE[®] on the reaction looks like a 3 times enhancement in concentration of the coinitiator. This calculation is only a rough approximation but gives an idea of the LAPONITE[®] clay effect on the bimolecular reaction and is not so far from the enhancement in the maximum conversion rate by a factor of two obtained in FRPP. Moreover, it is shown that even if the SFH⁺ triplet state lifetime is reduced, the efficiency is higher in the presence of clay nanoparticles, and thus the negative effect of the reduced lifetime is counterbalanced.

According to the previous results, the formulation with SFH⁺ is selected for the 3D printing experiments, because it shows a better conversion and especially a better rate of polymerization than RB⁻. Indeed, the time of exposure is critical for the printing process, and better reactivity allows faster printing. Three concentrations of LAPONITE[®] are compared by printing resolution test pieces to estimate the minimum feature sizes of the printing process in all directions (X, Y and Z). The designed object contains several features:

- 10 pins of decreasing width, with 4 rows both in the X and Y directions (500–450–400–350–300–250–200–150–100–50 μm)
- 8 kinds of ladders in the Z direction with decreasing thickness, repeated at 6 locations (1000–500–250–200–150–100–75–50 μm).

Then, by visual observation of the part, it is easy to determine the smallest formed features in each X, Y and Z directions and to observe the obtained minimum feature size or resolution. Results are displayed in Table 4, along with the varying exposure times per layer (t_{exp} /layer) due to the formulation reactivity differences.

It can be seen that the resolutions are similar whatever the formulation, so the LAPONITE[®] does not have a negative impact on the minimum feature size of the printed parts. Besides, the exposure time per layer was decreased when the LAPONITE[®] content increases, to compensate the rising

reactivity of the formulation (in accordance with the RT-FTIR results). As for the surface finish, it remains smooth even at 10 g L⁻¹ clay, so the quality of the final part is not modified (see Fig. ESI6 and ESI7[†] for other clay content) (Fig. 9).

Conclusion

In this work, a three component photoinitiating system based on an anionic dye Rose Bengal and a cationic dye Safranin O, *N*-phenylglycine as an electron donor co-initiator and iodonium salt as an electron acceptor redox additive were presented. The effect of LAPONITE[®] on the photophysics and the photochemistry on the two dyes was studied by steady state and time-resolved spectroscopies showing that only the cationic dye properties are impacted. With a simple diffusion model we try to figure out the effect of viscosity on the photoinduced electron transfer reactions, which are underlying the photocyclic behaviour of the two dye PISs. The efficiencies of the PISs were then compared by RT-FTIR exemplifying the positive effect (nearly by a factor 2) of the clay content on the PIS efficiency, which can be ascribed to the fact that cationic molecules are attracted by the negatively charged nanoparticle surface leading to a local increase of concentrations. This positive effect of clay content on polymerization efficiency effect was confirmed in DLP 3D printing: a reduction in the layer exposure time by a factor of three was obtained. This reactivity increase is very important because it reduced the long printing time of 3D objects. Therefore, this three-component initiating system based on SFH⁺/NPG/I250 is suitable for DLP 3D printing of acrylate resins with and without LAPONITE[®] filler (up to 10 g L⁻¹), with high part quality and low printing time.

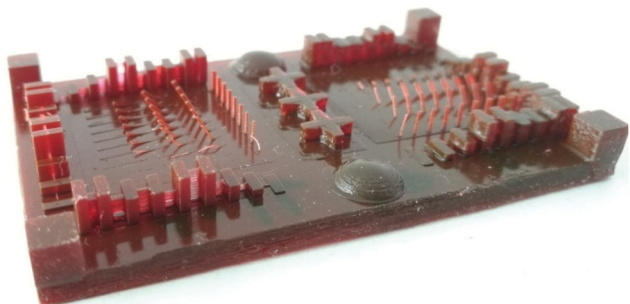
Experimental

Materials

Safranin O (SFH⁺, $\geq 85\%$), Rose Bengal (RB), *N*-phenylglycine (NPG) and dimethyl sulfoxide (DMSO) were obtained from Sigma-Aldrich. Ethoxylated (3) bisphenol A diacrylate (SR349) was provided by Sartomer. 4-Methylphenyl[4-(2-methylpropyl)phenyl]-iodonium hexafluorophosphate (I250) was a gift from and Ciba Spa. LAPONITE[®] RD was obtained from BYK Additives & Instruments (formerly Rockwood).

Laser flash photolysis

Measurements were made by exciting dyes with a nanosecond pulsed solid state Nd/YAG laser (Surelite SLI-10, Continuum) at 532 nm with a power of ≈ 8 mJ per pulse. The transient absorption analysis system (LP900, Edinburgh Instruments) used a 450 W pulsed xenon arc lamp (Xe900), a Czerny–Turner monochromator (TM300) and a fast photomultiplier (R928, Hamamatsu). The signal is digitized by TDS 3012B, Tektronix oscilloscope. Measurements were done in acetonitrile solution with absorbance of the dyes around ≈ 0.3 – 0.5 . All the solutions were deoxygenated by argon bubbling, ≈ 15 min prior to each measurement.

**Fig. 9** Resolution of the test piece obtained with 10 g L⁻¹ LAPONITE[®].

Real-time FTIR experiments

RT-FTIR measurements were performed on a Vertex 70 FTIR (Bruker Optic) system with an MCT detector in rapid scan mode obtaining one spectrum every 0.116 s and 4 cm^{-1} spectral resolution. Sample irradiation was done using a 532 nm laser diode (Roithner LaserTechnik MGL532). To prevent the diffusion of oxygen into the medium, the formulations were sandwiched between two polypropylene films, themselves placed between two BaF_2 (or CaF_2) windows. The thickness of the sample was controlled by using a 25 μm Teflon spacer leading to an IR absorbance roughly equal to one at the peak of interest. The C=C bond stretching signal at 1637 cm^{-1} was recorded and analysed using an OPUS workstation. The degree of conversion is directly related to the decrease in IR absorbance of the relevant band, and can be calculated as follows:

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

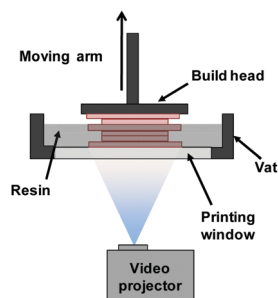
where A_0 and A_t are the values of the area under the IR C=C absorption band centred at 1637 cm^{-1} before exposure and at irradiation time t , respectively. The rate of polymerization R_p (s^{-1}) is determined by the slope of the conversion = $f(t)$ curve given at the inflexion point of the aforesaid curve, either graphically or mathematically:

$$R_p = \frac{d(\text{Conversion})}{d(t)}$$

Every experiment was conducted in triplicate to ensure good repeatability.

3D printing experiments

A B9Creator V1.2 DLP 3D printer from B9Creations was used. The light source of the video projector (modified D912HD, Vivitek) is a polychromatic xenon arc lamp. The available building area is $96 \times 54\text{ mm}$ and the printed pieces are made of 349 layers with a slice thickness of 20 μm with a given XY resolution of 50 μm . DLP 3D printing is based on a light source focused on the bottom surface of a vat (Scheme 3), itself filled with liquid resin. During printing, a motorized building platform is placed just above the base of the vat, allowing the first layer to cure selectively with the pattern illuminated by the video projector. Then, as the printing goes on, the next layer is polymerized onto the previous one, and so on, until the object is completed.



Scheme 3 Scheme of the DLP 3D printing machine from B9Creations.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

- 1 J.-C. André, A. Le Mehauté and O. De Witte, *Compagnie industrielle des lasers Cilas Alcatel, Fr. Pat.*, 2567668A1, 1984.
- 2 C. W. Hull, *UVP, Inc., US Pat.*, 4575330A, 1986.
- 3 A. Shkolnik, H. John and A. El-Sibani, *Envisiontec GmbH, US Pat.*, 7790093B2, 2010.
- 4 I. Gibson, D. Rosen and B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies-3D printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*, Springer, New York, 2015.
- 5 V. S. D. Voet, T. Strating, G. H. M. Schnelting, P. Dijkstra, M. Tietema, J. Xu, A. J. J. Woortman, K. Loos, J. Jager and R. Folkersma, *ACS Omega*, 2018, **3**, 1403–1408.
- 6 Y. Y. C. Choong, S. Maleksaeedi, H. Eng, J. Wei and P.-C. Su, *Mater. Des.*, 2017, **126**, 219–225.
- 7 B. Zhang, K. Kowsari, A. Serjouei, M. L. Dunn and Q. Ge, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 1831.
- 8 F. Wang, Y. Chong, F. Wang and C. He, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, **134**, 44988.
- 9 X. Zhang, Y. Xu, L. Li, B. Yan, J. Bao and A. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, **136**, 47487.
- 10 E. M. Wilts, A. M. Pekkanen, B. T. White, V. Meenakshisundaram, D. C. Aduba, C. B. Williams and T. E. Long, *Polym. Chem.*, 2019, **10**, 1442–1451.
- 11 J. Zhang and P. Xiao, *Polym. Chem.*, 2018, **9**, 1530–1540.
- 12 A. Bagheri and J. Jin, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2019, **1**, 593–611.
- 13 J. M. Serrine, V. Meenakshisundaram, N. G. Moon, P. J. Scott, R. J. Mondschein, T. F. Weiseman, C. B. Williams and T. E. Long, *Polymer*, 2018, **152**, 25–34.
- 14 L. Chen, Q. Wu, G. Wei, R. Liu and Z. Li, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 11561–11568.
- 15 S. H. Kim, Y. K. Yeon, J. M. Lee, J. R. Chao, Y. J. Lee, Y. B. Seo, M. T. Sultan, O. J. Lee, J. S. Lee, S. Yoon, I.-S. Hong, G. Khang, S. J. Lee, J. J. Yoo and C. H. Park, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 1620.
- 16 Q. Cheng, Y. Zheng, T. Wang, D. Sun and R. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, **137**, 48369.
- 17 D. Wu, Z. Zhao, Q. Zhang, H. J. Qi and D. Fang, *Soft Matter*, 2019, **15**, 6151–6159.
- 18 H. Kadry, S. Wadnap, C. Xu and F. Ahsan, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2019, **135**, 60–67.
- 19 Z. Li, C. Wang, W. Qiu and R. Liu, *Photochem. Photobiol.*, 2019, **95**, 1219–1229.
- 20 S. You, P. Wang, J. Schimelman, H. H. Hwang and S. Chen, *Addit. Manuf.*, 2019, **30**, 100834.
- 21 H. Lai, D. Zhu and P. Xiao, *Macromol. Chem. Phys.*, 2019, **60**, 1900315.
- 22 A. C. Uzcategui, A. Muralidharan, V. L. Ferguson, S. J. Bryant and R. R. McLeod, *Adv. Eng. Mater.*, 2018, **20**, 1800876.
- 23 D. S. Branciforti, S. Lazzaroni, C. Milanese, M. Castiglioni, F. Auricchio, D. Pasini and D. Dondi, *Addit. Manuf.*, 2019, **25**, 317–324.

- 24 J. Stampfl, M. Cziferszky, S. Baudis, H. Lichtenegger and R. Liska, in *Virtual and Rapid Manufacturing*, ed. P. J. Bartolo, *et al.*, Proceedings VRAP, 2007, pp. 283–288.
- 25 K. Willis and B. J. Adzima, *Autodesk, Inc., US Pat.*, 20160067921A1, 2016.
- 26 Y. Jeng, F.-T. Jhang, R. Shafikova and S. Tri, *National Taiwan University of Science and Technology, US Pat.*, 9987839B2, 2018.
- 27 M. P. de Beer, H. L. van der Laan, M. A. Cole, R. J. Whelan, M. A. Burns and T. F. Scott, *Sci. Adv.*, 2019, **5**, eaau8723.
- 28 E. Johansson, O. Lidström, J. Johansson, O. Lyckfeldt and E. Adolfsson, *Materials*, 2017, **10**, 138.
- 29 K.-J. Cui, C.-Z. Zhu, H. Zhang, Q. Xuan, W.-Z. Zou, Z.-Y. Zhang, X.-C. Lin, N. Zhao and J. Xu, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 12035–12038.
- 30 J. Zhang, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, D. Bardelang, D. Gigmes, J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Macromolecules*, 2015, **48**, 2054–2063.
- 31 J. Zhang, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, D. Gigmes, J. Pierre Fouassier and J. Lalevée, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2016, **54**, 1189–1196.
- 32 J. Zhang, K. Launay, N. S. Hill, D. Zhu, N. Cox, J. Langley, J. Lalevée, M. H. Stenzel, M. L. Coote and P. Xiao, *Macromolecules*, 2018, **51**, 10104–10112.
- 33 B. Metral, A. Bischoff, C. Ley, A. Ibrahim and X. Allonas, *ChemPhotoChem*, 2019, **3**, 1109–1118.
- 34 G. Wang, N. S. Hill, D. Zhu, P. Xiao, M. L. Coote and M. H. Stenzel, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2019, **1**, 1129–1135.
- 35 F. L. Arbeloa, V. Martinez Martinez, T. Arbeloa and I. L. Arbeloa, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2007, **8**, 85–108.
- 36 R. Chaudhuri, F. L. Arbeloa and I. L. Arbeloa, *Langmuir*, 2000, **16**, 1285–1291.
- 37 S. Banik, S. A. Hussain and D. Bhattacharjee, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2018, **353**, 570–580.
- 38 D. Tokieda, T. Tsukamoto, Y. Ishida, H. Ichihara, T. Shimada and S. Takagi, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2017, **339**, 67–79.
- 39 T. Tsukamoto, T. Shimada and S. Takagi, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 8479–8485.
- 40 C. Ley, J. Brendlé, M. Miranda and X. Allonas, *Langmuir*, 2017, **33**, 6812–6818.
- 41 C. Ley, J. Brendlé, A. Walter, P. Jacques, A. Ibrahim and X. Allonas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 16677–16681.
- 42 Y. Ishida, T. Shimada and S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 20466–20471.
- 43 M. Eguchi, Y. Watanabe, Y. Ohtani, T. Shimada and S. Takagi, *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**, 2662–2666.
- 44 J. Bujdak, A. czimerova and F. L. Arbeloa, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **364**, 497–504.
- 45 T. Fujimura, E. Ramasamy, Y. Ishida, T. Shimada, S. Takagi and V. Ramamurthy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 5404–5411.
- 46 T. Shichi and S. Takagi, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2000, **1**, 113–130.
- 47 M. M. Lezhnina, T. Grewe, H. Stoehr and U. Kynast, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **51**, 10652–10655.
- 48 S. Yariv, A. Nasser and P. Bar-on, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1990, **86**, 1593–1598.
- 49 U. Tritschler, I. Zlotnikov, P. Zaslansky, B. Aichmayer, P. Fratzl, H. Schlaad and H. Cölfen, *Langmuir*, 2013, **29**, 11093–11101.
- 50 L. M. Daniel, R. L. Frost and H. Y. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **316**, 72–79.
- 51 B. K. G. T. Faiza Bergaya and L. Gerhard, *Developments in Clay Science*, Elsevier, 2006, vol. 1, pp. vii–ix.
- 52 Y. Ohtani, H. Nishinaka, S. Hoshino, T. Shimada and S. Takagi, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2015, **313**, 15–18.
- 53 S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi and H. Inou, *Langmuir*, 2013, **29**, 2108–2119.
- 54 Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue and S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 7879–7985.
- 55 A. Ibrahim, B. El Fouhaili, A. Chan Yong, C. Ley, X. Allonas and C. Carré, *Can. J. Chem.*, 2015, **93**, 1345–1353.
- 56 A. Ibrahim, L. D. Stefano, O. Tarzi, H. Tar, C. Ley and X. Allonas, *Photochem. Photobiol.*, 2013, **89**, 1283–1290.
- 57 A. Ibrahim, C. Ley, X. Allonas, C. Carré and I. Pillin, *J. Disp. Technol.*, 2014, **10**, 456–463.
- 58 C. Ley, C. Carré, A. Ibrahim and X. Allonas, in *Holographic Materials and Optical Systems*, ed. I. Naydenova, D. Nazarova and T. Babeva, InTech, Rijeka, 2017, ch. 17.
- 59 A. Ibrahim, X. Allonas, C. Ley, B. E. Fouhaili and C. Carré, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2014, **27**, 517–523.
- 60 C. Ley, C. Carre, A. Ibrahim and X. Allonas, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2017, **30**, 393–398.
- 61 C. Ley, J. Christmann, A. Ibrahim, L. H. D. Stefano and X. Allonas, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2014, **10**, 936–947.
- 62 J. Christmann, S. Shi, A. Ibrahim, C. Ley, C. Croutxé-Barghorn, M. Bessières and X. Allonas, *J. Phys. Chem. B*, 2017, **121**, 1972–1981.
- 63 O. I. Tarzi, X. Allonas, C. Ley and J.-P. Fouassier, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2010, **48**, 2594–2603.
- 64 A. Ibrahim, X. Allonas, C. Ley, K. Kawamura, H. Berneth, F.-K. Bruder, T. Fäcke, R. Hagen, D. Hönel, T. Rölle, G. Walze and M. S. Weiser, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 15102–15107.
- 65 C. Grotzinger, D. Burget, P. Jacques and J. P. Fouassier, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 3513–3522.
- 66 D. C. Neckers and O. M. Valdes-Aguilera, *Advances in Photochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, pp. 315–394.
- 67 D. Rhem and A. Weller, *Isr. J. Chem.*, 1970, **8**, 259–271.
- 68 M. G. Neumann, I. A. Pastre and C. M. Previtali, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1991, **61**, 91–98.
- 69 J. Jakubiak, X. Allonas, J. P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L. Å. Linden and J. F. Rabek, *Polymer*, 2003, **44**, 5219–5226.
- 70 M. Dossot, X. Allonas and P. Jacques, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 2989–2993.
- 71 C. R. Lambert and I. E. Kochevar, *Photochem. Photobiol.*, 1997, **66**, 15–25.
- 72 X. Allonas and P. Jacques, *Chem. Phys.*, 1997, **215**, 371–378.
- 73 A. Harriman, G. Porter and A. Wilowska, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1983, **79**, 807–816.

Electronic Supplementary Information

Tailoring hybrid three component photoinitiating system for 3D printing

C. Ley^{a*}, A. Ishak^a, B. Metral^a, J. Brendlé^b, X. Allonas^a

^aLPIM, UHA, 3b rue A. Werner 68200 Mulhouse.

^bIS2M, CNRS UMR 7361, 15 Rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse.

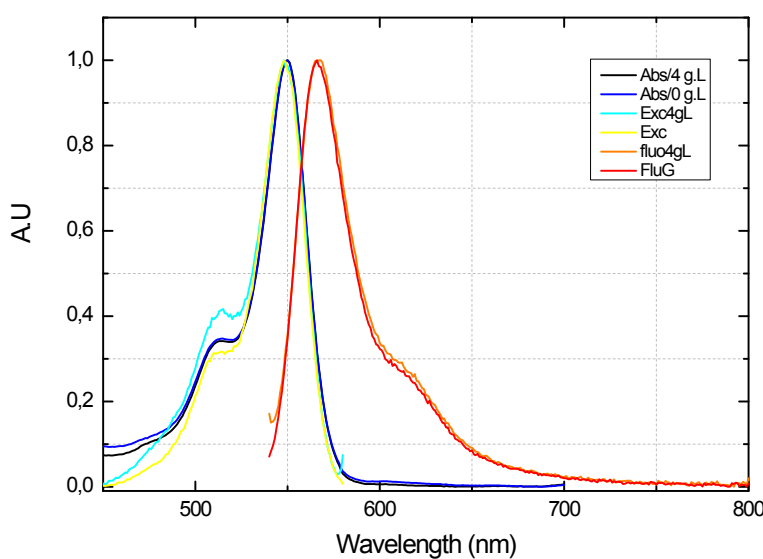


Figure ESI1: effect of clay concentration on the Optical properties of the anionic dye Rose Bengal.

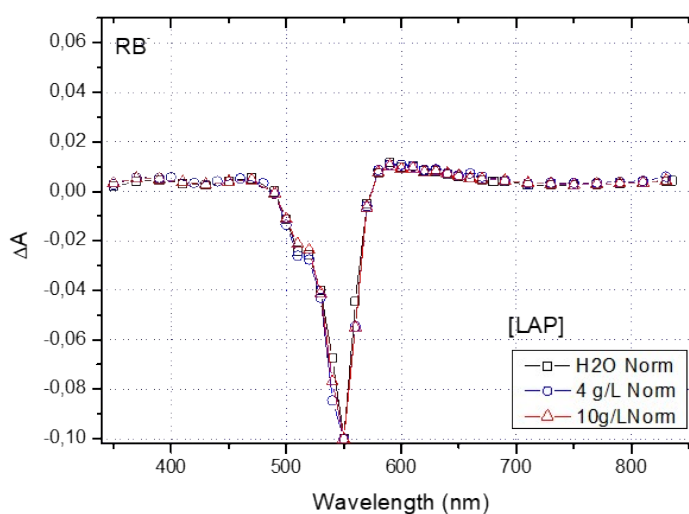


Figure ESI2: triplet excited state spectra of RB⁻ as a function of clay concentration.

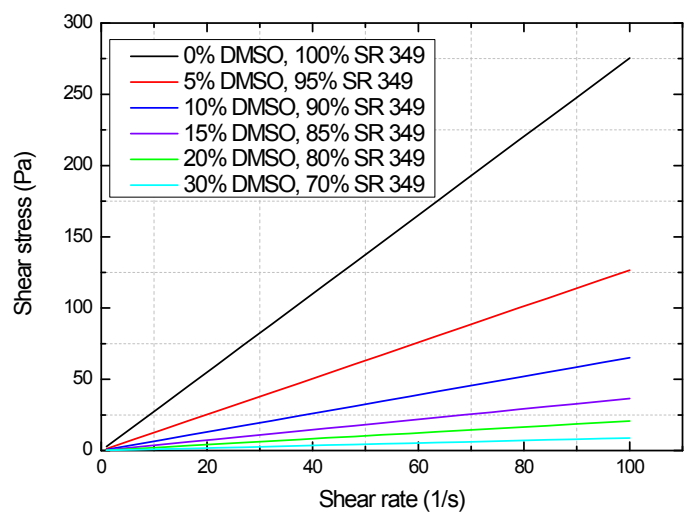


Figure ES13: Newtonian behaviour of the DMSO SR349 monomer solution.

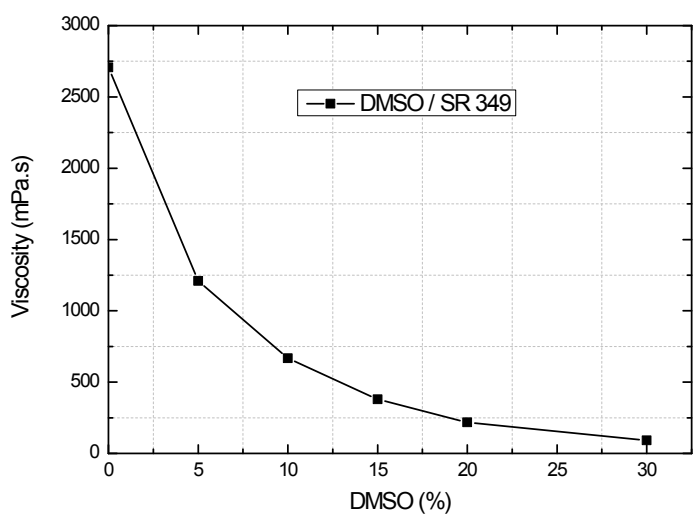


Figure ES14: Effect of DMSO content on the monomer viscosity.

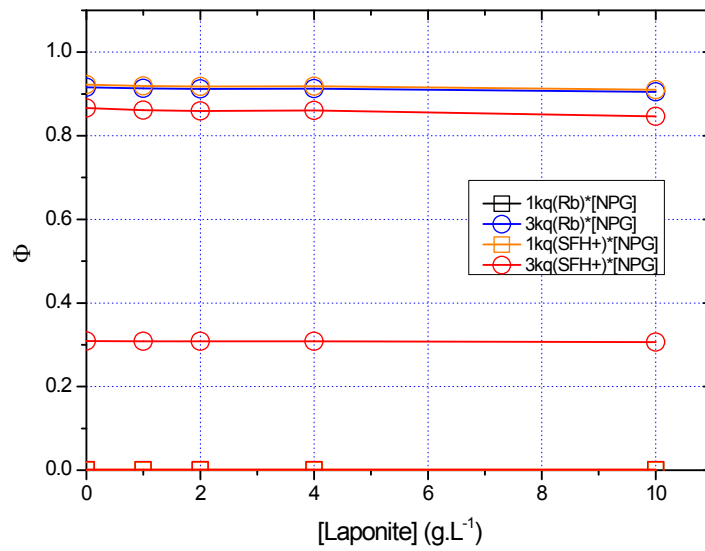


Figure ESI5: effect of clay concentration on the radical photogeneration efficiency at 10%wt DMS in monomer.

Table ESI 1: evolution of the resin viscosity as a function of [lap] at 10%wt DMSO content in the monomer

[Lap](g.L ⁻¹)	Viscosity [mPa·s]
0	667
1	697
2	711
4	704
10	787

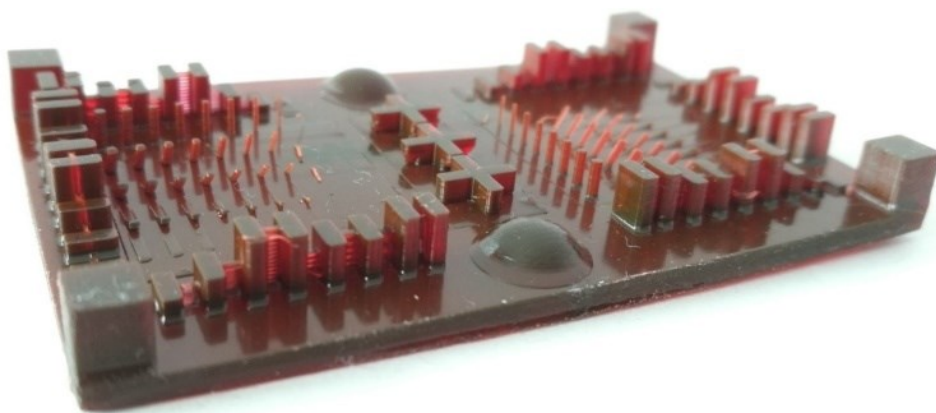


Figure ESI6: Resolution test piece obtained without Laponite®

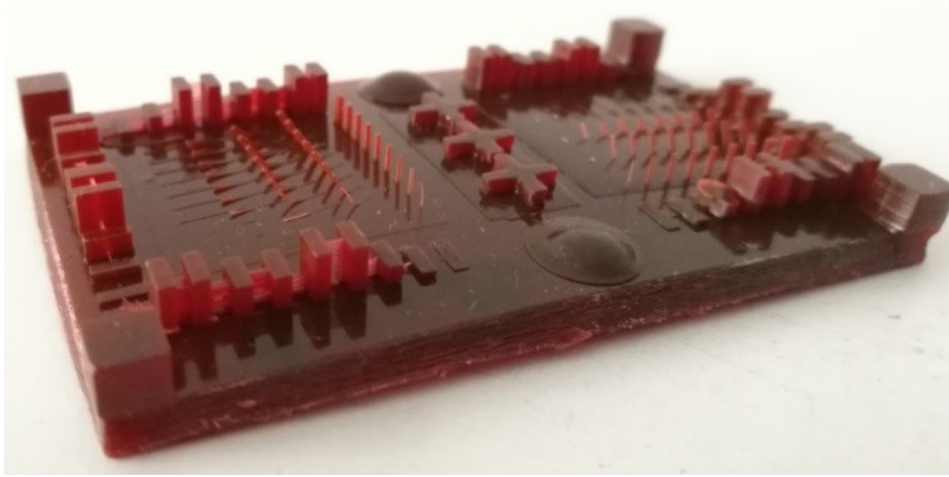


Figure ESI7: Resolution test piece obtained with $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ clay.

A simple and efficient model to determine the photonic parameters of a photopolymerizable biobased resin usable in additive manufacturing

Aymeric Champion^{a, b}, Boris Metral^a, Anne-Sophie Schuller^a, Céline Croutxé-Barghorn^a, Christian Ley^a, Xavier Allonas^{*a}

^aLaboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires, Université de Haute Alsace, 3b rue Alfred Werner, Mulhouse, France ; xavier.allonas@uha.fr

^bMäder Group, 130 rue de la Mer Rouge, 68200 Mulhouse, France

Abstract

The purpose of this study is to provide simple tools to determine the photonic parameters of a photopolymerizable acrylate formulation for digital light processing (DLP) 3D printing and to predict the in-depth acrylate conversion within a printed part. The model was developed using both bio-based acrylate and a non-toxic photoinitiator. First the photoreactivity of riboflavin tetrabutryrate (RFT) as photoinitiator is assessed by laser flash photolysis in the absence and in the presence of an amine as coinitiator. RFT alone is able to photopolymerize the biobased formulation at a rate which is drastically increased when the coinitiator is added. Then, the depth of penetration of the light (D_p) and the critical energy (E_c) to form a polymer film were determined experimentally. The values obtained were advantageously compared to those determined from Bouguer-Lambert-Beer law for D_p and from Stockmayer equation and photopolymerization experiments for E_c . This new model is able to predict the behavior of the formulation with a relatively low input of experimental parameters. Confocal Raman microscopy is used to discuss the effect of the photobleaching of RFT in the absence of coinitiator on the photopolymerized films. When the coinitiator is used, the model allows the prediction of the change in conversion in the depth of the printed part. Finally, it is shown that this formulation performs quite well for 3D printing with a resolution close to the best performance of the setup.

Keywords

Biobased photoinitiator, Critical energy, Cure depth, Photopolymerization, DLP 3D printing

Introduction

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

In response to the growth of both additive manufacturing and environmental concerns, there is a trend to develop formulations with a high renewable carbon content for 3D resin printers. Biobased oligomers have attracted some attention these last years. For example, collagen and chitosan, have been used as non-toxic scaffold in stereolithography (SLA) [1–3]. The synthesis of unsaturated biobased polyesters has been performed for application in microstereolithography [4-5]. Epoxidized vegetable oils were used in the presence of sulfonium salts, BAPO and curcumin in Digital Light Processing (DLP) [6]. Vanilline methacrylate was used in order to improve mechanical strength of acrylated soybean oil [7]. Biobased acrylate monomers were formulated and used to compare DLP and SLA [8]. Similarly, biobased isobornyl acrylate and lauryl acrylate were used for DLP [9] and LCD stereolithography [10].

The most important photonics parameters of a formulation for stereolithography have been very well defined by Jacobs in 1992 [11] as the critical exposure and the depth penetration. Models derived from Jacobs law are abundant whether for reasons of simplification, which uses different characterization methods like shrinkage for the critical exposure [12], the use of complex models with differential equations. The link between critical exposure and inhibition time, energy of a photon and rate of conversion has been evaluated recently by different authors [13-15]. The main advantage of these models is that they take account of the inhibition by the dissolved oxygen in the medium but plenty of experiment are needed. The prediction of depth conversion has already been presented in frontal photopolymerization and applied to 3D printing. However, the conversion to the gel point essential for the determination of the critical energy uses a kinetic definition of gelation with a value of 10% by Vitale [16] or an arbitrary value of 20% by Halloran [17].

Despite the diversity of photoinitiators used in these studies, Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO) remains the most used type I photoinitiator in 3D printing due to its low cost and efficiency. TPO is classified as CMR and hazardous to aquatic environments. In addition to that, there is a problem of migration of the unreacted photoinitiator outside the printed part. Therefore, there is a trend to use safe photoinitiators. For example, riboflavin (vitamin B2), is a water-soluble natural dye [18] which has been used as early as 1964 to photopolymerize an aqueous acrylamide under visible light [19]. Subsequently, resins for photocurable films were formulated based on riboflavin and co-initiators such as amines [20], amino acids with L-arginine [21] and tyrosine [22], thiols with dithiothreitol [23] or proteins [24]. Riboflavin has been used more recently in aqueous medium for two-photon polymerization (2PP) [26], digital light processing [27], stereolithography (SLA) [28], extrusion

[29], but also in DLP with sodium persulfate [30]. However, riboflavin has a low solubility in organic medium, a fact which limits its use in acrylate formulation.

In this paper, biobased acrylate oligomers were used to develop a photopolymerizable medium for 3D printing. As non-toxic and bio-available photoinitiator, riboflavin tetrabutyrate was chosen for its excellent solubility in medium polarity formulation. In order to control the main parameters that govern the printing ability, a model was developed to predict the photonic parameters characterizing the formulation on the basis of a minimal set of required information. The predicted parameters were compared to those measured from the Jacobs working curve. Advantageously, the very good agreement allows the prediction of the in-depth conversion which could be compared to those measured by confocal Raman microscopy.

Materials and Methods

Materials.

Riboflavine tetrabutyrate (RFT, TCI), ethyl-4-(dimethylamino)benzoate (Esacure EDB, Lamberti), Bio-based difunctional acrylate (Sarbio 5201, Sartomer) and a tetrafunctional polyester acrylate (Sarbio 7202, Sartomer) were used at a ratio 40:60 for Sarbio 5201 and Sarbio 7202, respectively. Acetonitrile (ACN) and dimethylsulfoxide (DMSO) from Aldrich were used as received.

Methods.

The absorbance of the riboflavin tetrabutyrate in acetonitrile was measured in a 1cm² quartz cell on a UV-Visible spectrophotometer Specord 210 (AnalytikJena). The viscosity of the formulation was measured with a MCR302 rheometer (Anton Paar) at room temperature within a range of 1 to 100s⁻¹. Time-resolved Fourier transform infrared spectroscopy (RT-FTIR) was used to measure the concentration of double bond $[C = C]_0$ on KBr pellet using a Vertex 70 FTIR spectrophotometer (Bruker Optics). Scans were taken every 120ms with a MCT 160kHz in transmission mode at a resolution of 4 cm⁻¹. Photopolymerization experiments for kinetic measurements were performed under a UWAVE LED at 395nm operating at 50mW/cm². The area of the acrylate double carbon bond band at 811 cm⁻¹ A_t^{811} was used to monitor the reaction, taking the aromatic band of EDB at 1608 cm⁻¹ A_t^{1608} as the reference. The double-band around 1635cm⁻¹, from the cis- and trans- conformer of acrylate, corresponding to the $\nu_{C=C}$ stretching region were not used because of an overlapping with EDB. The conversion (DC) and the rate of conversion (R_c) were then calculated as follows:

$$DC (\%) = \left(1 - \frac{A_t^{811}/A_t^{1608}}{A_0^{811}/A_0^{1608}}\right) \cdot 100 \quad \text{and} \quad Rc = \frac{DC\%}{dt}$$

Photopolymerization for working curves was performed using LED emitting at 405 nm (Thorlabs) at 50mW/cm². The thicknesses of the resulting films were analyzed with a contact-free profilometer (Altisurf 520, Altimet) using a 2mm focus chromatic probe at a speed of 2500-5500µm/s and a resolution of 10µm in X axis and 150-200µm in Y axis.

For all experiments, the intensity of the light was controlled using a calibrated spectrometer from Ocean Optics.

A Renishaw inVia Reflex Raman microscope was used for measuring the in-depth conversion of the sample. It consists of a Leica DM2500 microscope and a Raman spectrophotometer. A quarter-wave blade is placed on the light path to avoid any polarization effect. The source was a 785nm laser. The spectra were averaged 30 times during one-second either using an immersion x100 objective with a numerical aperture of 1.25 and a working distance of 120µm for samples with thickness lower than 100µm or using a 50x long working distance objective under air when thick samples are analyzed (> 100 µm). The grating has been set at 600 lines/mm and the emission spectrum was dispersed over the Peltier-cooled CCD near-infrared detector. The conversion of acrylate functions (DC) was calculated from the area A_z^{1410} under the unsaturated band at 1410cm⁻¹ with respect to a drop of liquid resin with A_z^{1740} the area under the band corresponding to the carbon-oxygen double bond at 1740cm⁻¹ according to:

$$DC (\%) = \left(1 - \frac{A_z^{1410}/A_z^{1740}}{A_{resin}^{1410}/A_{resin}^{1740}}\right) \cdot 100$$

The 3D printing experiments were performed on a B9Creator V1.2 DLP 3D printer from B9Creations which uses a xenon lamp as irradiation source.

Laser flash photolysis measurements were performed using a laser Surelite SLI-10 Nd:YAG laser (Continuum) emitting at 355nm and a LP-900 (Edinburgh) was used as detection device. The compound was dissolved in a 1 cm quartz cell full of acetonitrile with a measured absorbance around 0.4. Argon was bubbled in the sample cell to avoid any deactivation by oxygen.

Results and Discussion

UV-visible absorption spectra of riboflavin tetrabutryrate (RFT) in acetonitrile at different concentrations show maximum absorption peaks at 340 and 440 nm. The shape of the absorption spectrum of RFT is very similar to riboflavin (RF) and their molar absorption

coefficients at 395nm were found also very close ($3900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ vs. $3700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ for RFT and RF, respectively, as measured in this work). Therefore, the esterification of the ribosic chain has no significant effect on the absorption properties. It can be seen in Figure 1 that RFT absorption spectrum is therefore well suited to the use of xenon lamp as irradiation device. The absorbed irradiance I_{abs} by a solution of RFT can be calculated from:

$$I_{\text{abs}} = \int_{\lambda} I_{0,\lambda} (1 - 10^{-A\lambda}) d\lambda$$

with $I_{0,\lambda}$ the incident irradiance at the wavelength λ and A the absorbance of the medium. Figure 1 shows as example the irradiance spectrum of the xenon lamp used in the DLP printer as received in the vat. With an incident irradiance of 82 mW/cm^2 and an acrylate formulation of RFT at $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, the absorbed irradiance by a layer of $50 \mu\text{m}$ of resin is calculated to be 28.5 mW/cm^2 between 380 nm and 520 nm .

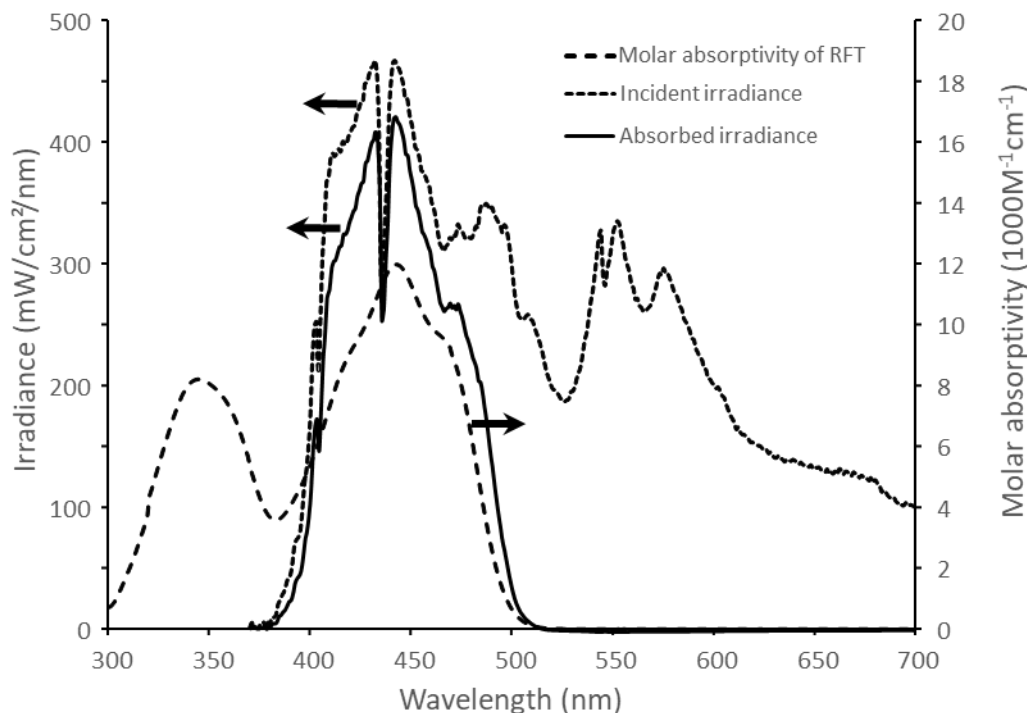


Figure 1: Molar absorption coefficient spectrum of RFT in ACN, irradiance of the xenon lamp within the vat, absorbed irradiance by RFT in the vat.

Riboflavin is known to be prone to both self-quenching and triplet-triplet annihilation [56-59]. It is expected that the tetrabutryate derivative RFT has similar reactivity. These reactions and the formation of radicals are shown in Scheme 1.





Scheme 1.

The triplet state lifetime of RFT was found to be about 15 μs in argon saturated acetonitrile (reaction a, Scheme 1) and the triplet state spectrum (see Figure SI1) is similar to that observed in the literature for RF [31,40]. The self-quenching of the triplet state was measured by excitation at 355 nm and detection at 620 nm (reaction b, Scheme 1). As this experiment requires the measurement of the triplet state lifetime with increasing concentration of RFT, the excitation wavelength was tuned from 450 to 500 nm in order to keep constant the RFT absorption at the excitation wavelength. A decrease in the triplet state lifetime was observed with increasing concentrations of RFT (see Figure SI2) and the different decays were fitted successfully with first-order kinetics. This allows the rate constant to be determined as $1,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ from Stern-Volmer analysis. This value is lower than the one measured for RF in a phosphate buffer solution at pH 7, i.e. $1,1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [31]. Although relatively slow, this deactivation pathway is prone to produced radicals which can initiate the polymerization reaction. By contrast, no evidence of triplet-triplet annihilation (reaction c, Scheme 1) was observed when tuning the energy of the laser pulse from 1 to 30 mJ/pulse. Therefore, this deactivation pathway is not considered to be able to produce initiating radicals.

Very interestingly, the photolysis of RFT in acetonitrile leads to a photobleaching of the medium (Figure 2a). The photolysis quantum yield ϕ_{Ph} is determined by laser irradiation of RFT and a value of 0.015 was found. This photodegradation of RFT is reported to yield lumichrome as photoproduct [20] which exhibits a strong fluorescence at 445nm [2] by contrast to RFT which emits fluorescence at 525nm [21]. Therefore, in order to confirm the photodegradation mechanism of riboflavin tetrabutyrate, photolysis was carried out in acetonitrile and the fluorescence spectra before and after irradiation at 395nm with an exposure of 60J/cm² were recorded (Figure 2b). As can be seen, the photolysis leads to the decrease in the absorbance of RFT. As a consequence, the fluorescence of RFT decreases and a new fluorescence band appears around 380-470 nm which corresponds to the fluorescence of lumichrome.

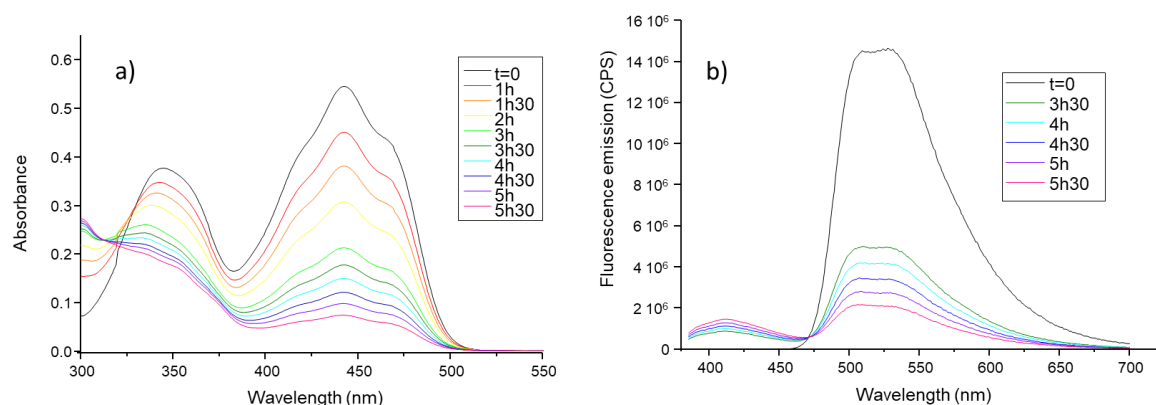


Figure 2. Changes in the a) UV-visible absorption spectrum and b) fluorescence spectrum of a solution of RFT in acetonitrile during photolysis at 395 nm.

n-Butylacrylate was chosen as acrylate representative in order to determine the quenching rate constant (reaction d, Scheme 1). It is known that acrylates deactivate the excited states without any initiation. From a quenching experiment of the triplet state of RFT by butylacrylate, a rate constant of $7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ was found which rules out any deactivation of RFT by acrylates. By contrast, the rate constant of quenching by an amine such as 4-ethyl-dimethylaminobenzoate (EDB) as coinitiator was found to be $4.9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. This photoreduction leads to the formation of a highly reactive aminoalkyl radical $\text{EDB}_{\cdot\text{H}}$ after hydrogen transfer from the amine to RFT (reaction e, Scheme 1).

From these experiments, it is concluded that RFT alone could initiate a polymerization reaction through a self-quenching reaction, although at low efficiency. In the presence of amine as coinitiator, the formation of radical from the amine will be the dominant process, leading to highly efficient initiation reaction.

Having clarified the photoreactivity of RFT, biobased acrylate formulations were prepared and the photopolymerization process was analyzed by RT-FTIR under LED irradiation at 395nm with an irradiance of $50\text{mW}/\text{cm}^2$ (Table 1). When using RFT alone, a photopolymerization occurs leading to 74% of conversion after 1000s of irradiation with a rate of conversion of $0.4\%/s$ (Figure 3). Although this process is quite slow, it clearly results from radicals formed from self-quenching photoreaction. In the presence of EDB, the high rate constant of quenching makes the system very reactive thereby preventing the self-quenching of RFT. The photoreduction of ^3RFT by EDB leads to drastic increase of both the final conversion and the rate of conversion as a consequence of the formation of highly reactive initiating aminoalkyl

radical [9]. This photoreduction by amine avoids the formation of lumichrome and this RFT:EDB system typically acts as a type II photoinitiating system.

Table 1. Maximum conversion (DC_{max}) and maximum rate of conversion ($R_{C_{max}}$) using RFT in acrylate formulation.

Photoinitiating system	$R_{C_{max}}$ (%/s)	DC_{max} (%)
RFT ($1.7 \cdot 10^{-2}$ M)	0.4	74
RFT ($1.7 \cdot 10^{-2}$ M) + EDB ($5.1 \cdot 10^{-2}$ M)	16	85

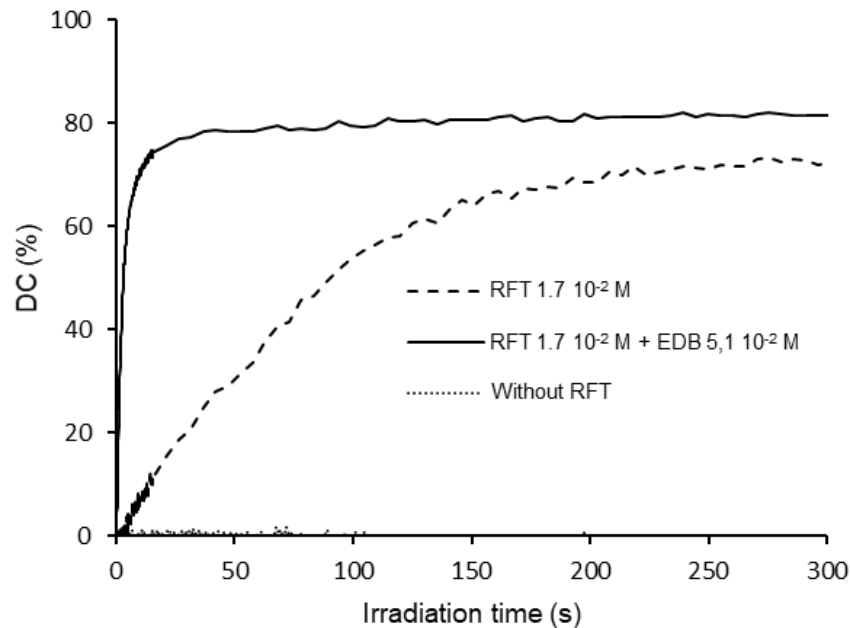


Figure 3. Photopolymerization experiments using RFT alone and RFT + EDB as photoinitiating system under LED at 405 nm and 50 mW/cm² of incident irradiance.

The photoreactivity of the formulation will obviously affects its printing ability. Therefore, it is of prime importance to determine the relationship between the photochemical features of the formulation and the photonic parameters which control the printing ability, as defined by Jacobs:

$$C_d = D_p \cdot \ln\left(\frac{E}{E_c}\right)$$

This equation allows to measure the photonic parameters, *i.e.* the minimum energy dose E_c (mJ/cm²) to form a film and the depth of light penetration D_p (cm) into the resin, from cross-linked films of various thicknesses C_d (cm) formed under different exposure doses E (mJ/cm²).

The experimental measurements of E_c and D_p were performed with and without EDB, as coinitiator, on a glass plate irradiated by a 405nm LED using different light doses. The absorbed irradiance was set at about 37-40mW/cm². The thicknesses were measured with a profilometer. After measuring the film thicknesses, the working curves could be plotted and the results were used to determine E_c and D_p parameters (Figure 4).

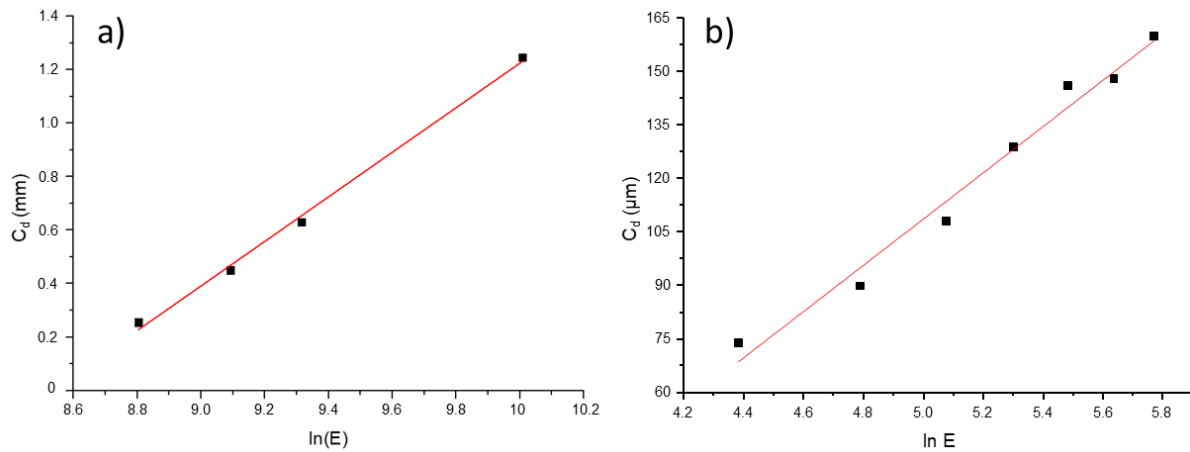


Figure 4: Jacobs working curves for an acrylate formulation containing a) $1.7 \cdot 10^{-2}$ M of RFT and b) $1.7 \cdot 10^{-2}$ M of RFT and $5.1 \cdot 10^{-2}$ M of EDB.

For RFT alone, high thicknesses were obtained, varying from 0.2 to 1.4 mm. From the slope of the working curve, a D_p value of 0.8mm and a E_c value of 3J/cm² were obtained (Table 2). This indicates that RFT act as photoinitiator although with a low sensitivity. By contrast, for the system RFT:EDB, the D_p and E_c values decrease drastically, because of the high efficiency of this photoinitiating system.

Table 2: Comparison between the E_c and D_p from the fit of experimental plots and from the model.

	RFT	RFT:EDB
Absorbed irradiance (mW/cm ²)	37	40
D _p (μm)	800	65
D _p ^{predicted} (μm)	66	66
E _c (mJ/cm ²)	3.0	36
E _c ^{predicted} (mJ/cm ²)	1.8	44

D_p is defined as the depth at which the initial irradiance I₀ received by the resin decreases to 37% of its initial value [11]. The transmitted irradiance I_{T,λ} at the wavelength λ is expressed from Bouguer-Lambert-Beer law:

$$I_{T,\lambda} = I_0 * 10^{-\varepsilon_{\lambda} * z * [PI]}$$

with ε_λ the molar absorption coefficient (M⁻¹cm⁻¹) of the resin at the wavelength λ, z the depth (cm) and [PI] the concentration of the photoinitiator (M). At the value z=D_p, one can write:

$$0.37 = 10^{-\varepsilon_{\lambda} * D_p * [PI]}$$

Then, it is possible to predict the values of the penetration depth

$$D_p^{predicted} = \frac{\log(0.37)}{-\varepsilon_{\lambda} * [PI]}$$

Therefore, D_p^{predicted} values can be calculated for the systems RFT and RFT:EDB at the wavelength used to monitor the photopolymerization experiments by taking the RFT concentration at 1.7.10⁻² M and the molar absorption coefficient of 3900 M⁻¹cm⁻¹. This allows the prediction of D_p independently on the presence of coinitiator or its concentration. The D_p^{predicted} is estimated at 66μm for both systems RFT and RFT:EDB.

It is very interesting to see from Table 2 that the D_p^{predicted} is in perfect agreement with the experimental value obtained for RFT:EDB system from the Jacobs working curve. This underlines the fact that the approach described is well suited to describe this parameter. However, in the case of RFT alone, the experimental value of D_p is by far higher (800μm) to the predicted one. This is attributed to the fact that RFT alone leads to a self-quenching which yields initiating radicals. Therefore, the polymerization rate is very slow because of the very low quantum yield of photolysis (0.015). However, during the photolysis, the medium becomes transparent and the light thus penetrates more deeply in the medium. As a consequence, the

1 long irradiation time required to generate radicals and to photopolymerize the resin leads to a
2 photobleaching which causes the photopolymerization to occur over an important depth, by far
3 higher than that predicted from the Bouguer-Lambert-Beer law. In the case of RFT:EDB
4 system, the photopolymerization process occurs within very short time preventing the
5 photobleaching of the medium. In this case, the predicted value is in perfect agreement with
6 the calculated one. As can be seen, the prediction of the Jacob's parameter D_p is easily
7 predicted from Bouguer-Lambert-Beer law provided that the photopolymerization reaction
8 occurs more rapidly than the photobleaching of the medium.
9

10
11
12
13
14 Turning now to the prediction of the critical energy (E_c), it should be mentioned that in
15 this case the whole reactivity of the formulation (i.e. photoinitiating system and monomer
16 reactivity) has to be taken into account. E_c corresponds to the minimum exposure for the
17 formation of a film, corresponding to the conversion of monomer to reach the gel point. For
18 thermoset products, the gel point can be seen either as the point at which occurs the heat
19 dissipation corresponding to the viscous part of a polymer (glass transition temperature or
20 maximum of G'') or may be related to the drop in mechanical properties corresponding to the
21 elastic part (maximum of $\tan \delta$). From these different approaches, it is possible to estimate the
22 gel point from the conversion at the maximum rate of conversion R_c [36] or from a mechanical
23 value, such as the G'/G'' intersection [33, 35] or the beginning of the shrinkage of the resin
24 [34]. Values ranging from 5 to 35% have been proposed for acrylate resins, the mechanical
25 methods leading to 30-35% of conversion for reaching the gel point [33-36].
26

27
28
29
30
31
32
33
34 We decided to use a more general approach which does not require the use of highly
35 specialized experimental technique. In this approach, the Flory model, derived from the
36 Carothers equation [37] used in polycondensation seems to be suitable to determine a gel
37 point value. Stolov showed that for acrylates with a functionality between 4 and 8, the model
38 gave the best approximation of the gel point compared to other methods [38]. Considering that
39 the reactivity of all the acrylate functions are similar, one can expect that the Stockmayer
40 equation for the advancement of the reaction at the gel point remains valid [39]:
41
42
43
44
45
46

$$47 \quad a = \frac{1}{f - 1}$$

48
49
50
51
52 With a the advancement of the reaction corresponding to the gel point leading to an infinite
53 molecular mass and f the functionality of the branch unit, i.e. the average number of bonds
54 that can be formed by a reactant.
55
56

57
58 In the case of the resin used, formed from Sarbio 7202 (tetrafunctional, $f=8$) and Sarbio 5201
59 (difunctional, $f=4$) at the ratio 40:60 wt%, the average functionality of the resin is calculated as:
60
61
62
63
64
65

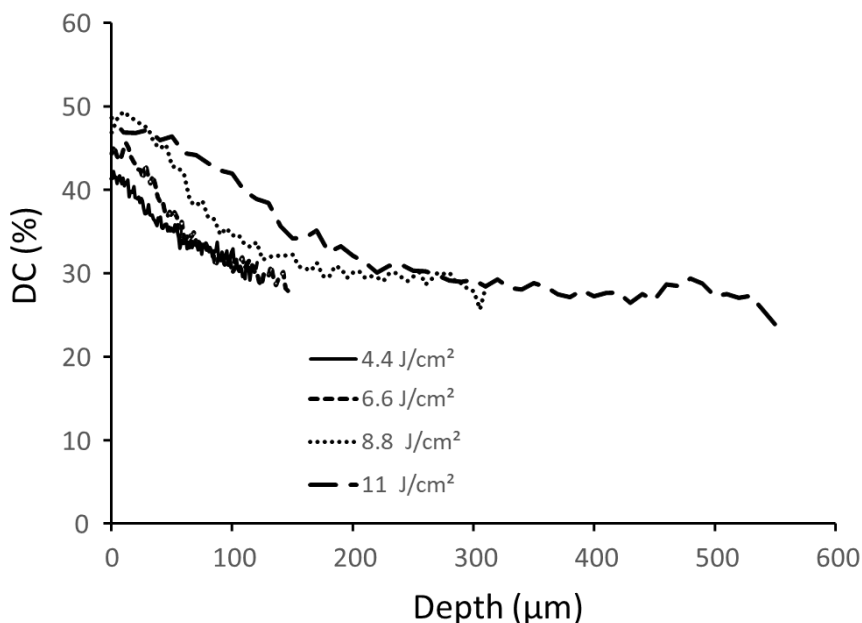
$$f = \frac{\%m_{7202} + \%m_{3DA}}{\frac{\%m_{7202}}{f_{7202}} + \frac{\%m_{3DA}}{f_{3DA}}} = 5$$

With this value for the average functionality, a gel point is calculated to occur at 25% of conversion, corresponding to the value at which the network is sufficiently converted to obtain a good mechanical resistance between the layers printed in 3D.

This simple model could now take advantage of the conversion curves which could be measured either from RT-FTIR or from photo-DSC. In this work, RT-FTIR was used to perform photopolymerization experiments (Figure 3) indicating that 25% of conversion was obtained after 36 s and 0.88 s of exposure for RFT and RFT:EDB systems, respectively. Taking into account the irradiance of the LED (50 mW/cm²), this leads to predicted critical energies of 1.8 J/cm² and 44 mJ/cm² for RFT and RFT:EDB, respectively. These predictions are in quite good agreement with the determined ones from Table 2 and reflect quite well the drastic difference between the two systems used, giving confidence to the approach developed.

The photopolymerized films used to obtain the working curves in the case of RFT alone were analyzed by confocal Raman microscopy using a 50x long working distance objective in order to determine the in-depth profile of conversion (Figure 5). Different light doses (4.4, 6.6, 8.8, 11 J/cm²) were used with the aim to observe the effect of RFT photobleaching on the printed samples. For the sample irradiated with 4.4 J/cm², the conversion reaches about 43% at the surface and decreases continuously in the sample down to about 30%. This value is close to the 25 % determined from our Stockmayer-based approach. Keeping in mind that optical artifact prevents precise measurement of the thickness with this objective, only nominal depth, i.e. corresponding the physical displacement of the objective, can be given. For this sample, a nominal depth of 120 μm is measured. At 6.6 J/cm², the conversion at the surface increases up to 45% with a similar behavior in depth. The nominal depth in that case increase up to 146 μm as a consequence of the higher dose of light. Interestingly, when increasing the dose of light up to 8.8 J/cm², the surface conversion reaches about 50% and, after a decrease of the conversion in depth up to 150μm, as in the case of 4.4 and 6.6 J/cm² samples, a plateau of conversion around 30% is found from 150 to 310 μm. This effect is magnified for sample cured at 11 J/cm² which exhibits a 30% conversion plateau from about 200 μm to 550 μm. this behavior is ascribed to the photobleaching effect of RFT which allows the light penetrating into the medium over important thickness when the irradiation dose is high enough, such as for 8.8 and 11 J/cm² samples.

1 All samples behave similarly: the conversion reaches 40-50% at the irradiated surface and
 2 decreases in depth. This is due to the decrease in light when penetrating in the sample.
 3 However, when the irradiation time increases (i.e. the light dose increases), photobleaching of
 4 RFT occurs and the sample polymerizes over a higher thickness, although that the formation
 5 of lumichrome limits the light intensity. As a consequence, the conversion is about 25% in
 6 depth, a value close to that determine for the gel point.
 7
 8
 9



31
32
33
34
35
36 Figure 5. Conversion profiles of films formed for Ec/Dp experiments at various irradiation doses
37 ([RFT]= $1.7 \cdot 10^{-2}$ M).
38
39
40
41

42 Beyond the prediction of the E_c and D_p values, this approach would allow the prediction of the
 43 change of the conversion within a given irradiated layer as a function of the transmitted light in
 44 the sample. In order to evaluate this possibility, focus was made on RFT:EDB sample which
 45 photopolymerizes rapidly, avoiding any photobleaching effect. First, Gompertz function was
 46 used to fit the conversion-time curves as obtained by RT-FTIR [41], allowing to relate the
 47 conversion to the corresponding dose of light or irradiance. Secondly, for a given sample, the
 48 irradiance received at each deepness in the sample was calculated according the Bouguer-
 49 Lambert-Beer law and the corresponding conversion obtained for this irradiance was
 50 determined. Finally, it was possible to plot the conversion of the sample for each value of the
 51 irradiance received in depth. Figure 6a shows the calculated irradiance for a RFT:EDB sample
 52 of 80 μm using an incident irradiance of 40 mW/cm² at 405 nm. Figure 6a also shows the
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65

calculated conversion in depth as obtained from the procedure described above. As can be seen, a decrease in the conversion is predicted when penetrating into the medium. This original approach allows to compare the prediction with the change of the experimental conversion measured in depth by confocal Raman microscopy. In that case, the samples being quite thin (60-80 μm) an x100 immersion objective was used to obtain reliable results both in term of conversion and thickness. As can be seen in Figure 6b, for samples irradiated at 40 mW/cm^2 and at different time, the measured conversions can be nicely fitted with the calculations made by the procedure described above. This opens a way to easily predict the conversion of printed parts.

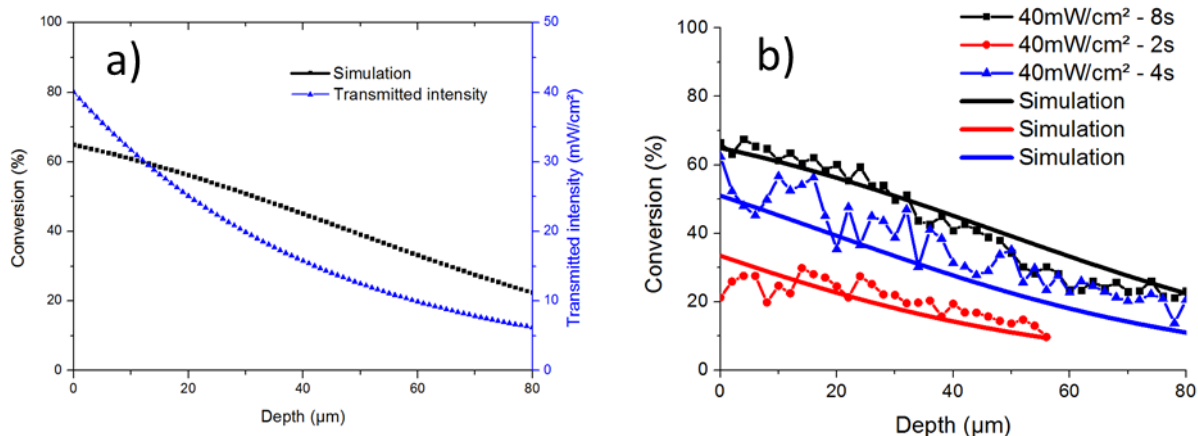


Figure 6. a) Transmitted irradiance for a RFT:EDB sample under LED exposure at 405 nm and 40 mW/cm^2 and corresponding predicted conversion profile. b) Confocal Raman microscopy experiments for 3 different irradiation time and corresponding predictions.

Finally, the printing ability of the RFT:EDB system was tested. First, a benchmark test was made to determine the resolution of the printed part. Under the best experimental conditions, the x, y and z resolutions were 250, 300 and 50 μm , respectively, with X and Y angles of 30°. These values correspond to the best resolution that could be achieved with the 3D printer used. A complex architectural piece based on “Notre-Dame de Paris” was printed. The printed part exhibited an elastomeric behavior after the printing process. This behavior is merely due to the relatively low conversion, each layer being irradiated in order to achieve the gel point. Therefore, the printed part was post-exposed using a 16W 395nm LED. The resolution of 50 μm was confirmed by optical microscopy. The part was found to be close to the numeric model with no loss of resolution (Figure 7).



Figure 7. Printed part with the RFT:EDB system.

Conclusions

A photoinitiating system based on Riboflavin tetrabutryate (RFT) and an amine (EDB) has been developed and its photochemical properties have been determined. This system was used to photopolymerize a biobased acrylate formulation. Interestingly, a simple method to predict E_c and D_p was proposed using a minimal set of experimental data. The results obtained from the model compared nicely to the experimental ones, evidencing the effect of photobleaching of RFT when used without EDB. The model was even applied to predict the conversion profile within the printed part. Confocal Raman microscopy used to determine experimentally the conversion profile in-depth confirms the validity of the model developed. Finally, a printed part was shown to afford the best resolution possible with the experimental setup. Therefore, this paper offers a new way to control and predict the photonic parameters of a photopolymerizable resin for additive manufacturing.

References

- 1
2
3
4 [1] H. Jiankang, L. Dichen, L. Yaxiong, Y. Bo, L. Bingheng, L. Qin, Fabrication and
5 characterization of chitosan/gelatin porous scaffolds with predefined internal
6 microstructures, *Polymer*. 48 (2007) 4578–4588.
7 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.048>.
- 8 [2] M. Schuster, C. Turecek, G. Weigel, R. Saf, J. Stampfl, F. Varga, R. Liska, Gelatin-based
9 photopolymers for bone replacement materials, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 47
10 (2009) 7078–7089. <https://doi.org/10.1002/pola.23747>.
- 11 [3] T.A. Akopova, T.S. Demina, V.N. Bagratashvili, K.N. Bardakova, M.M. Novikov, I.I.
12 Selezneva, A.V. Istomin, E.A. Svidchenko, G.V. Cherkaev, N.M. Surin, P.S. Timashev,
13 Solid state synthesis of chitosan and its unsaturated derivatives for laser microfabrication
14 of 3D scaffolds, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 87 (2015) 012079.
15 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/87/1/012079>.
- 16 [4] F.A.M.M. Gonçalves, C.S.M.F. Costa, I.G.P. Fabela, D. Farinha, H. Faneca, P.N. Simões,
17 A.C. Serra, P.J. Bártolo, J.F.J. Coelho, 3D printing of new biobased unsaturated
18 polyesters by microstereo-thermal-lithography, *Biofabrication*. 6 (2014) 14.
19 <https://doi.org/10.1088/1758-5082/6/3/035024>.
- 20 [5] K.-W. Lee, S. Wang, B.C. Fox, E.L. Ritman, M.J. Yaszemski, L. Lu, Poly(propylene
21 fumarate) Bone Tissue Engineering Scaffold Fabrication Using Stereolithography: Effects
22 of Resin Formulations and Laser Parameters, *Biomacromolecules*. 8 (2007) 1077–1084.
23 <https://doi.org/10.1021/bm060834v>.
- 24 [6] D.S. Branciforti, S. Lazzaroni, C. Milanese, M. Castiglioni, F. Auricchio, D. Pasini, D.
25 Dondi, Visible light 3D printing with epoxidized vegetable oils, *Addit. Manuf.* 25 (2019)
26 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.11.020>.
- 27 [7] M. Lebedevaite, J. Ostrauskaite, E. Skliutas, M. Malinauskas, Photoinitiator Free Resins
28 Composed of Plant-Derived Monomers for the Optical μ -3D Printing of Thermosets,
29 *Polymers*. 11 (2019) 116. <https://doi.org/10.3390/polym11010116>.
- 30 [8] V.S.D. Voet, T. Strating, G.H.M. Schmelting, P. Dijkstra, M. Tietema, J. Xu, A.J.J.
31 Wootman, K. Loos, J. Jager, R. Folkersma, Biobased Acrylate Photocurable Resin
32 Formulation for Stereolithography 3D Printing, *ACS Omega*. 3 (2018) 1403–1408.
33 <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01648>.
- 34 [9] P. Dorfinger, J. Stampfl, R. Liska, Toughening of Photopolymers for Stereolithography
35 (SL), *Mater. Sci. Forum.* 825–826 (2015) 53–59.
36 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.825-826.53>.
- 37 [10] G.Y. Kim, Y.M. Ha, I.B. Park, M.S. Kim, K.H. Jo, S.H. Lee, Curing Characteristics for
38 Projection Stereolithography based on LCD and Visible LED, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*
39 30 (2013) 878–884. <https://doi.org/10.7736/KSPE.2013.30.8.878>.
- 40 [11] P.F. Jacobs, *Rapid Prototyping & Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography*,
41 1992.
- 42 [12] R.M. Hardesty, *Development of sensitometric techniques for the characterization of*
43 *stereolithographic resins*, 1994.
- 44 [13] A.C. Uzcategui, A. Muralidharan, V.L. Ferguson, S.J. Bryant, R.R. McLeod,
45 Understanding and Improving Mechanical Properties in 3D printed Parts Using a Dual-
46 Cure Acrylate-Based Resin for Stereolithography, *Adv. Eng. Mater.* 20 (2018) 1800876.
47 <https://doi.org/10.1002/adem.201800876>.
- 48 [14] B. Metral, A. Bischoff, C. Ley, A. Ibrahim, X. Allonas, Photochemical Study of a Three-
49 Component Photocyclic Initiating System for Free Radical Photopolymerization:
50 Implementing a Model for Digital Light Processing 3D Printing, *ChemPhotoChem*. 3
51 (2019) 1109–1118. <https://doi.org/10.1002/cptc.201900167>.
- 52 [15] B.E. Kelly, I. Bhattacharya, H. Heidari, M. Shusteff, C.M. Spadaccini, H.K. Taylor,
53 Volumetric additive manufacturing via tomographic reconstruction, *Science*. 363 (2019)
54 1075–1079. <https://doi.org/10.1126/science.aau7114>.
- 55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

- [16] A. Vitale, J. Cabral, Frontal Conversion and Uniformity in 3D Printing by Photopolymerisation, *Materials*. 9 (2016) 760. <https://doi.org/10.3390/ma9090760>.
- [17] J.W. Halloran, Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for Ceramics by Photopolymerization, *Annu. Rev. Mater. Res.* 46 (2016) 19–40. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031841>.
- [18] I.M. Hais, L. Pecakova, Paper Partition Chromatography of Riboflavine Decomposition Products, *Nature*. 163 (1949) 768–768. <https://doi.org/10.1038/163768a0>.
- [19] G. Delzenne, W. Dewinter, S. Toppet, G. Smets, Photosensitized polymerization of acrylic monomers. II. Kinetics of polymerization in the presence of oxygen, *J. Polym. Sci. A*. 2 (1964) 1069–1083. <https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020305>.
- [20] M.V. Encinas, A.M. Rufs, S. Bertolotti, C.M. Previtali, Free Radical Polymerization Photoinitiated by Riboflavin/Amines. Effect of the Amine Structure, *Macromolecules*. 34 (2001) 2845–2847. <https://doi.org/10.1021/ma001649r>.
- [21] S.-H. Kim, C.-C. Chu, Fabrication of a biodegradable polysaccharide hydrogel with riboflavin, vitamin B₂, as a photo-initiator and L-arginine as coinitiator upon UV irradiation, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 91B (2009) 390–400. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31414>.
- [22] M.B. Applegate, B.P. Partlow, J. Coburn, B. Marelli, C. Pirie, R. Pineda, D.L. Kaplan, F.G. Omenetto, Photocrosslinking of Silk Fibroin Using Riboflavin for Ocular Prostheses, *Adv. Mater.* 28 (2016) 2417–2420. <https://doi.org/10.1002/adma.201504527>.
- [23] R.R. Batchelor, G. Kwandou, P.T. Spicer, M.H. Stenzel, (–)-Riboflavin (vitamin B₂) and flavin mononucleotide as visible light photo initiators in the thiol–ene polymerisation of PEG-based hydrogels, *Polym. Chem.* 8 (2017) 980–984. <https://doi.org/10.1039/C6PY02034H>.
- [24] Y. Lei, G. Guo, W. Jin, M. Liu, Y. Wang, Riboflavin photo-cross-linking method for improving elastin stability and reducing calcification in bioprosthetic heart valves, *Xenotransplantation*. 26 (2019) e12481. <https://doi.org/10.1111/xen.12481>.
- [25] D.R. Cardoso, S.H. Libardi, L.H. Skibsted, Riboflavin as a photosensitizer. Effects on human health and food quality, *Food Funct.* 3 (2012) 487. <https://doi.org/10.1039/c2fo10246c>.
- [26] A.K. Nguyen, S.D. Gittard, A. Koroleva, S. Schlie, A. Gaidukeviciute, B.N. Chichkov, R.J. Narayan, Two-photon polymerization of polyethylene glycol diacrylate scaffolds with riboflavin and triethanolamine used as a water-soluble photoinitiator, *Regen. Med.* 8 (2013) 725–738. <https://doi.org/10.2217/rme.13.60>.
- [27] J.L. Da Silva Gonçalves, S.R. Valandro, H.-F. Wu, Y.-H. Lee, B. Mettra, C. Monnereau, C.C. Schmitt Cavalheiro, A. Pawlicka, M. Focsan, C.-L. Lin, P.L. Baldeck, 3D printing of natural organic materials by photochemistry, in: C.E. Tabor, F. Kajzar, T. Kaino, Y. Koike (Eds.), 2016. <https://doi.org/10.1117/12.2217953>.
- [28] P.R. Martinez, A. Goyanes, A.W. Basit, S. Gaisford, Fabrication of drug-loaded hydrogels with stereolithographic 3D printing, *Int. J. Pharm.* 532 (2017) 313–317. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.09.003>.
- [29] W. Pan, T.J. Wallin, J. Odent, M.C. Yip, B. Mosadegh, R.F. Shepherd, E.P. Giannelis, Optical stereolithography of antifouling zwitterionic hydrogels, *J. Mater. Chem. B*. 7 (2019) 2855–2864. <https://doi.org/10.1039/C9TB00278B>.
- [30] J.K. Placone, J. Navarro, G.W. Laslo, M.J. Lerman, A.R. Gabard, G.J. Herendeen, E.E. Falco, S. Tomblyn, L. Burnett, J.P. Fisher, Development and Characterization of a 3D Printed, Keratin-Based Hydrogel, *Ann. Biomed. Eng.* 45 (2017) 237–248. <https://doi.org/10.1007/s10439-016-1621-7>.
- [31] B.J. Fritz, K. Matsui, S. Kasai, A. Yoshimura, Triplet lifetimes of some flavins, *Photochem. Photobiol.* 45 (1987) 539–541. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1987.tb05415.x>.
- [32] A.A. Stolov, T. Xie, J. Penelle, S.L. Hsu, H.D. Stidham, An analysis of photopolymerization kinetics and stress development in multifunctional acrylate coatings, *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001) 314–328. <https://doi.org/10.1002/pen.10731>.
- [33] C. Gorsche, R. Harikrishna, S. Baudis, P. Knaack, B. Husar, J. Laeuger, H. Hoffmann, R. Liska, Real Time-NIR/MIR-Photorheology: A Versatile Tool for the *in Situ*

- Characterization of Photopolymerization Reactions, *Anal. Chem.* 89 (2017) 4958–4968. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00272>.
- [34] C. Schmidt, T. Scherzer, Monitoring of the shrinkage during the photopolymerization of acrylates using hyphenated photorheometry/near-infrared spectroscopy, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 53 (2015) 729–739. <https://doi.org/10.1002/polb.23694>.
- [35] H. Švajdlenková, O. Šauša, G. Peer, C. Gorsche, *In situ* investigation of the kinetics and microstructure during photopolymerization by positron annihilation technique and NIR-photorheology, *RSC Adv.* 8 (2018) 37085–37091. <https://doi.org/10.1039/C8RA07578F>.
- [36] Z. Doğruyol, N. Arsu, Ö. Pekcan, Critical Exponents of Photoinitiated Gelation at Different Light Intensities, *J. Macromol. Sci. Part B.* 48 (2009) 745–754. <https://doi.org/10.1080/00222340902959719>.
- [37] P.J. Flory, Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 3083–3090
- [38] A.A. Stolov, T. Xie, J. Penelle, S.L. Hsu, H.D. Stidham, An analysis of photopolymerization kinetics and stress development in multifunctional acrylate coatings, *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001) 314–328
- [39] W.H. Stockmayer, Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers II. General Cross Linking, *The Journal of Chemical Physics.* 12 (1944) 125–131. <https://doi.org/10.1063/1.1723922>
- [40] R.W. Chambers, D.R. Kearns, Triplet states of some common photosensitizing dyes, *Photochemistry and Photobiology.* 10 (1969) 215–219.
- [41] M. Schmitt, R. Schulze-Pillot, R. Hempelmann, Kinetics of bulk polymerization and Gompertz's law, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 690–695.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Supporting information

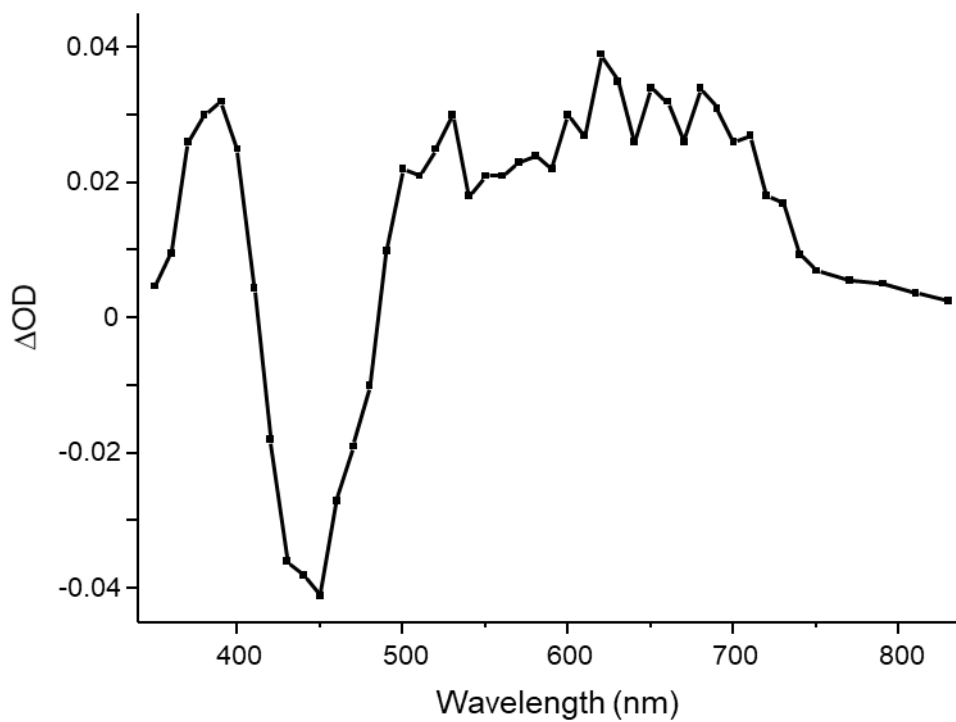


Figure SI1. Transient absorption spectrum of RFT in argon saturated acetonitrile measured after laser flash. Excitation wavelength at 355 nm.

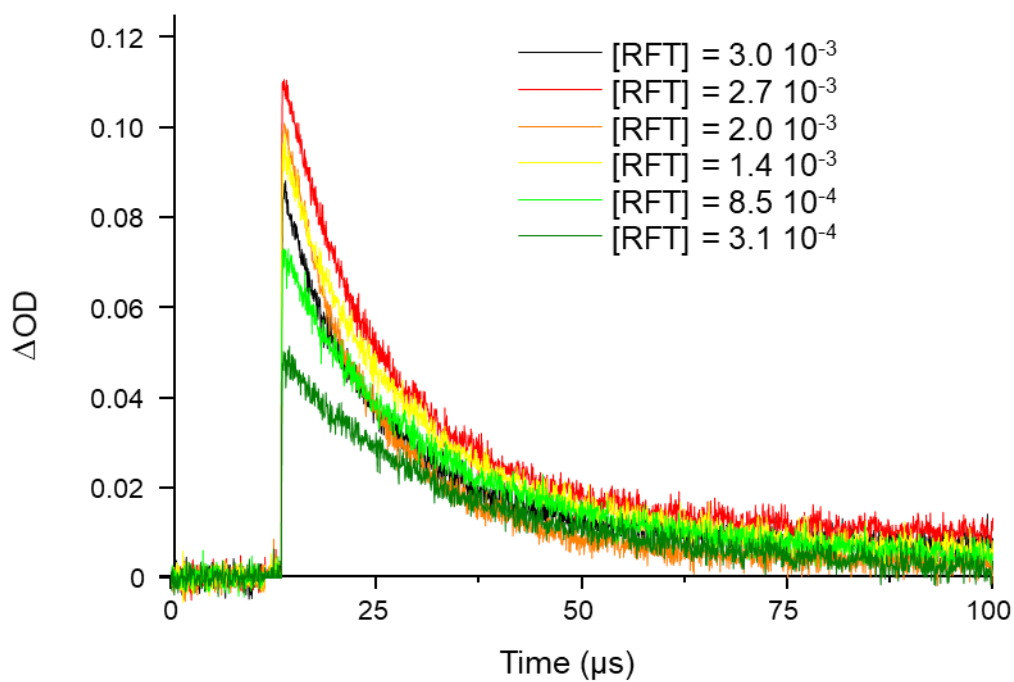


Figure SI2. Triplet state decay of RFT in argon saturated acetonitrile at different concentration of RFT. Laser flash is kept about 5 mJ/pulse by tuning the excitation wavelength between 450 nm and 500 nm.

*"Quand un arbre tombe, on l'entend.
Quand la forêt pousse, pas un bruit."*

Proverbe africain