



HAL
open science

Élaboration de prothèses dentaires par fabrication additive indirecte combinant stéréolithographie et gel casting

Pierre Grimaud

► **To cite this version:**

Pierre Grimaud. Élaboration de prothèses dentaires par fabrication additive indirecte combinant stéréolithographie et gel casting. Matériaux. Université Polytechnique Hauts-de-France, 2024. Français. NNT : 2024UPHF0004 . tel-04619693

HAL Id: tel-04619693

<https://theses.hal.science/tel-04619693>

Submitted on 21 Jun 2024

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.



Communauté d'Agglomération
Maubeuge-Val de Sambre



Université Polytechnique Hauts-de-France
INSA Hauts-de-France
Ecole Doctorale Polytechnique Hauts-de-France

Mémoire de Thèse

Présenté en vue d'obtenir
Le grade de Docteur ès Sciences
en Chimie des Matériaux

Par
Pierre GRIMAUD

Élaboration de prothèses dentaires par fabrication additive indirecte combinant stéréolithographie et gel casting

Soutenance le 29 janvier 2024 à Maubeuge

Composition du jury :

PIERLOT Christel (MCF HDR) : Président de jury
Unité de Catalyse et chimie du solide - Département Chimie-Formulation - Université de Lille



PEYRATOUT Claire (Pr) : Rapporteur
Institut de recherche sur les céramiques (IRCER) - Université de Limoges



GONON Maurice (Pr) : Rapporteur
Faculté Polytechnique- Service de Sciences des Matériaux - Université de Mons



SALEH Khashayar (Pr) : Examinateur
Laboratoire TIMR - Université de Technologie de Compiègne



PETIT Fabrice (Dr) : Co-encadrant
Belgian Ceramic Research Centre – Mons



BOILET Laurent (Dr) : Co-encadrant
Belgian Ceramic Research Centre – Mons

LASGORCEIX Marie (MCF) : Co-encadrante
CERAMATHS – Université Polytechnique Hauts-de-France - INSA HdF



CHAMPAGNE Philippe (Pr) : Directeur de Thèse
CERAMATHS – Université Polytechnique Hauts-de-France - INSA HdF

Doctorat préparé au sein du Laboratoire CERAMATHS avec l'équipe du Département Matériaux et Procédés (Campus Universitaire de Maubeuge), co-financée par le Belgian Ceramic Research Centre (BCRC) de Mons-Belgique (co-encadrant) et l'agglomération de Maubeuge-Val-de-Sambre (CAMVS).

« Élaboration de prothèses dentaires par fabrication additive indirecte combinant stéréolithographie et gel casting » by Pierre Grimaud is licensed under Creative Commons Attribution 4.0 International. To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Remerciements

La rédaction de ce mémoire est le résultat d'un travail à la fois personnel et collectif qui n'aurait pas abouti sans l'aide des encadrants enseignants-chercheurs, des personnels que j'ai eus à côtoyer ou à solliciter, de ma famille ainsi que de mes amis. Ces trois années de thèse partagées géographiquement entre Valenciennes, Maubeuge et Mons, parfois perturbées par un contexte sanitaire national de confinement, ont été pour moi une véritable aventure scientifique et humaine grâce à l'aide apportée par chacun, quel qu'en soit la nature et le temps consacré. Ils ont su m'aider à garder le cap et la ténacité nécessaire pour relever ce défi.

En premier lieu, je souhaiterais exprimer toute ma reconnaissance envers la *Communauté d'Agglomération de Maubeuge et Val de Sambre* (CAMVS) et le *Belgian Ceramic Research Centre* (BCRC) de Mons pour avoir accepté de co-financer ces travaux de thèse en accordant leur confiance dans ce projet exploratoire.

J'aimerais plus particulièrement formuler toute ma gratitude aux membres des deux laboratoires de recherche qui m'ont accueilli et suivi durant ces trois années de thèse. Le CERAMATHS et le BCRC ont su mettre en œuvre tous les moyens humains et matériels nécessaires à la mise en place d'excellentes conditions de travail pour y parvenir. Ayant pu tirer profit de leur expertise, j'exprime ainsi ma reconnaissance envers mes principaux encadrants du BCRC, Fabrice PETIT et Laurent BOILET, et ceux du CERAMATHS, Philippe CHAMPAGNE et Marie LASGORCEIX, sans oublier Florian JEAN, Shaan CHAMARY, Pascal LAURENT et Anne LERICHE pour leurs précieux conseils et leur disponibilité.

Je remercie aussi l'ensemble des personnes que j'ai eu la chance de côtoyer au sein de ces laboratoires pour leur accueil bienveillant et les moments de convivialité partagés durant ces trois années.

Un grand merci à mes collègues doctorants et post-doctorants qui ont beaucoup, apporté humainement au quotidien, rendant surmontable les moments d'incertitudes traversés au cours de cette thèse. Merci pour votre soutien, mais aussi pour tous les moments de franche rigolade et de détente que nous avons pu vivre ensemble au fil du temps.

Enfin, je dédie mes remerciements à ceux qui me sont le plus proches, mes parents, Elsa, Eve, Iris, Arthur, Alan, Flavien, Jaufré, Thomas, Maëlle et Lena qui m'ont continuellement et inconditionnellement soutenu durant cette thèse.

INTRODUCTION	4
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	6
A. Prothèses dentaires	6
1. Éléments amovibles	6
2. Éléments fixes	7
B. Biomatériaux	8
1. Implants dentaires	8
2. Couronnes dentaires	8
C. Fabrication des prothèses	10
1. Procédé d'usinage CAD/CAM	10
2. Procédés de mise en forme alternatifs	13
a. Approches soustractives	13
b. Approches formatives	14
i. Moulage	14
ii. Injection	15
iii. Coulage	16
c. Approches additives	17
i. Méthodes directes	19
1) Stéréolithographie	19
2) Fusion laser et frittage laser	21
ii. Méthodes indirectes	22
3) Slip casting et injection	22
4) "Gel casting"	23
D. "Gel casting" : gélifiant et procédés céramiques	24
1. Les polymères radicalaires	28
2. Les gélifiants protéiniques	32
3. Les polysaccharides	34
E. Conclusion	37
CHAPITRE II : MISE EN FORME DE PIÈCES CÉRAMIQUES EN COMBINANT "GEL CASTING" D'AGAROSE ET FABRICATION ADDITIVE INDIRECTE	39
A. Propriétés générales de l'agarose dans l'eau	39
B. Caractéristiques des poudres exploitées pour le procédé Gel Casting	43
1. Poudre céramique	43
2. Suspension céramique	44
C. Solution d'agarose	46
a. Taille de particules de l'agarose	46
b. Élaboration de la solution d'agarose	49
D. Fabrications des moules par stéréolithographie	49
E. Résines photopolymérisables et moules	49
1. Résines photopolymérisables	49
2. Les différentes géométries de moule	Erreur ! Signet non défini.
F. Procédé de "gel casting"	51
a. Matériel et procédé	51
b. Formulation de suspension pour le "gel casting"	54
i. Teneur en solide	56
ii. Teneur en agarose	58
3. Protocole de séchage	59
4. Traitement thermique	63
5. Densité des pièces frittées	64
6. Dissolution des particules d'agarose	65
G. Mise en forme	71
CHAPITRE III : MODIFICATION CHIMIQUE DE L'AGAROSE	75
A. Propriétés structurales et masses molaires moyennes de l'agarose	75

B. Stratégie choisie pour moduler les propriétés structurales de l'agarose	77
C. Protocole de synthèse de succinates d'agarose – Résultats	81
1. Mode opératoire : Protocole d'estérification de l'agarose et de dosage du filtrat	81
2. Résultats issus du suivi de l'estérification de l'agarose	82
3. Déduction de l'ordre global de la réaction et taux de conversion	85
4. Différences de conformations adoptées dans l'eau après estérification de l'agarose	92
5. Caractérisations rhéologiques de l'agarose modifiée	97
D. Modélisation macromoléculaire	104
CHAPITRE IV : ELABORATION DE PROTHESE PAR "GEL CASTING" EN UTILISANT DE L'ALGINATE DE SODIUM	118
A. Mécanisme de gélification	118
B. Procédé de "gel casting" utilisant l'alginate de sodium dans la littérature	120
C. Expérimentation : "gel casting" à partir d'alginate de sodium.	122
1. Caractérisation de l'alginate de sodium	122
2. Procédé n°1 : Utilisation d'agent de complexation intermédiaire	124
3. Procédé n°2 : Diffusion et gélification local	126
a. Le procédé matériel et méthodes	126
b. Résultats : élaboration de coques par gelcasting	129
CONCLUSION	133
ANNEXES	136
ANNEXE 1 : DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE MOYENNE DE L'AGAROSE, MATERIEL ET METHODES	136
ANNEXE 2 : PARAMETRES D'IMPRESSION DES RESINES PHOTOPOLYMERISABLES	140
ANNEXE 3 : VALEURS DES ESSAIS DE FLEXION 3 POINTS	141
ANNEXE 4 : DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE MOYENNE DE L'ALGINATE DE SODIUM.	142
REFERENCES	144

Introduction

Ce mémoire de thèse est le fruit d'une recherche collaborative orientée vers des procédés innovants et respectueux de l'Environnement, ceci afin d'élaborer des pièces céramiques techniques à hautes performances. Tout en veillant à minimiser la consommation d'énergie et la production de déchets, la fabrication de pièces céramiques à géométries complexes reste un défi, tant en amont par le choix des matières premières, qu'en aval par le choix judicieux de procédés qui gouvernent les propriétés des pièces selon l'usage. Partagée entre les compétences complémentaires du laboratoire CERAMATHS de l'Université polytechnique Hauts-de-France Maubeuge-France et du Belgian Ceramic Research Centre (BCRC) de Mons-Belgique, cette thèse co-financée par la communauté d'agglomération de Maubeuge-Val-de-Sambre (CAMVS) et le BCRC s'inscrit dans une démarche d'Éco-conception visant spécifiquement la fabrication de couronnes dentaires. L'objectif initial de ces travaux de thèse est d'y parvenir en couplant les savoir-faire des laboratoires partenaires, notamment en associant de façon originale des techniques additives et de procédés par moulage de gels polymériques biosourcés minéralisables par traitement thermique conventionnel. En pratique, il s'agit d'éprouver les stratégies opératoires envisagées en espérant lever des problèmes récurrents propres aux opérations d'usinage de pièces à géométrie complexe (production de déchets, apparition de microfissures ...). D'un point de vue théorique, nous avons cherché, à l'aide d'essais dédiés, de mesures expérimentales et de modèles moléculaires, à cerner les mécanismes chimiques mis en jeu au cours des étapes de transformation et d'ajuster en conséquence les conditions opératoires.

Ce mémoire de thèse se divise en quatre chapitres :

Le chapitre I présente l'Etat de l'art relatif à notre sujet de thèse. Tout d'abord, un descriptif des prothèses dentaires d'une manière générale et une description des diverses techniques utilisées pour leur fabrication. En se focalisant sur le thème de la confection de pièces céramiques de forme complexe, ce chapitre bibliographique permet de comparer et de classer les procédés entre eux, en précisant les techniques de mise forme additive directe et indirecte, soustractive et formative. Un focus sur le procédé de gel-casting aborde les avantages potentiels d'une voie mettant en jeu un gel chargé en poudres céramiques. En plus de justifier les démarches expérimentales qui en découlent, cette bibliographie permet de confronter les difficultés actuelles de mise en œuvre de pièces céramiques complexes avec les exigences du domaine dentaire.

Le chapitre II porte sur le choix de l'agarose comme gélifiant afin d'établir une matrice polymérique sacrificielle apte à disperser des poudres céramiques avant traitement thermique et densification. Ce chapitre est ainsi consacré à la caractérisation des matières premières, puis à la confection de pièces céramiques combinant une méthode additive (conception de moules) et une méthode "Gel-Casting" exploitant l'agarose. D'une part, l'agarose en solution y est présentée d'un point de vue préparatoire, comportemental et physico-chimique. D'autre part, la fabrication des moules par stéréolithographie est également présentée.

Le chapitre III précise les stratégies retenues et les travaux entrepris pour modifier les propriétés générales de l'agarose. Divers succinates d'agarose ont été synthétisés et caractérisés expérimentalement. Des travaux sont présentés pour qualifier leur capacité à gélifier. L'ensemble des résultats obtenus est interprété plus finement à l'aide de modèles moléculaires.

Sur la base des résultats obtenus au chapitre III dans le cas de l'agarose, le chapitre IV s'oriente sur une gélification chimiquement activée pour lever certaines limitations expérimentales et explorer d'autres types de gélification naturelle. Dans ce chapitre, deux procédés différents sont étudiés pour mettre en évidence un éventuel contrôle des cinétiques de gélification. Quelques résultats de mise en forme sont exposés sur la base de variations stœchiométriques du milieu réactionnel initial.

Une conclusion générale vient préciser les résultats expérimentaux les plus marquants qui confirment la faisabilité de combiner une méthode additive et une méthode de gel casting à partir de polymères biosourcés.

Chapitre I : Bibliographie

Au-delà du choix de matières premières adaptées aux divers cahiers des charges (synthétiques et/ou biosourcées par exemple), la fabrication de couronnes dentaires assistée par ordinateur a ouvert de nouvelles perspectives dont l'objectif reste la démocratisation des soins dentaires. Cependant, dans le cas d'une approche soustractive (usinage mécanique par exemple), les défauts de surface sont le plus souvent difficiles à éviter. Selon le mode de fabrication utilisé, certaines limitations ou verrous scientifiques restent à lever (accès difficile à certaines géométries et/ou certaines épaisseurs, apparition de microfissures lors d'opérations d'usinage...).

Il conviendra, à travers ce chapitre bibliographique, de faire un état des lieux des techniques de fabrication actuelles afin d'en extraire, pour chacune, les avantages et les inconvénients, dans l'objectif d'explorer de nouvelles façons d'élaborer des pièces céramiques de forme complexe. Ce chapitre doit permettre de répondre aux problématiques concernant le choix du ou des procédés à associer éventuellement. Faut-il miser sur une mise forme directe ou indirecte, additive ou formative ? Utiliser le procédé de "gel casting" lors de l'utilisation d'une suspension à base de poudres céramiques ? Dans le cas d'une voie formative, retenons en préambule que l'un des atouts majeurs réside dans l'absence d'ajout ou d'enlèvement de matière. Ce chapitre bibliographique est focalisé sur les procédés de fabrication de prothèses dentaires en céramique, avec un regard plus large sur les difficultés de mise en œuvre de pièces complexes mimant le vivant avec des procédés écologiquement acceptables à une échelle industrielle.

A. Prothèses dentaires

La perte d'une ou plusieurs dents peut entraîner chez les patients une perturbation ou une disparition de certaines fonctions telles que la mastication, la phonation ou la déglutition [1]. Le rétablissement de ces fonctions passe par l'utilisation de différentes « prothèses dentaires ». Ce terme regroupe les différents dispositifs médicaux qui permettent le remplacement d'une ou plusieurs dents ainsi que la structure anatomique pouvant y être associée [2]. Deux grandes catégories peuvent être distinguées au sein des prothèses dentaires : les éléments amovibles et les éléments fixes [2].

1. Éléments amovibles

Les éléments amovibles, plus communément appelés « dentiers », sont des prothèses qui permettent le remplacement de plusieurs dents. Un réseau métallique leur permet de s'appuyer sur les

dents existantes et sur les os de la mâchoire pour rester en place. Il est aussi possible d'implanter des supports dans la mâchoire du patient pour augmenter la stabilité de l'ensemble en bouche [3]. Les dents endommagées sont remplacées soit par des copies en résine ou en matériaux céramiques comme la porcelaine [1]. En comparaison des autres méthodes de remplacement, les éléments amovibles sont considérés comme peu coûteux, mais nécessitant un entretien conséquent.

2. Éléments fixes

Cette catégorie comprend l'ensemble des prothèses dites "inamovibles" ou "fixes". Cela englobe les couronnes sur implant et les bridges sur implant. Une couronne, par exemple, est une prothèse dentaire pouvant être constituée de plusieurs éléments. Ces dernières peuvent être supportées soit par des dents existantes soit un par un implant fixé à la mâchoire. Cette dernière configuration est représentée dans la **figure 1**.



Figure 1: *Éléments constituant une couronne dentaire [4]*

À la base de la prothèse se trouve l'implant : cette pièce constitue la liaison entre la prothèse et la mâchoire. Il est généralement constitué soit de céramique technique dense comme la zircone ou l'alumine [5], soit de titane ou d'alliage de titane aluminium et vanadium [6]. Au sommet de l'implant se trouve une pièce d'ajustement qui permet la fixation de la couronne sur l'implant. Enfin, la couronne constitue la partie visible de la prothèse dentaire. Elle doit donc répondre à des critères esthétiques, mais aussi à des critères mécaniques liés aux contraintes qu'elle supporte durant la mastication par exemple.

B. Biomatériaux

Les biomatériaux sont des matériaux, synthétiques ou vivants, utilisables à des fins médicales pour remplacer une partie ou une fonction d'un organe ou d'un tissu. De nombreux matériaux polymères, métalliques ou céramiques peuvent répondre à ces critères. Cette dernière famille de matériaux est regroupée sous l'appellation biocéramique. Deux types de matériaux biocéramiques peuvent être identifiés [7] : les premiers, les matériaux dits réactifs, qui vont permettre une recolonisation du milieu par l'os naturel [8]. Cette catégorie regroupe les phosphates de calcium avec des composés comme l'hydroxyapatite [9] et les phosphates tricalciques [10]. Elle regroupe aussi les bioverres qui sont des verres à base de silice, d'oxyde de sodium, d'oxyde de calcium et d'hémi pentoxyde de phosphore [11]. D'autres composés tels que l'oxyde de potassium, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de bore peuvent être ajoutés à ces bioverres afin d'en améliorer les propriétés [12]. La seconde catégorie comprend les céramiques inertes qui n'interagissent pas avec les tissus. Ce sont principalement l'alumine et la zircone [13] [8].

1. Implants dentaires

Les matériaux utilisés dans l'industrie dentaire sont principalement des matériaux inertes. Pour la fabrication d'implants, ils sont généralement choisis pour leurs bonnes propriétés mécaniques. Les implants peuvent être constitués de céramiques denses non réactives telles que la zircone ou l'alumine ou de matériaux métalliques comme le titane, l'alliage titane aluminium vanadium ou d'alliage cobalt chrome [14] [5]. Il est aussi possible de retrouver des revêtements de matériaux réactifs pour favoriser une meilleure fixation dans la mâchoire grâce à une recolonisation de la surface par de l'os naturel [15] [16]. Par exemple, Yazdani et *al.* [17] utilisent des implants en titane qui sont recouverts d'un revêtement à base d'hydroxyapatite permettant une amélioration de l'ostéointégration de l'implant.

2. Couronnes dentaires

Pour les couronnes, le facteur esthétique et la résistance mécanique doivent être simultanément pris en compte. Ainsi, les différents matériaux utilisés doivent posséder une translucidité se rapprochant des propriétés optiques d'une dent naturelle. Ces contraintes ont poussé à l'utilisation de deux grandes familles de matériaux : les céramiques vitreuses et les céramiques polycristallines [18].

La première famille comporte l'ensemble des céramiques vitreuses comme les porcelaines feldspathiques, qui contiennent du feldspath, du quartz et du kaolin [18], des céramiques à base de mica [19] ou à base de leucite [20]. Les porcelaines feldspathiques possèdent de très bonnes propriétés

esthétiques [21]. Leurs propriétés mécaniques permettent une utilisation pour des incrustations, des implants, des placages et ce, pour des couronnes antérieures [22] [23] [24]. Mais il semble que leurs propriétés mécaniques ne soient toutefois pas suffisantes pour la confection de couronnes situées dans les zones postérieures même si leurs propriétés mécaniques peuvent être comparées à des dents naturelles pour la zone prémolaire [18] [25]. D'autres porcelaines sont renforcées par l'ajout de disilicate de lithium. Cet ajout permet d'obtenir des propriétés mécaniques en flexion comprises entre 350 MPa et 450 MPa [26], ce qui est supérieur aux céramiques vitreuses à base de leucite. Enfin, il est aussi possible d'imprégner des céramiques poreuses à base d'alumine ou de zircon par une phase vitreuse à base de lanthane afin d'en augmenter la translucidité [21]. La contrainte en flexion de tels composés peut aller jusqu'à 750 MPa [27].

La seconde famille de matériaux exploitée correspond à des céramiques polycristallines, principalement l'alumine et la zircon. L'alumine a été introduite dans l'industrie dentaire en 1993 [28]. Elle possède une résistance à la flexion pouvant atteindre 600 MPa [29]. Esthétiquement, c'est un matériau qui est plus opaque que les céramiques vitreuses ou la zircon, ce qui peut être problématique d'un point de vue visuel [30]. En termes de durabilité, les couronnes postérieures et antérieures obtenues à partir d'alumine montrent un taux de survie après 5 ans de 97,0% et après 10 ans de 93,5% [31].

La zircon est une céramique polycristalline qui possède trois variétés allotropiques. La première est la phase monoclinique, stable de la température ambiante jusqu'à 1170 °C. De 1170 °C jusqu'à 2370 °C, c'est la phase quadratique qui est la plus stable. Enfin au-dessus de 2370 °C et jusqu'au point de fusion de la zircon, c'est la phase cubique qui est stable [16] [32]. La phase quadratique étant métastable, elle peut se transformer en phase monoclinique. Le passage d'une phase à l'autre induit un changement de volume de la maille élémentaire de 4%. Ce phénomène peut induire un vieillissement de la zircon en présence d'eau. Tout commence sur la surface du matériau où des grains isolés changent spontanément de phase. Cela induit une augmentation de volume qui génère des microfissures permettant à l'eau de rentrer dans le matériau et d'ainsi prolonger le mécanisme plus en profondeur [33]. Ce vieillissement s'accompagne d'une dégradation des propriétés mécaniques. Le contrôle du changement de phase se fait par l'ajout de dopant(s). Plusieurs dopants peuvent être utilisés : le cérium, le magnésium et surtout l'yttrium. La stabilisation à l'yttrium permet l'obtention d'un matériau stable avec des propriétés mécaniques intéressantes. En effet, la résistance à la flexion est comprise entre 900 et 1 200 MPa et la ténacité du matériau est comprise entre 7 et 15 MPa.m^{1/2} [34]. Ces propriétés atteintes sont issues d'un mécanisme de renforcement qui fait intervenir une transformation de la phase quadratique vers la phase monoclinique. En effet, la zircon

est composée d'une phase quadratique métastable: lorsqu'une fissure se propage au sein du matériau, l'énergie apportée va induire ce changement de phase, ralentissant ainsi la propagation du défaut [35]. Ce mécanisme permet une augmentation indirecte de la ténacité du matériau.

En conclusion, on constate que la zircone yttrée (dopée avec 3%mol d'yttrium) est largement utilisée pour des soins dentaires et pour l'orthodontie depuis les années 1990. Elle permet de faire des implants mais aussi des couronnes, des bagues et des tenons endodontiques. La couleur blanche de la zircone est un atout pour la confection de couronnes vis-à-vis des solutions à base de métaux ou d'alliages. Cependant sa translucidité dépend fortement de la taille des grains établie et peut dans certains cas être opaque. Les couronnes confectionnées à partir de zircone stabilisée à l'yttrium peuvent montrer à 3 ans un taux de survie pouvant atteindre 100% [36]. Cependant, elles sont très sensibles aux vieillissements et à l'endommagement durant le procédé de mise en forme.

C. Fabrication des prothèses

1. Procédé d'usinage CAD/CAM

La grande majorité des couronnes dentaires en matériaux céramiques est fabriquée par usinage. Cette fabrication met en jeu la combinaison de deux techniques : la conception assistée par ordinateur (Computer Aided Design ou CAD) et la fabrication assistée par ordinateur (Computer Aided Manufacturing ou CAM). Tous les procédés s'appuyant sur ces deux techniques comprennent un système de numérisation et un logiciel permettant de simuler, tester, transformer les géométries dans l'environnement numérique. Un fichier de contrôle d'une machine-outil à plusieurs axes est ainsi obtenu (**figure 2**) et contient toutes les informations élémentaires permettant la confection de la pièce, telles que les déplacements de l'outil à effectuer [37], [38].

Pour la fabrication de prothèses dentaires, l'outil est une fraise à rotation rapide montée sur différents axes. Plusieurs systèmes sont possibles dont les plus simples sont des systèmes à trois axes : largeur, profondeur, hauteur (X, Y et Z). Ces systèmes présentent d'importantes limitations, notamment lorsqu'il s'agit de réaliser des pièces profondes ou avec des cavités étroites. Pour la confection de pièces plus complexes, les systèmes à cinq axes sont généralement préférés. Ils utilisent les trois axes linéaires classiques auxquels sont ajoutés deux axes de rotation décrits à la **figure 2**. Dans le dentaire, l'usinage se fait généralement avec un système cinq axes donnant une précision de l'ordre de 10 μm . [39].

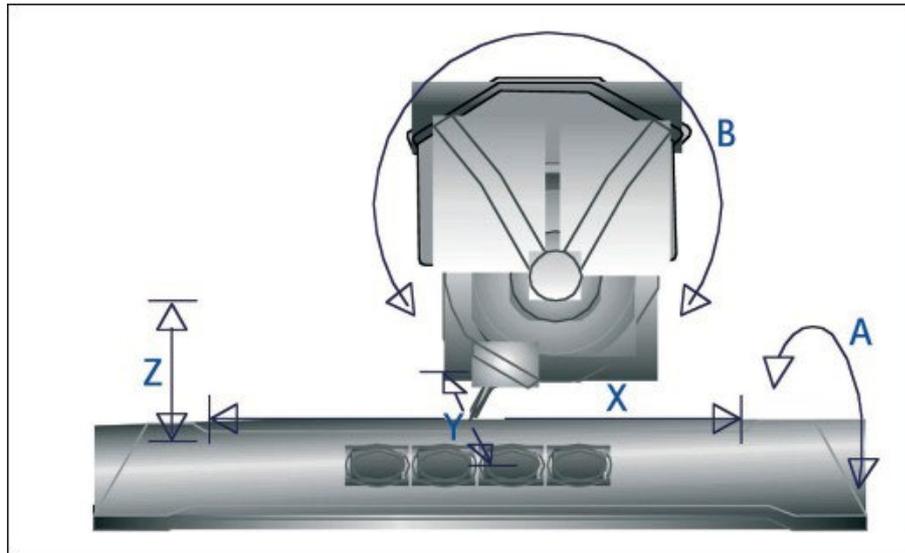


Figure 2 : Axes de liberté d'une machine-outil utilisée dans la confection de prothèses dentaires [37]

La combinaison de ces procédés peut être exploitée avec de nombreux matériaux : l'usinage des résines pour la confection de moules à cire perdue ou pour la confection de prothèses temporaires [37] , l'usinage des métaux comme le titane et ses alliages ou les alliages cobalt-chrome pour la confection de couronne fixe [37] , ou encore l'usinage de matériaux céramiques, de verres [40] ou de céramiques infiltrées par une phase vitreuse [41] voire des céramiques à haute densité et propriétés mécaniques élevées telles que l'alumine [31] ou la zircone stabilisée [42].

L'usinage peut s'effectuer de plusieurs façons :

Premièrement, il peut s'effectuer sur des disques non frittés mis en forme uniquement par pressage. En l'absence de traitement de densification, les propriétés mécaniques des disques sont très faibles ce qui simplifie grandement l'usinage. Cependant le manque de stabilité (fragilité), le taux de porosité important du compact granulaire et l'obligation d'usiner sans liquide de refroidissement rendent l'usinage à cru peu intéressant d'un point de vue industriel pour la fabrication de prothèses dentaires [37].

Deuxièmement, l'usinage peut s'effectuer sur des pièces frittées. Dans ce cas, les poudres sont frittées et le matériau est densifié. Les matériaux obtenus après frittage étant très durs, il est nécessaire de travailler avec des outils diamantés et avec une faible vitesse d'avancement de l'outil. Le principal avantage de cette méthode est qu'il n'y a pas de traitement thermique supplémentaire ce qui permet de ne pas avoir de retrait ni de distorsion des pièces usinées. Cependant, la dureté élevée des matériaux oxydes tels que la zircone ou l'alumine rend difficile ce genre d'usinage [37]. De plus dans le cas de

la zirconie, il est possible d'observer une déstabilisation partielle du matériau liée à un endommagement superficiel durant la confection complexifiant encore l'usinage.

Enfin, un intermédiaire entre les deux précédentes méthodes est possible. Cela consiste à usiner des matériaux pré-frittés ou sous frittés comme illustrés en **figure 3**. Cette méthode est intéressante, car une partie du retrait a déjà eu lieu, ce qui réduit le risque de déformation des pièces à usiner, ici moins denses et à propriétés mécaniques plus faibles [41]. Cela permet un usinage simplifié avec des outils soit en carbure soit diamantés [37].

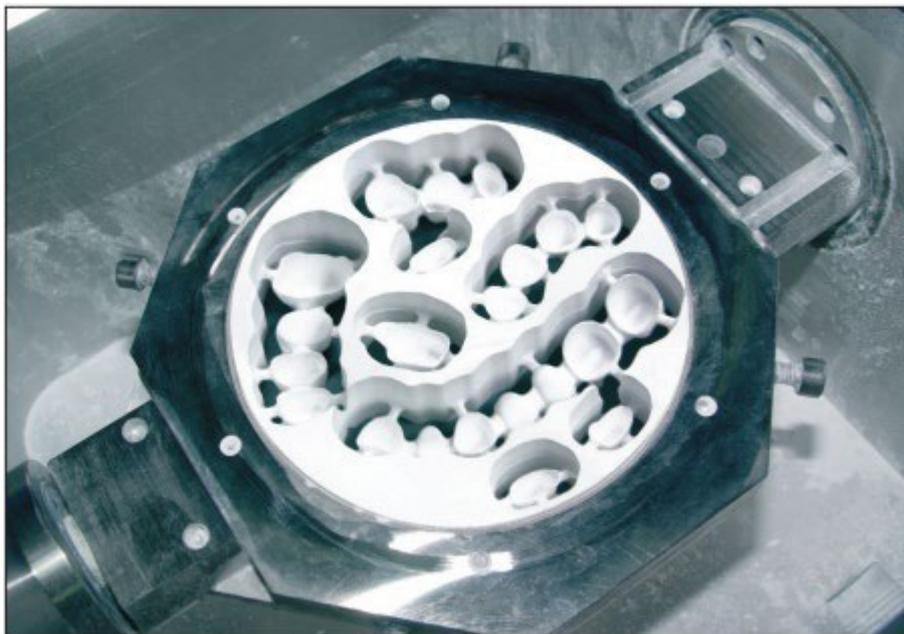


Figure 3 : Disque de zirconie pré-fritté après l'étape d'usinage [37]

La simplicité et la versatilité des matériaux pouvant être mis en forme par cette méthode la rendent très intéressante. Cela explique pourquoi aujourd'hui, cette voie est privilégiée industriellement pour la production de couronnes dentaires [37].

En résumé, la conception et la fabrication assistée par ordinateur ont ouvert de nouvelles perspectives pour la fabrication des couronnes dentaires, autorisant une véritable démocratisation des soins dentaires. Cependant aujourd'hui, ce procédé présente encore certaines limitations qu'il convient de citer. En effet, le procédé CAD/CAM ne permet pas de fabriquer des pièces avec une épaisseur de parois inférieure à 400 μm [43]. De plus, la principale limitation de ce procédé d'usinage est le risque d'endommagement de la pièce par l'outil au cours de la fabrication. Plusieurs types d'endommagements sont possibles : les microfissures [44], l'arrachement [45] et le striage de la surface [45] (**figure 4**).

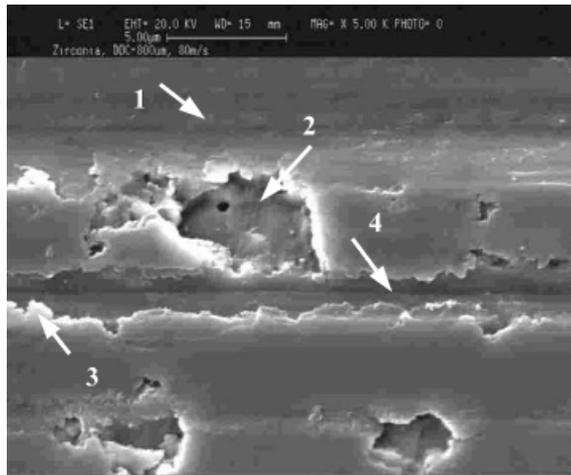


Figure 4 : Illustration via microscopie électronique à balayage : (1) d'une zone sans défauts ; (2) d'une zone fracturée ; (3) d'une zone d'arrachement ; (4) d'une zone striée [45].

Les fissures générées à la surface de la pièce [46] combinée aux contraintes induites par la mastication servent d'amorces à la propagation de défauts de taille plus importante qui diminuent les propriétés mécaniques. Ces défauts ou fissures peuvent ainsi conduire à la fracture de la couronne [47]. Dans le cas de la zircone, les microfissures peuvent induire un changement de phase (quadratique à monoclinique) qui endommage davantage le matériau [48]. La génération des défauts durant l'usinage est attribuée au mécanisme d'enlèvement de matière [46].

Afin de limiter l'apparition de défauts, il est possible de jouer sur plusieurs paramètres comme la finesse de l'outil utilisé [46], le type de liquide de refroidissement [49], la force appliquée à l'outil [45] ou encore la profondeur de coupe.

2. Procédés de mise en forme alternatifs

Le procédé CAD/CAM est le procédé le plus utilisé dans l'industrie dentaire pour la production de couronnes. Cependant, des limitations reconnues amènent les industriels et les chercheurs à étudier de nouvelles approches soustractives voire formatives ou additives.

a. Approches soustractives

Il existe des approches soustractives où il n'y a pas de contact entre la pièce usinée et la machine. C'est le cas de l'usinage laser où l'enlèvement de matière se fait par des impulsions laser très courtes (temps inférieurs à la milliseconde) [50]. Ce type d'outil existe sous différentes formes et offre des possibilités de percer, de couper, d'usiner, de fraiser et de tourner les pièces [51]. L'usinage laser permet de façonner des matériaux durs, difficilement usinables par voie conventionnelle, tels que certains métaux et alliages [52] ou certaines céramiques dures comme les

carbures [50] ou la zircone [53]. Ce procédé fonctionne avec un laser puissant porté par un bras robot permettant plusieurs axes de mouvement [51].

Ce procédé d'usinage permet la mise la forme de pièces avec un plus grand degré de liberté que pour l'usinage conventionnel et sans risque d'endommagement. Ainsi Andreev et *al.* [43] ont été capables de mettre en forme des prothèses en zircone stabilisée à l'yttrium par usinage laser (puissance moyenne de 20 W ; longueur d'onde de 1,068 μm). La durée des impulsions varie de 100 ns à 200 ns et est répétée toutes les 50 μs . Ces paramètres ont permis la mise en forme de couronnes dentaires représentées sur la **figure 5**.



Figure 5 : Photographie de couronnes dentaires en zircone obtenues par usinage laser [43].

Ce procédé nécessite cependant un contrôle important des paramètres opératoires afin d'améliorer l'état de surface de la pièce et d'en réduire la rugosité [43].

b. Approches formatives

Les approches soustractives comme l'usinage laser et le procédé conventionnel CAD/CAM engendrent tous deux des défauts de surface. Pour limiter ces défauts, il est possible d'utiliser des approches différentes comme la mise en forme additive ou formative. Dans le cas d'une voie formative, il n'y a pas d'ajout ou d'enlèvement matière. Celle-ci est juste modelée jusqu'à obtention de la forme souhaitée. Plusieurs techniques permettent ce modelage : le coulage en moule poreux, le pressage ou encore le moulage.

i. Moulage

Le moulage est une technique formative passant par l'utilisation d'un moule qui transmet sa forme à une matière malléable. Ce moule peut être fabriqué avec des matériaux céramiques, métalliques ou polymériques [54]. Les procédés de fabrication des moules peuvent être conventionnels ou par techniques additives [55]. Les moules peuvent être à usage unique ou réutilisables. Pour la production de prothèses dentaires, le moulage permet la production de pièces céramiques, métalliques à base de métal pur ou d'alliage et même des pièces composites céramique-métal [56]. La fabrication d'un moule adapté pour cette technique est difficile, il est compliqué de réaliser des géométries complexes et le coût de fabrication d'un moule est important. Ainsi cette méthode convient plus aux grandes séries qu'aux petites séries où la personnalisation est importante.

ii. Injection

Le moulage par injection est un procédé de mise en forme de matières présentant un comportement plastique. Ce sont surtout des thermoplastiques, mais il est possible de travailler avec certains métaux, alliages et céramiques techniques [57]. Dans le cas des céramiques et des métaux, la matière première (sous forme de poudres) est présentée sous forme d'une pâte plastique mélangée avec un liant [58], [59]. Quelle que soit la matière première, celle-ci est placée dans une trémie puis convoyée vers le moule à l'aide d'une vis filetée ou d'un système de vérin [59]. Ce système est décrit à la **figure 6** et permet une homogénéisation de la matière qui est mise sous une pression suffisante pour un remplissage homogène d'un ou plusieurs moules situés à son extrémité. Une fois la pièce formée, le moule s'ouvre permettant l'éjection et la récupération de la pièce.

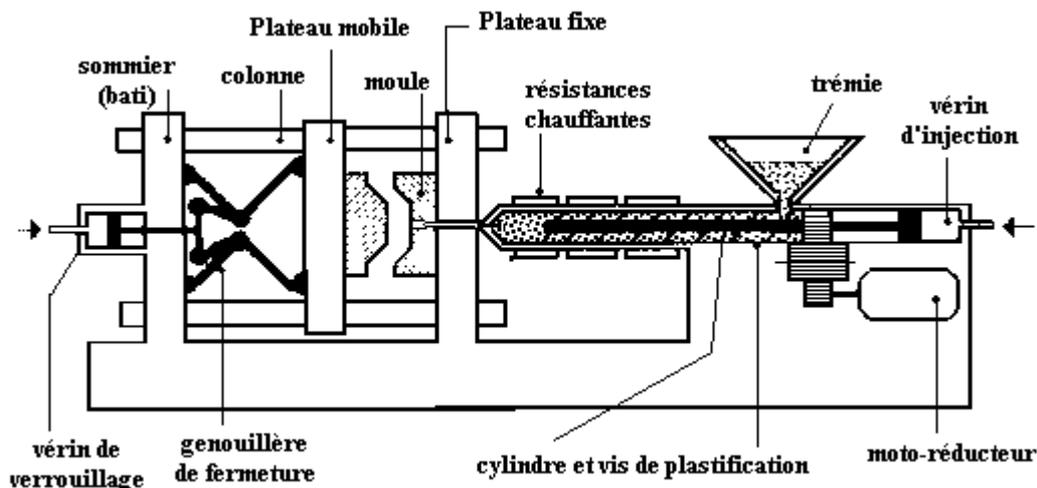


Figure 6 : Schéma d'une ligne de moulage par injection de thermoplastique [60]

Le coût de production d'un moule étant important, leur personnalisation en termes de formes reste limitée. C'est pourquoi les pièces utilisées dans l'industrie dentaire et mises en forme par ces techniques sont principalement des pièces génériques comme les implants. Ainsi Thomé et *al.* [61]

ont étudié les propriétés d’implants en zircone, ou encore Xu *et al.* [62] ont étudié les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion d’implants en alliage titane molybdène mis en forme par moulage par injection.

De nouvelles voies ont été explorées permettant une plus grande versatilité dans les moules utilisés pour l’injection. Ainsi Wick-Joliat *et al.* [55] ont été capables d’élaborer des moules utilisables pour le moulage par injection par une méthode de fabrication additive.

iii. Coulage

Le coulage, aussi appelé “slip-casting”, est un procédé formatif de suspension aqueuse. Deux types de moules sont utilisables : les moules non poreux où l’eau est extraite par évaporation et les moules poreux où l’eau est extraite par capillarité à travers les parois du moule. Pour ces derniers, le départ de l’eau dépose une fine couche de poudre à l’interface moule / suspension comme le montre la **figure 7**. Ce dépôt réplique la forme du moule et donne la forme finale à la pièce [63].

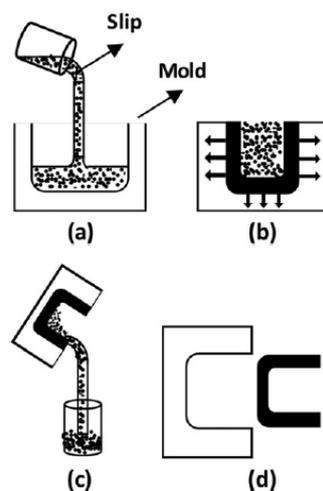


Figure 7 : Schéma du procédé « slip casting » [63]

Les moules poreux sont souvent constitués de plâtre. L’utilisation de ce matériau peut conduire à une pollution de la pièce crue par un apport de calcium ou de soufre [64]. Il existe cependant des alternatives au moule en plâtre avec les moules constitués d’alumine poreuse [64]. La fabrication de ces moules peut être réalisée de façon soustractive, additive ou par moulage. Ce procédé « Slip Casting » est compatible avec l’industrie dentaire : Ohkawa *et al.* ont montré la faisabilité de la confection d’éléments métalliques par coulage d’une suspension de poudre de titane dans des moules en plâtre [65]. D’autres études se sont orientées sur les matériaux céramiques : Minamizato a notamment montré qu’il était possible de mettre en forme des racines dentaires en zircone par coulage [66]. Cependant, comme pour le moulage, les problématiques de coût de conception des moule

couplées à la nécessité d'une personnalisation importante rendent cette technique difficilement utilisable dans une optique industrielle pour la production de couronnes dentaires.

c. Approches additives

La fabrication additive comprend tous les procédés permettant la formation de pièces, couche par couche, à partir d'un modèle numérique en trois dimensions [67]. Ces procédés ne nécessitent ni outils d'usinage, ni fixation complexe. Cela rend ces procédés plus appropriés à la confection de pièces difficiles à mettre en forme par usinage conventionnel [33]. Ces procédés ont initialement été développés pour des applications polymères en 1987 avec la stéréolithographie. Mais des développements récents ont montré la possibilité de mise en forme de pièces métalliques [68] et céramiques [69].

La mise en forme de pièces céramiques par des procédés additifs est pratiquée de plusieurs manières. Sept types de procédés sont identifiés actuellement : la projection de matière, l'extrusion, le dépôt d'énergie direct, le laminage, la projection de liant, la fusion sur lit de poudre et la photopolymérisation [70]. Ces différentes technologies peuvent être classées en fonction de la matière première utilisée : sous forme de poudre, de pâte ou encore de suspension. Mais il est aussi possible de les classer en fonction du nombre d'étapes nécessaires à l'obtention d'une pièce [71] comme décrit dans la **figure 8**.

Single-step processes		Multi-step processes						
Bedless	Bed	Bed			Bedless			
Directed Energy Deposition	Powder Bed	Fusion	Binder Jetting	Sheet Lamination	Material Extrusion		Material Jetting	Vat Photopolymerisation
LENS	Powder- dLS	Powder-iLS	Powder-BJ	LOM	Wax-based	Water-based	Solvent-DIP	SL
	Slurry- dLS	Slurry-iLS	Slurry-BJ	CAM-LEM	FDC	RC / DIW		Wax-DIP
					MJS	FEF		SPPW
					T3DP	CODE		2PP
					PHASE*	3DGP		

LENS: Laser Engineered Net Shaping
dLS/iLS: direct/indirect Laser Sintering
BJ: Binder Jetting
LOM: Laminated Object Manufacturing
CAM-LEM: Computer-Aided Manufacturing of Laminated Engineering Materials
SL: Stereolithography
DLP: Digital Light Projection
LCM: Lithography-based Ceramic Manufacturing
SPPW: Self-Propagating Photopolymer Waveguide
2PP: Two-Photon Photopolymerisation

FDC: Fused Deposition of Ceramics
MJS: Multiphase Jet Solidification
T3DP: Thermoplastic 3D Printing
PHASE: PHotopolymerisation-ASsisted Extrusion - *suggested acronym
RC: Robocasting
DIW: Direct Ink Writing
FEF: Freeze-Form Extrusion Fabrication
CODE: Ceramic On-Demand Extrusion
3DGP: 3D Gel Printing
DIP: Direct Inkjet Printing

Figure 8 : Classement des différents procédés de fabrication additive permettant l'obtention de pièces céramiques [71]

Deux catégories de procédés sont distinguables, selon qu'ils soient mono ou multi-étapes. En exploitant des techniques comme le robocasting, la projection jet d'encre ou encore la projection de liant sur lit de poudre, il est nécessaire après la mise en forme d'opérer des étapes supplémentaires comme le déliantage ou le frittage. Ces procédés ne permettant pas l'obtention en une seule étape d'une pièce consolidée sont catégorisés dans les **procédés additifs indirects**. Par opposition les procédés consolidant la pièce, par frittage ou fusion sélective, peuvent être appelés **procédés additifs directs** [70]. Cependant cette terminologie est discutée. En effet, certains articles décrivent les procédés additifs directs comme l'ensemble des techniques où la forme finale de l'objet est obtenue après l'étape de mise en forme, même si la pièce n'est pas encore consolidée. Dans ce cas-ci, les procédés indirects sont alors des procédés où la fabrication additive sert uniquement à la confection de moule et non à l'élaboration de la pièce définitive [72]. La répartition des procédés utilisant cette terminologie est donnée dans la **figure 9**.

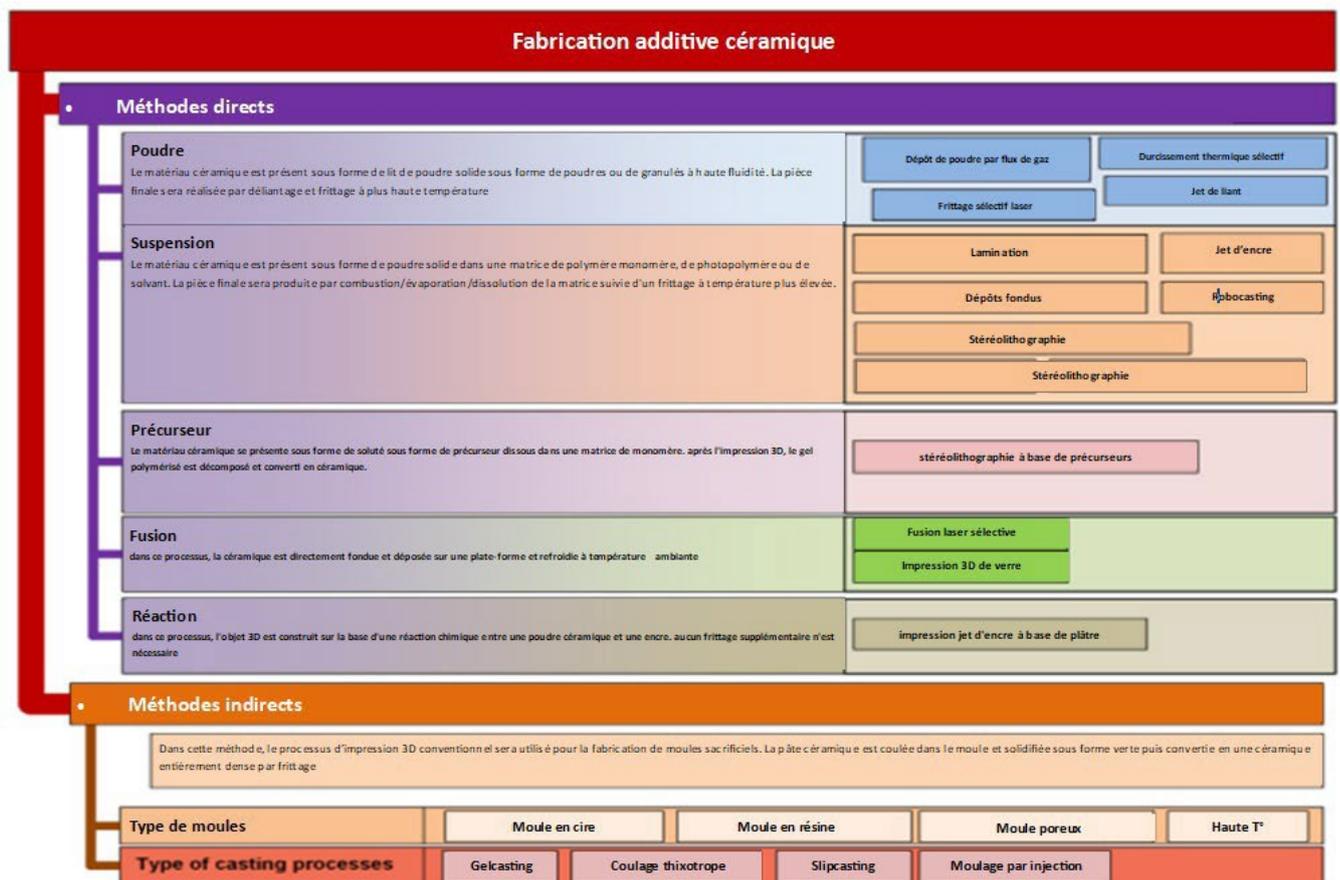


Figure 9: Répartition des procédés directs et indirects [72]

En utilisant cette terminologie, deux approches générales sont retenues pour l'élaboration de prothèses dentaires : l'approche directe qui regroupe notamment la stéréolithographie ou SLA (StereoLithography Apparatus), la fusion sélective laser ou SLM (Selective Laser Melting) plutôt

pour les métaux et le frittage sélectif laser SLS (Selective Laser Sintering) plutôt dans le cas de matériaux céramiques.

A contrario, les approches indirectes concernent le couplage entre technologie additive et méthodes formatives comme le coulage, l'injection ou le "gel casting".

i. Méthodes directes

1) Stéréolithographie

Le procédé SLA est basé sur le même principe que les autres techniques de fabrication additive : la pièce finale est mise en forme par empilement de couches. La construction se fait donc par dépôts successifs d'une fine épaisseur de résine photopolymérisable contenant des particules céramiques. Cette résine est constituée de monomères, tels que les acrylates ou les époxy, en présence d'un photo-initiateur. Ce dernier permet d'amorcer une polymérisation lorsqu'il est exposé à un rayonnement spécifique. La mise en forme et la consolidation se font donc par une exposition contrôlée à chaque couche.

Il apparaît pertinent de classer la stéréolithographie en deux catégories en fonction du mode d'exposition : les méthodes basées sur une exposition globale et celles basées sur un scan de toute la zone à polymériser. Ces deux catégories sont illustrées à la **figure 10**. Pour le scan (**figure 10a**), un miroir numérique permet le déplacement de la zone d'exposition d'un laser sur la couche de résine. Pour l'autre, le DLP (Direct Light Polymérisation), un ensemble de micromiroirs contrôlés numériquement permet le contrôle de l'illumination. Ainsi, chaque miroir permet un éclairage ponctuel et leur combinaison permet une polymérisation de la forme souhaitée.

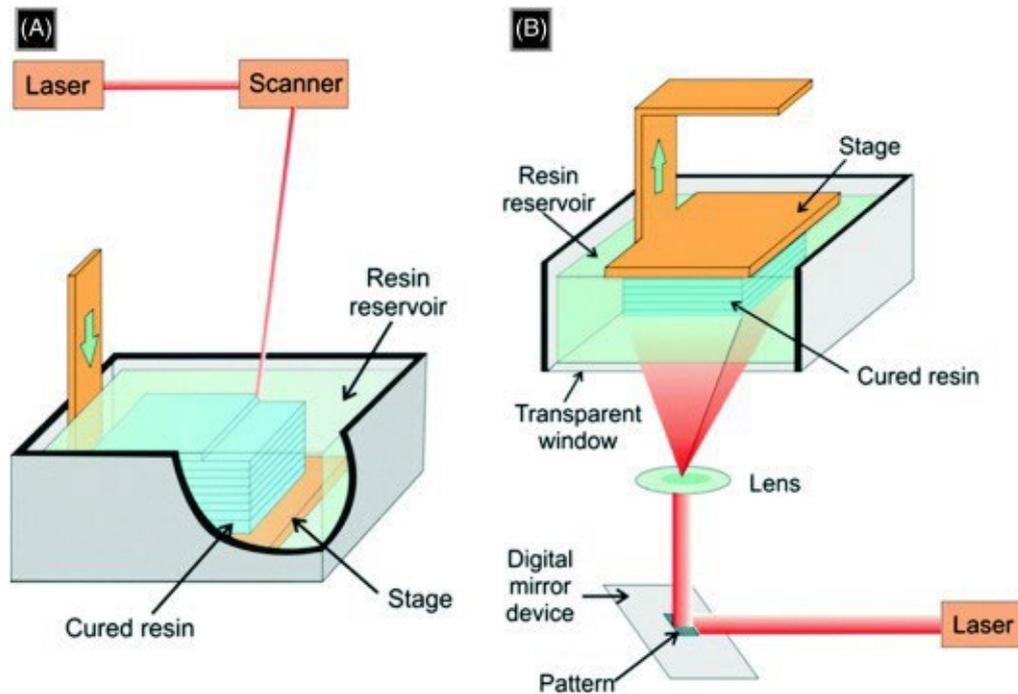


Figure 10 : Schéma de principe de fonctionnement des deux méthodes d'exposition [73].

Il est possible d'incorporer dans les résines photosensibles des particules céramiques permettant ainsi la création d'objets en céramique de forme complexe. Ainsi de nombreuses études ont été menées afin d'optimiser la mise en forme de ces objets par stéréolithographie. Par exemple, Licciulli *et al.* ont travaillé en 2004 à la mise en forme de zircone renforcée par de l'alumine [74]. Dans le domaine dentaire, des études ont montré que ce procédé était particulièrement adapté car il permet une précision inférieure à $120\ \mu\text{m}$ avec une épaisseur de couche de l'ordre de $50\ \mu\text{m}$ [75]. D'un point de vue géométrique, la fabrication par stéréolithographie DLP permet de réduire les écarts dimensionnels entre la pièce et le modèle théorique, passant de $180\ \mu\text{m}$ pour le procédé CAD/CAM à $97\ \mu\text{m}$ pour la SLA [76]. Cependant la résistance à la rupture de pièces en zircone fabriquées par ce procédé semble inférieure à celle obtenue de façon conventionnelle (valeur obtenue entre 900 et 1200 MPa) [77]. Néanmoins, les valeurs obtenues sont suffisantes pour la fabrication d'implants [76][77] et de couronnes [78][79] pour la restauration dentaire.

Malgré les nombreux avantages cités vis-à-vis de l'usinage, la stéréolithographie reste peu utilisée dans l'industrie pour mettre en forme des prothèses dentaires. Les raisons sont principalement d'ordre économique, le coût de production par pièce étant plus important à ce jour que celui obtenu par les méthodes soustractives. Afin d'obtenir une densité suffisante pour maximiser les propriétés mécaniques, il est nécessaire de réaliser des traitements thermiques. Or, la densification est compliquée à effectuer en raison de la difficulté à évacuer les gaz de pyrolyse. Pour cela une étape de

déliantage est ajoutée permettant ainsi de contrôler plus facilement les dégazement gazeux. Un traitement thermique trop brutal génère des contraintes importantes pouvant conduire à des déformations et à de la fissuration dans les pièces. L'étape de déliantage des pièces crues élaborées par SLA est longue et constitue donc également un frein important P

2) Fusion laser et frittage laser

Pour limiter l'impact négatif du déliantage sur la qualité des pièces finales, une piste intéressante visant une seule étape pour la mise en forme est la fusion sélective laser (SLM) ou le frittage sélectif laser (SLS) [82]. Ces procédés font intervenir un laser contrôlé par un système de scan permettant le déplacement de la zone d'illumination, comme indiqué à la **figure 11**. Pour former une pièce par ce procédé, une fine couche de poudre est d'abord déposée par un système de racleur. Ensuite, le laser balaie localement la surface à consolider. Ce laser est suffisamment puissant pour fritter localement la couche à consolider. Lorsque le premier dépôt est terminé, le système dépose une nouvelle couche de poudre. Ce cycle dépôt / consolidation se répète jusqu'à l'obtention de la pièce finale.

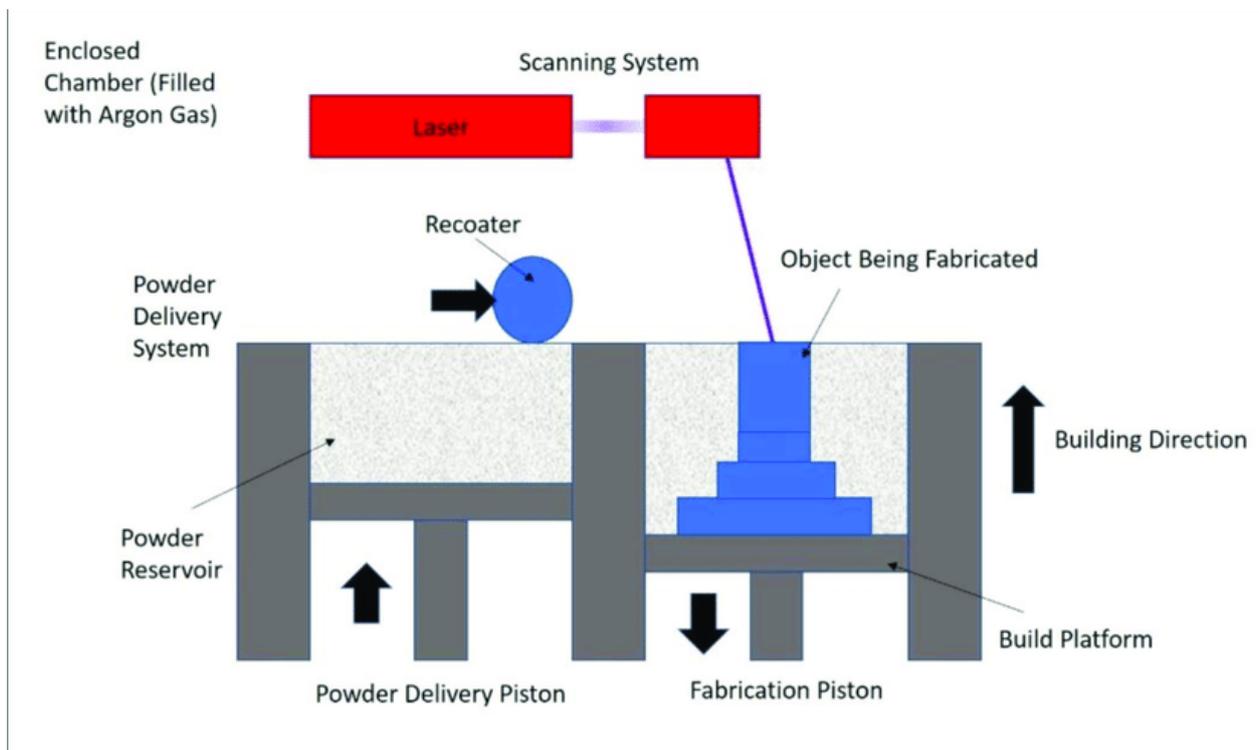


Figure 11: Schéma de fonctionnement du procédé SLM [83]

Plusieurs paramètres tels que la puissance du laser et sa vitesse de déplacement, l'épaisseur des couches, la distance entre deux zones éclairées et la température du lit de poudre jouent un rôle important qu'il convient d'étudier pour optimiser les propriétés finales de la pièce [84].

L'optimisation des paramètres permet l'élaboration de pièces complexes telles que des éléments poreux utilisés pour la restauration osseuse [85], la restauration dentaire métallique que ce soient des implants [86] [87] ou des couronnes. Ainsi Hyzy *et al.* [88] ont étudié des implants en alliage titane, vanadium et aluminium fabriqués par SLM. Ils ont montré que ces implants, après une étape de polissage, présentaient des propriétés mécaniques et chimiques autorisant une implantation. Pour les couronnes céramiques et notamment en zircone le procédé SLS reste limité du fait d'une porosité résiduelle et une fissuration importante ne rendant pas les pièces viables pour une implantation. Cependant, des études récentes autour de cette technique de fabrication additive ont permis l'obtention de pièces denses en zircone stabilisée à l'yttrium. Ainsi Ferrage *et al.* [89] ont obtenu densité relative de 96,5%.

Enfin, les pièces obtenues par ce procédé présentent en pratique un mauvais état de surface, nécessitant des étapes supplémentaires de polissage avant utilisation. Ces étapes supplémentaires couplées au coût initial important des machines de SLM font qu'aujourd'hui ce procédé est peu utilisé dans l'industrie.

ii. Méthodes indirectes

Les méthodes additives directes nécessitant des étapes supplémentaires coûteuses, les procédés indirects constituent une bonne alternative. En effet, ils passent souvent par la fabrication de moules polymériques obtenus par impression 3D, le coulage dans le moule permet l'obtention de la pièce finale. Plusieurs types de moules sont utilisables dans cette configuration : les moules sacrificiels en résine ou en cire ou encore les moules poreux [90]. Le remplissage des moules, quant à lui, peut se faire de plusieurs manières : soit par "slip casting", soit par injection, soit par "gel casting" [72].

3) Slip casting et injection

Il est possible de coupler la fabrication additive avec le coulage en moule poreux. Par cette voie, Bobby et Singamneni [91] se sont focalisés sur l'influence du taux d'humidité au sein de moules poreux en gypse vis-à-vis des moules conventionnels. Ils ont montré que les moules obtenus par ce procédé autorisent le coulage de suspension céramique pour la mise en forme réussie de pièces de géométrie complexe. D'autres travaux similaires ont montré la faisabilité d'élaboration de moules poreux en acide polylactique appelé PLA [92]. Ces moules permettent la mise en forme de pièces céramiques, à savoir ici des implants osseux en phosphate tricalcique (β -TCP).

Néanmoins, ces procédés sont limités par la difficulté à démouler des pièces de géométries complexes, obligeant à orienter certaines études vers l'utilisation de moules sacrificiels. Ainsi Wick-

Joliat *et al.* [55] impriment des moules dégradables dans l'eau, par SLA [93]. Ces moules sont destinés à être utilisés pour la fabrication d'éléments chauffants en MoSi₂ via le moulage par injection. Ce procédé est schématisé dans la **figure 12**.

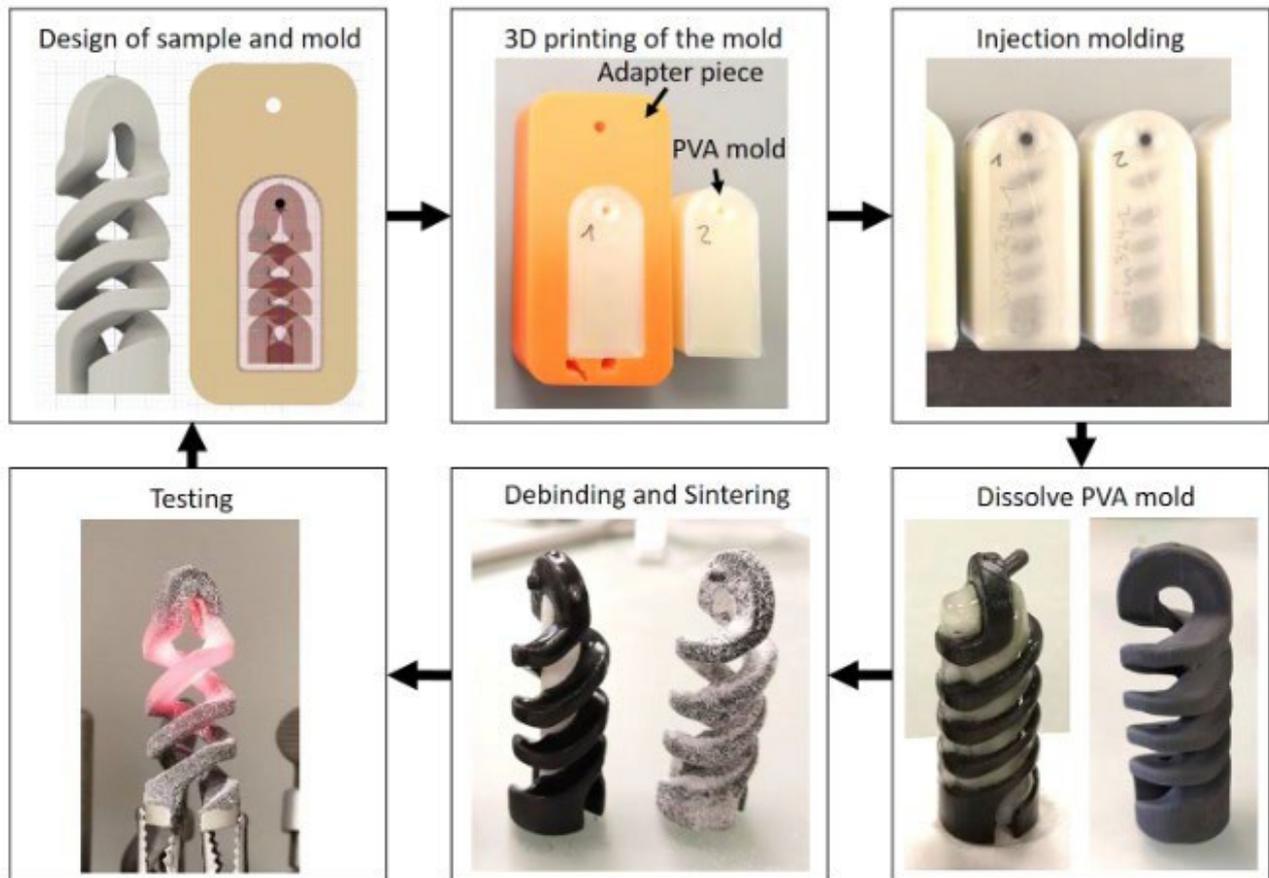


Figure 12 : Schéma du procédé de mise en forme d'éléments chauffants [55]

4) “Gel casting”

En premier lieu, le “gel casting” est un procédé de coulage de suspension dans un moule. Le point fort, de ce procédé, à la différence du “slip casting”, est que le “gel casting” ne nécessite pas de matrice poreuse. En effet, la consolidation et la mise en forme se font par l’intermédiaire d’une réaction produisant un gel (**figure 13**). Selon le dictionnaire « The Polymer science dictionary »[94], il est possible de définir les gels comme étant un réseau tridimensionnel formé de polymères emprisonnant un solvant dans lequel ce réseau est insoluble. Ce gel fige la suspension emprisonnant les grains céramiques dans le réseau tridimensionnel et permet de conserver la qualité de dispersion ainsi que la forme de la pièce jusqu’à son séchage [95].

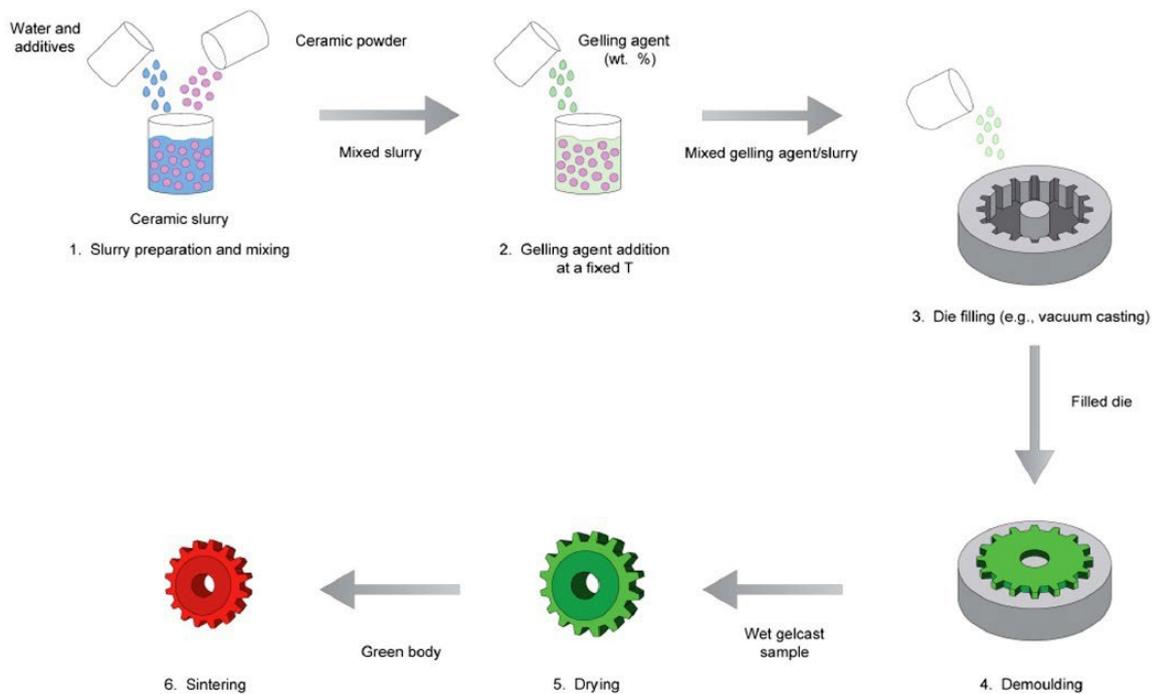


Figure 13 : Schéma des différentes étapes de la mise en forme par gel casting [95]

L'utilisation de moules non poreux présente l'avantage d'une confection plus rapide et plus simple comparativement aux moules en plâtre typiques du procédé de "slip casting". Ainsi, il est possible de concevoir et de fabriquer des moules particulièrement complexes où seule la capacité à démouler les pièces peut présenter une limitation. Le "gel casting" présente d'autres avantages tels que : la capacité à obtenir avec peu de liant des pièces céramiques à haute densité et haute homogénéité, la résistance mécanique des pièces crues en $MgAl_2O_4$ qui peut atteindre jusqu'à 3 MPa en traction [95] et l'utilisation d'un grand nombre de systèmes gélifiants.

D. "Gel casting" : gélifiant et procédés céramiques

Il reste difficile d'établir une classification des différents gels dont les nombreuses caractéristiques peuvent varier selon la nature du solvant, l'origine synthétique ou naturelle des molécules gélifiantes, la configuration spatiale ou la nature des liaisons impliquées dans la réticulation [96]. Les gels peuvent être formés par des liaisons chimiques, des forces électrostatiques, des liaisons faibles comme les liaisons hydrogène ou encore des interactions physiques.

Ainsi, le "gel casting" concerne de nombreuses études qui témoignent de la grande variété de systèmes gélifiants et des matériaux mis en œuvre. Par exemple, pour la gélification par polymérisation, Sun *et al.* mettent en forme de l'oxyde d'yttrium avec comme système gélifiant de l'ISOBAM 104#[®] et de l'ISOBAM 600AF[®] [97] et Liu *et al.* mettent en forme un zirconate pour

obtenir des céramiques transparentes à partir d'acrylamide et N,N-Méthylènebisacrylamide [98]. Dans la catégorie des systèmes gélifiants biosourcés, les polysaccharides sont couramment utilisés. Pour ces derniers, Adolfsson utilise de l'agarose pour mettre en forme une poudre de zircone yttrée [99], Milan *et al.* mettent en forme une poudre d'alumine en utilisant des carraghénanes [100] et Lyckfeld *et al.* utilisent de l'amidon et de l'alumine pour obtenir des matériaux poreux [101]. D'autres publications présentent aussi l'utilisation de gélifiants protéiniques pour la mise en forme. Par exemple, Dhara *et al.* utilisent des protéines de blanc d'œuf avec de l'alumine [102], Tulliani *et al.* obtiennent de la zircone dense en utilisant de la gélatine comme système gélifiant [103]. D'autres gélifiants peuvent être exploités et sont évoqués à titre indicatif ci-après.

Le tableau 1 regroupe différents systèmes gélifiants cités dans la littérature pour mettre en forme des matériaux céramiques par "gel casting". Trois grandes familles de produits s'y retrouvent : les polymères de synthèse, les polysaccharides et les protéines. Ces différentes familles possèdent des mécanismes de gélification différents impliquant des protocoles opératoires spécifiques au gélifiant choisi.

Tableau 1 : Revue bibliographique des gélifiants utilisés pour la mise en forme de matériaux céramiques par gel casting

ref	Agent de gélification	Type de céramique	Teneur en solide (%vol)	Résistance du gel	Activation de la gélification	Densité après frittage (%)
Polymère de synthèse						
[104]	Monomère : Methacrylamide Réticulation : triallylamine Initiateur : azobis (2-amidinopropane) HCl	Al ₂ O ₃ Si ₃ N ₄	55 - 60 42 - 47	+	Chimique	/
[104]	Monomère : N-Vinylpyrrolidone / Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate Réticulation : N,N'-methylene bisacrylamide Initiateur : 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolyl)propane] HCl	Al ₂ O ₃ Si ₃ N ₄	55 - 60 42 - 47	+++	Chimique	/
Polysaccharides						
[105] [106]	Agar-agar	Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ / ZrO ₂	20-60 30	/ /	Thermique	85-90 /
[107] [108]	Agarose	Al ₂ O ₃ Y-TZP	50 - 57 20 - 50	0,1 MPa	Thermique	98-99 99
[109]	Gomme de Caroube (GC)	MgTiO ₃ -CaTiO ₃ BaO-MgO-ZnO-Nb ₂ O ₅ BaO-LaO-TiO ₂	45	(Flexion) 2,25 MPa		/ /

[100]	Carraghénane (C)	MgTiO ₃ -CaTiO ₃ BaO-MgO-ZnO-Nb ₂ O ₅ BaO-LaO-TiO ₂	45	(Flexion) 1,83 MPa	Thermique et chimique	/
[110] [111]	Méthylcellulose	Al ₂ O ₃	30 - 50	(Compression) 1,4 - 2,4 MPa	Thermique	99
		γ-LiAlO ₂	40 - 50	/		80
[112]	Alginate de sodium	WC			Chimique	
[109]	Gomme de Konjac (GK)	MgTiO ₃ -CaTiO ₃ BaO-MgO-ZnO-Nb ₂ O ₅ BaO-LaO-TiO ₂	45	(Flexion) 2,04 MPa		/
Protéines						
[113]	Gélatine	Al ₂ O ₃ Y-TZP	50 - 55 40	0,01 MPa	Thermique	95 97
[114]	Blanc d'œuf (Albumine)	Al ₂ O ₃	55	/	Thermique	/
[102]	Blanc d'œuf (ovalbumine)	Al ₂ O ₃	10	/	Thermique	95

1. Les polymères radicalaires

Les premiers systèmes gélifiants utilisés étaient des systèmes polymériques à base d'acrylamide. Ces monomères, présentant l'avantage d'être très solubles dans l'eau, sont souvent ajoutés à l'acrylamide méthylène-bis acrylamide ou MBAM. Leur forme topologique est donnée à la **figure 14**.

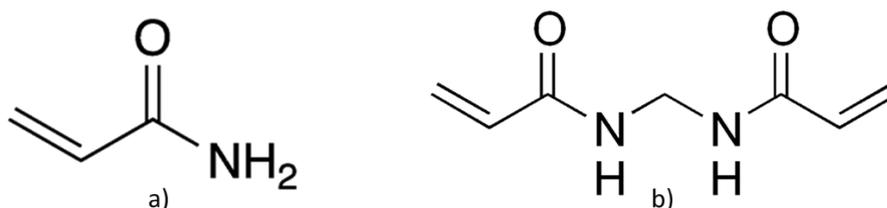


Figure 14 : Représentation topologique d'une molécule d'acrylamide a) et d'une molécule de méthylène-bisacrylamide b)

Le mécanisme réactionnel de cette polymérisation est une polyaddition radicalaire déclenchée par un agent amorceur (noté X dans les équations ci-dessous) et se déroulant en trois étapes : la première est l'étape d'amorçage où l'agent amorceur va former des radicaux libres après décomposition, capables de se fixer à des monomères à leur contact, par rupture d'une double liaison C=C (**figure 15**). Des radicaux carbonés (radical amorceur) se forment alors au cours de cette étape préliminaire.

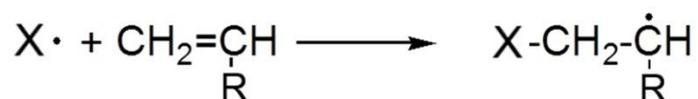


Figure 15: Équation de la réaction d'un agent amorceur avec l'acrylamide [115]

La seconde étape est une propagation : c'est une étape de croissance des polymères où les monomères se fixent aux radicaux libres situés aux extrémités des chaînes polymériques comme décrit par l'équation donnée en **figure 16**.

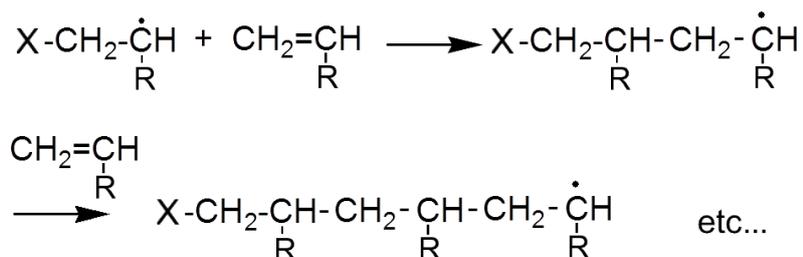


Figure 16 : Équations de propagation de la chaîne polymérique [115]

Enfin, dans la troisième étape, la terminaison, deux macroradicaux peuvent s'associer via une liaison covalente par recombinaison, et/ou mettre en jeu une dismutation conduisant à la formation de deux macromolécules stables comme décrit dans la **figure 17**. Cette réaction est aléatoire et aboutit à la formation de brins polymériques de tailles et de formes hétérogènes.

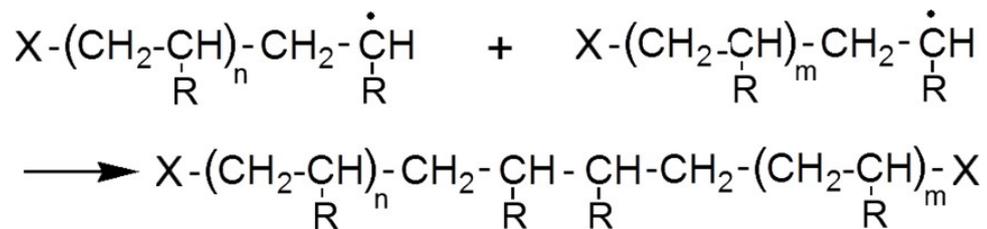


Figure 17: Recombinaison des macroradicaux

L'ajout de méthylène-bisacrylamide permet d'obtenir une réticulation en volume des différents brins polymériques et d'aboutir à la formation d'un réseau tridimensionnel capable de figer la suspension qui devient utilisable pour le "gel casting". Un schéma du réseau obtenu par ce mélange est donné en **figure 18**.

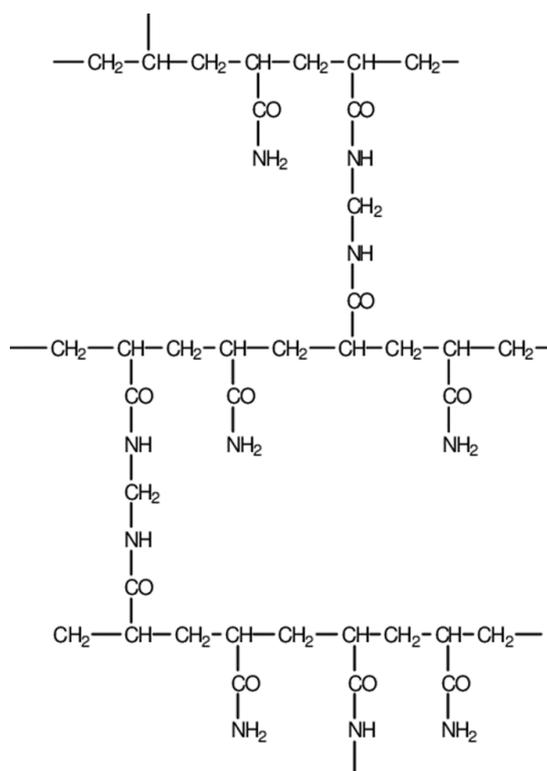


Figure 18 : Réseau polymérique généré par la réaction radicalaire d'un mélange acrylamide / méthylène bisacrylamide

Le premier article sur la mise en forme par gel casting à partir d'acrylamide a été publié en 1997 par Omatete *et al.* Ces derniers utilisent un procédé associant initialement par mélange la poudre céramique, les différents monomères, le dispersant et le solvant [116]. La gélification est ensuite activée par l'ajout d'un agent initiateur générant des radicaux libres. La gélification faite, les pièces sont démoulées puis séchées. L'étape de séchage se fait tout d'abord sous pression atmosphérique, avec un taux d'humidité supérieur à 90% afin de limiter les contraintes internes au matériau. Puis, dans un second temps, lorsque le retrait est terminé et que les grains sont en contact, la vitesse de séchage est accélérée par augmentation de la température ou par diminution du taux d'humidité. Les pièces obtenues par ce procédé sont ensuite déliantées puis frittées. Les différentes étapes de ce procédé sont décrites dans la **figure 19**.

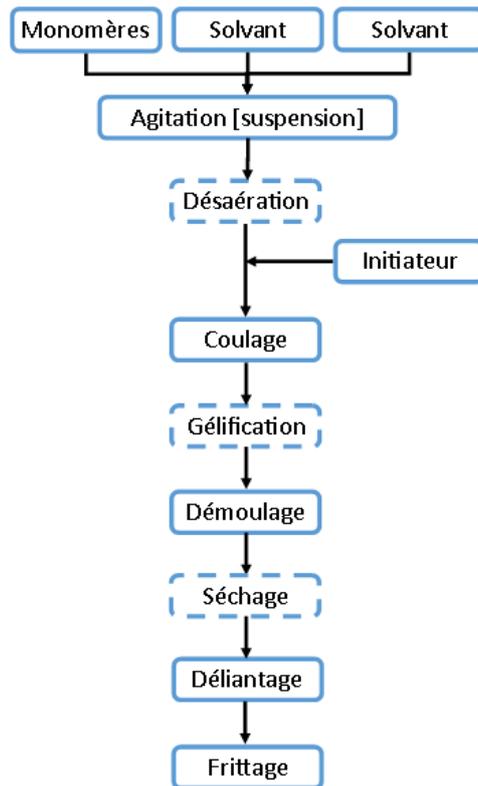


Figure 19 : Organigramme du procédé de mise en forme par gel casting pour un système à base d'acrylamide [116]

Différents matériaux céramiques ont été mis en forme grâce à ce procédé, comme Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC , SiO , SiAlON ou encore SnO_2 . Les propriétés de ces matériaux sont décrites comme identiques à celles obtenues par d'autres méthodes de mise en forme. Une illustration d'une pièce obtenable par cette méthode est donnée en **figure 20**.

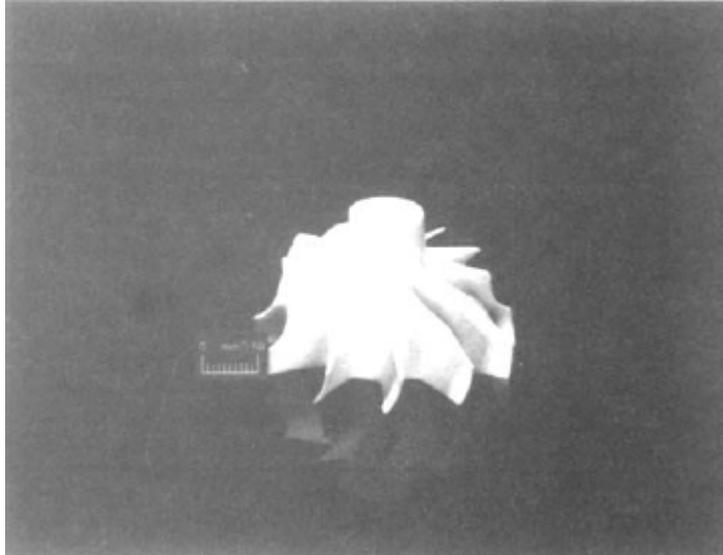


Figure 20 : Turbine en alumine mise en forme par gelcasting avec comme gélifiant de l'acrylamide et métabisacrylamide [117].

L'acrylamide présente cependant un caractère neurotoxique, nécessitant son remplacement par d'autres produits gélifiants. Ainsi, plusieurs types de substituts ont été envisagés. Les premiers sont des substituts polymériques moins toxiques que l'acrylamide comme le méthacrylate d'hydroxyéthyle [118] ou l'ISOBAM[®] [97], un mélange « clef en main » pour le “gel casting”. Les seconds sont des produits biosourcés. Cette catégorie regroupe les protéines comme l'albumine [114] ou la gélatine [119], les polysaccharides avec les carraghénanes α ou β [120], la cellulose et ses dérivés ou encore l'agar-agar. Tous ces agents gélifiants présentent des mécanismes de gélification différents, ce qui implique une adaptation des procédés.

2. Les gélifiants protéiniques

Les protéines gélifiantes sont classables en fonction de leur capacité à former ou non des gels thermoréversibles. Dans la catégorie des gels réversibles se trouvent les protéines de soja ou encore la gélatine [121].

La gélatine est une substance protéinique soluble dans l'eau. Elle est issue de la dégradation des structures tertiaire, secondaire ainsi que de la dégradation partielle de la structure primaire

de sa molécule parente : le collagène. Ce dernier possède une structure à plusieurs niveaux comme décrits sur le schéma **figure 21**.

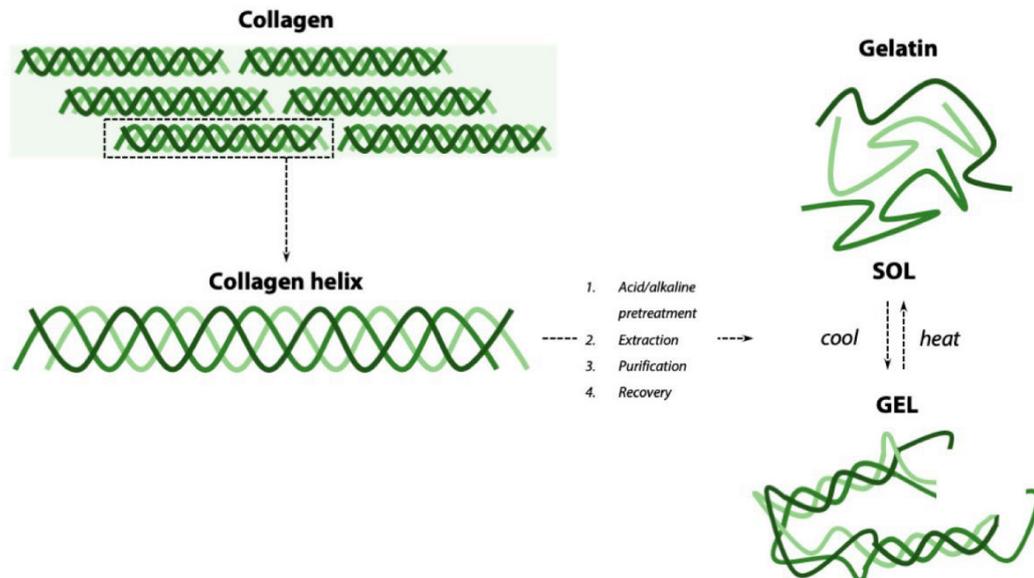


Figure 21 : Schéma des différentes structures du collagène et de sa structure « fille » la gélatine [122]

C'est une structure composée par emboîtement de structure de niveau inférieur. On retrouve tout d'abord la structure primaire qui est une chaîne d'acides aminés d'environ $100\,000\text{ g.mol}^{-1}$. Cette chaîne présente une conformation naturelle et forme une hélice gauche avec un pas d'environ $0,9\text{ nm}$. Cette conformation s'appelle « hélice α » et correspond à la structure secondaire. Trois hélices α s'assemblent pour former une grande hélice droite avec un pas d'environ $8,6\text{ nm}$. Cette nouvelle chaîne forme le collagène et constitue la troisième structure. Les différentes structures sont stabilisées par des liaisons hydrogénées et des interactions de Van der Waals.

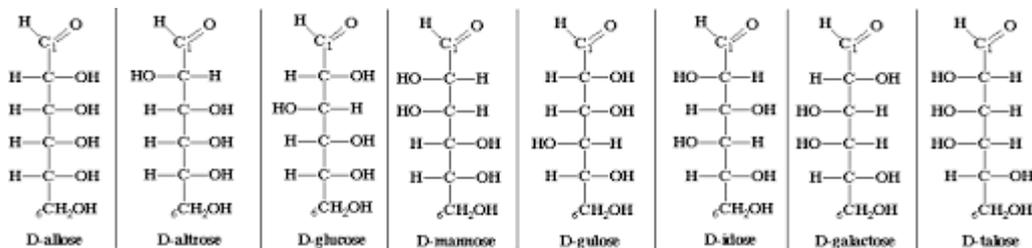
En pratique, la gélatine dissoute dans l'eau avec une teneur supérieure à $0,5\%$ en masse a la capacité de reformer en partie la triple hélice du collagène. La restauration des fibres de collagène permet l'obtention d'un réseau tridimensionnel. À la différence du collagène original, les gels de gélatine présentent une orientation des régions organisées aléatoirement. De plus, durant l'étape de maturation, ces gels présentent une synérèse qui correspond à l'expulsion du solvant présent à l'intérieur du réseau [121].

La gélification de la gélatine, comme pour la plupart des protéines, passe souvent par une étape de dénaturation qui correspond à la perte de la structure primaire et secondaire du collagène et libère de longues molécules au caractère amphiphiles : la gélatine. Le caractère amphiphile de la gélatine, lui permet de jouer le rôle de tensio-actif. Ce caractère peut toutefois

présenter un inconvénient pour l'utilisation de protéines dans des procédés de mise en forme de céramiques car leur agitation peut conduire à des émulsions [123].

3. Les polysaccharides

Les polysaccharides sont des molécules organiques polymériques de la famille des glucides constituées d'un ensemble de substances dont les unités de base sont appelées oses et sont liées entre elles par des liaisons osidiques. Les oses peuvent être définies comme des aldéhydes ou des cétones polyhydroxylées. Il est possible de les différencier en fonction du nombre d'atomes de carbone présents dans leur chaîne principale. Par exemple, le glucose, qui est un hexose, est constitué de 6 atomes de carbone. [124] [125]



Les polysaccharides sont très souvent des polymères du vivant, comme la cellulose qui se trouve dans la tige des végétaux ou l'amidon qui est une molécule de réserve des végétaux supérieurs. Ils sont consommés par des plantes ce qui permet à ces dernières d'obtenir un apport d'énergie lors de conditions de survie difficiles. Certains polysaccharides ionisés ou non peuvent former des hydrogels comme les carraghénanes, l'agarose, l'alginate de sodium et la cellulose. En particulier, plusieurs éthers de cellulose peuvent former des hydrogels comme la méthylcellulose (MC), l'éthylcellulose (EC) et l'hydroxy-propyl-méthyl-cellulose (HPMC). La MC est plus souvent citée dans la littérature par rapport à d'autres dérivés de la cellulose comme l'HMPC, car elle forme des hydrogels ayant une meilleure résistance mécanique [126] ce qui est un avantage pour la mise en forme par gel casting.

Ce produit est issu de la substitution partielle de la chaîne principale de la cellulose. La réaction se produit sur les groupements hydroxyles situés sur les unités de glucose anhydre

(UGA) en rouge sur la **figure 23**. Chaque unité de glucose présente trois sites de substitutions possibles [127].

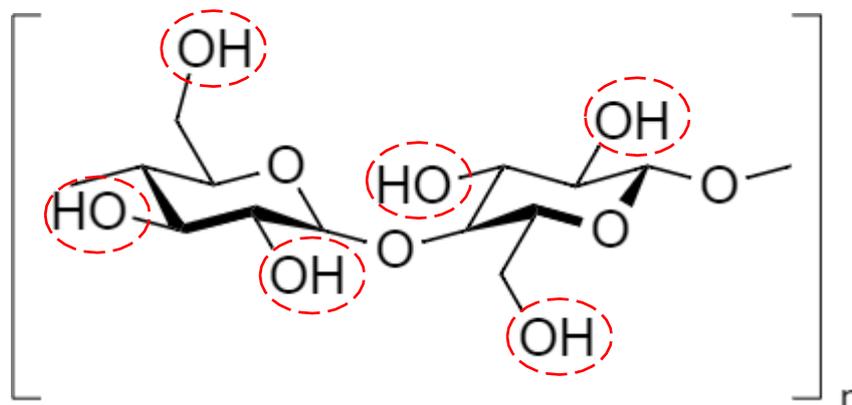


Figure 23 : Représentation de deux unités de glucose avec les sites de substitution possibles indiqués en rouge

La réaction de substitution se produit aléatoirement sur certains sites au cours de la synthèse. La réaction est une addition nucléophile bimoléculaire ou S_N2 appelée aussi synthèse de Williamson. Cette réaction se fait généralement dans une solution très basique en présence d'un halogénoalcane. Le mécanisme réactionnel est présenté à la **figure 24**. Cette réaction étant difficile à contrôler, les qualités de la méthylcellulose obtenues sont très variables. Il est possible de les classer en fonction du degré de substitution qui correspond au nombre moyen de groupements substitués sur une fibre de cellulose. Ainsi, une méthylcellulose peu modifiée aura un degré de substitution compris entre 0 et 1,5. La méthylcellulose disponible dans le commerce a généralement un degré de substitution compris entre 1,7 et 2,2.

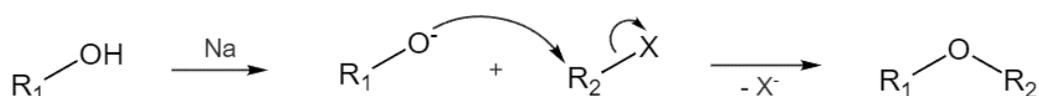


Figure 24 : Mécanisme de la synthèse d'éther de Williamson

Le mécanisme de gélification de la méthylcellulose a historiquement été très débattu. Ainsi, plusieurs propositions de mécanismes sont apparues au cours du temps comme la réticulation par interaction physique [128] [129], la gélification par formation de micelle [130] ou encore une séparation de phase dont la cinétique est limitée [131].

En 2010 puis 2012, des analyses au microscope électronique en transmission en milieu cryogénique (cryo-MET) ont permis de révéler la formation de longues fibrilles lors de la gélification de la méthylcellulose (**figure 25**) [132] [133]. La découverte de ces fibrilles a permis une avancée dans la compréhension des différents mécanismes impliqués dans la gélification.

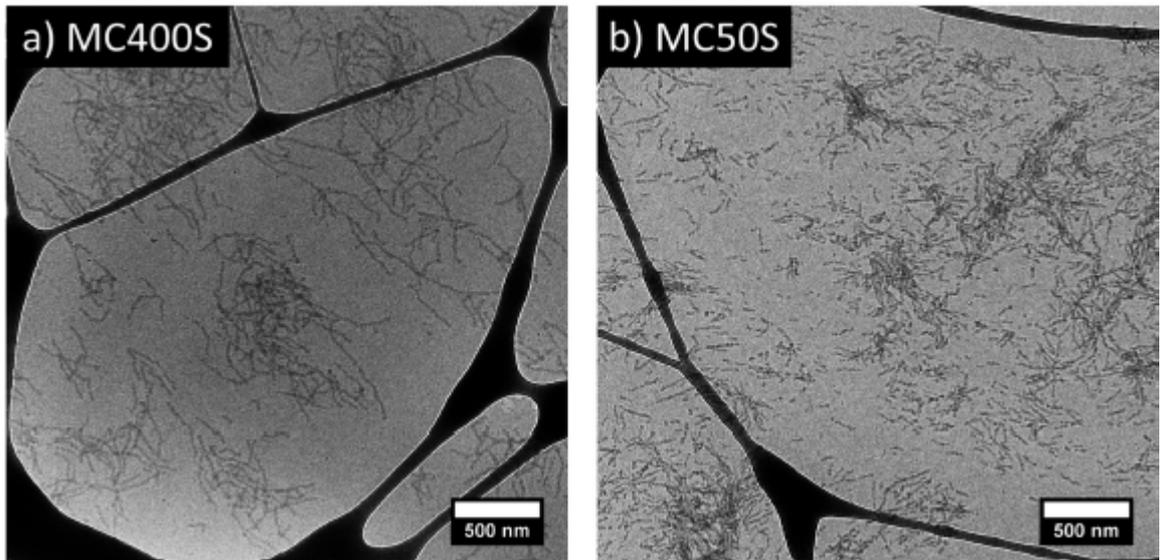


Figure 25 : Image de méthylcellulose étuvée à 80 °C pendant 30 min par cryo-TEM a) méthylcellulose MC400S b) méthylcellulose MC50S [133]

Des observations au Cryo-MET ont permis de mesurer des diamètres moyens de fibrilles compris entre 15 et 20 nm [134]. Ces tailles sont conformes aux modèles construits à partir de mesures par diffraction des neutrons aux petits angles et par diffraction des rayons X aux petits angles. Il a aussi été démontré que la taille et la structure de ces fibrilles sont indépendantes de la concentration, de la masse molaire moyenne, de la température de gélification et de la distribution régionale des groupements méthyles de la méthylcellulose [135]. Ces différents paramètres ont donc une influence sur la gélification de la méthylcellulose en température.

Les mécanismes conduisant à la création de fibrilles et à la gélification ne sont pas totalement compris pour le moment. Il est toutefois supposé que les fibrilles se forment grâce à des régions denses et semi-cristallines. La nucléation de ces régions permettrait de démarrer le processus d'autoassemblage et déclencherait la gélification de la méthylcellulose. Grâce à cette réaction, il est possible de produire des pièces de forme complexe. Ainsi Hareesh et *al.* [110] ont produit des pièces en alumine grâce à ce gélifiant, un exemple de pièces obtenues est donné à la **figure 26**.



Figure 26 : Pieces en alumine mise en forme par gelcasting à partir de méthylcellulose [110]

E. Conclusion

La restauration dentaire a connu des développements importants, notamment grâce aux améliorations et aux innovations des procédés de mise en forme. La généralisation du procédé CAD/CAM a ainsi permis une large industrialisation du secteur dentaire grâce à des temps et à des coûts de production réduits. Cependant, ce procédé présente des limitations telles que le risque d'endommagement ou des difficultés d'accessibilité à certaines formes géométriques, qui n'ont pour le moment pas été surmontées. C'est pourquoi d'autres procédés de mise en forme ont été ou restent à étudier pour surpasser ces limitations. Des systèmes soustractifs par usinage laser se sont relevés capables d'élaborer des couronnes et implants, mais le coût important des machines reste un frein majeur pour cette technologie de pointe. Par ailleurs, les procédés, dits formatifs, que sont le moulage, le coulage et l'injection permettent eux aussi la production de couronnes dentaires mais se révèlent plus économiquement intéressants uniquement pour la production de grandes séries. Ils sont donc moins adaptés dans le cas d'une personnalisation importante des implants. Enfin les procédés additifs directs offrent une bonne alternative avec des possibilités géométriques multiples, néanmoins ils restent marginaux à cause des coûts d'équipement élevés et du temps de production non négligeable en raison d'étapes supplémentaires. Dans ce contexte, les procédés additifs indirects apparaissent attractifs, car ils offrent des possibilités de personnalisation importante des pièces à produire tout en conservant des coûts de production et d'équipement bas. Le couplage du "gel casting" avec la stéréolithographie polymère semble prometteur pour l'élaboration de prothèses dentaires, la versatilité du "gel casting" permettant un travail tant sur les matériaux que sur les agents gélifiants. Différentes études ont ainsi montré qu'il était possible de former des pièces par cette méthode. Cependant, la complexité des pièces ainsi formées reste limitée et les

systemes gélifiants utilisés présentent souvent un risque pour la santé. Sur cette base, les travaux présentés dans ce manuscrit s'articulent autour de la faisabilité de coupler avec simplicité et de façon symbiotique les procédés les plus écologiquement acceptables possibles (matières premières biosourcées, poudres céramiques biocompatibles, solvants majoritairement aqueux ...) pour obtenir par simple traitement thermique une pièce céramique technique de forme la plus complexe possible (forme de dents naturelles) sans opération d'usinage nécessaire.

Chapitre II : Mise en forme de pièces céramiques en combinant “gel casting” d’agarose et fabrication additive indirecte

Aux vues de cette étude bibliographique, il semble que le couplage fabrication additive indirecte et gelcasting soit pertinent pour la confection de pièces céramiques complexes. Dans ce contexte, l’utilisation de la stéréolithographie a retenu toute notre attention, car elle permet l’obtention de moules polymères avec une grande précision géométrique tout en ayant un faible cout. Combiner cette technique à l’utilisation de gélifiant biosourcé peut permettre d’avoir un procédé attractif par son faible cout. Pour ce procédé, les gélifiants de la famille des polysaccharides et notamment l’agarose retiennent notre attention. Sa faible toxicité combinée à la simplicité d’obtention d’un gel permet un procédé simple.

A. Propriétés générales de l’agarose dans l’eau

L’agar-agar est une ressource naturelle correspondant à un mélange de plusieurs polysaccharides extraits d’algues rouges de la famille des Gelidiacées et des Gracilariacées. Il est constitué majoritairement d’agarose (entre 50% à 80%) et d’agaropectine [136]. L’agar-agar a la capacité, une fois solubilisé dans d’eau et porté à une température supérieure à 90°C, de former des hydrogels. Cette propriété rend l’agar-agar, et de surcroit l’agarose son principal constituant, intéressants pour l’industrie agroalimentaire comme texturant, dans l’industrie pharmaceutique et le biomédical pour la culture de cellules ou encore le traitement de matériaux génétiques. L’agarose possède une structure principale constituée d’une alternance de 3,6-anhydro- α -L-galactopyranose (liés en 1-4) avec du β -D-galactose (liés en 1-3), cette structure est décrite à la **figure 27** [137].

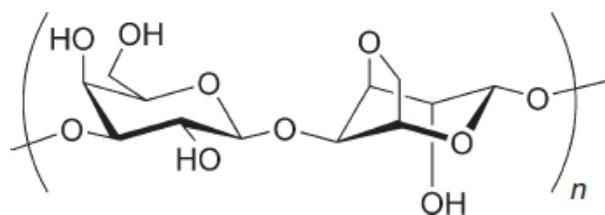


Figure 27 : Structure principale de l’agarose et de l’agaropectine [137]

L’agarose gélifie en formant des doubles hélices par des liaisons non covalentes ainsi que des agrégats selon deux mécanismes successifs :

Le premier mécanisme est basé sur une transition sol-gel, caractérisée par deux grandeurs : la température de fusion T_f qui correspond à la fusion du gel et la température de

gélification T_g . La différence entre les deux températures dépend surtout de la structure de l'agarose utilisée ou encore de sa pureté. Il est possible, en reportant les variations du module d'élasticité ou encore de la viscosité en fonction de la température, de suivre la gélification de l'agarose. On obtient ainsi un cycle d'hystérésis comme illustré **figure 28** [138].

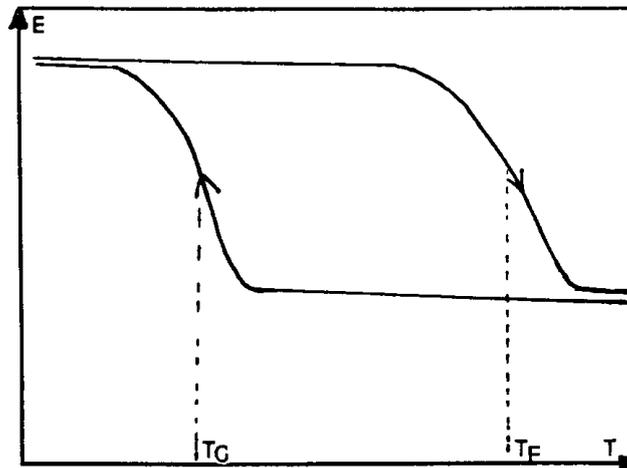


Figure 28 : Cycle d'hystérésis formé par le module d'élasticité en fonction de la température de l'agarose [138]

En pratique, une solution d'agarose commence à former un gel lorsque la température du mélange est voisine de la température de transition vitreuse T_g (souvent entre 30 et 50 °C). L'agarose va alors former des doubles hélices puis, lorsque la température diminue encore, des agrégats. Lorsque que la température augmente et que l'on dépasse T_f (90-110 °C), le gel est détruit : les agrégats ainsi que les doubles hélices se dissocient et le système retourne à l'état initial. Comme les liaisons impliquées dans la formation des hélices sont non covalentes, ce cycle de gélification / fusion peut être répété indéfiniment [139].

Le second mécanisme de gélification de l'agarose est une décomposition spinodale qui permet la création des agrégats.

Ce mécanisme est causé par une instabilité thermodynamique. Il peut être mis en évidence par microscopie confocale à balayage laser (**figure 29**) [140]. Cette séparation de phases conduit à des hétérogénéités de concentration d'agarose avec des zones plus riches (en clair sur la photo) qui formeront les agrégats et des zones plus sombres, moins riches en agarose qui seront soit une zone faible du gel, soit une porosité du réseau.

Ces observations d'un gel d'agarose par Matsuo (**figure 27**) permettent de mettre en évidence qu'un gel d'agarose est constitué d'un réseau poreux à l'échelle micrométrique.

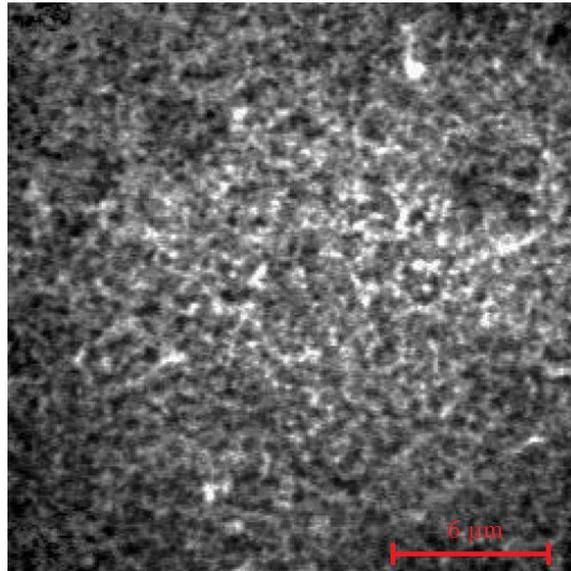


Figure 29 : Photographie par microscopie confocale à balayage d'un gel d'agarose. Modifié de [140]

Ces deux mécanismes ont des plages d'activité dépendant de plusieurs facteurs comme la température, la concentration en agarose ou encore la nature du solvant [140]. Il est ainsi possible de suivre l'activité de chacun des mécanismes au cours du temps en mesurant, par exemple, les variations de la viscosité en fonction de la température du mélange. La **figure 30** représente la réponse classique de la viscosité durant un cycle de gélification de l'agarose. Ainsi, Milan *et al.* [141] décrivent ces variations : tout d'abord, lors du chauffage, la solubilité de l'agarose dans l'eau augmente ce qui permet sa dissolution. L'hydratation et la solubilisation de la molécule entraînent une augmentation de la viscosité du milieu jusqu'à 90-95°C, moment où la totalité de l'agarose est dissoute. Ensuite, durant l'étape de refroidissement, le premier mécanisme, la séparation de phases, se traduit par l'apparition d'agrégats et une augmentation de la viscosité. Lorsque la température atteint T_g entre 30°C et 50°C, le deuxième mécanisme, la gélification, forme un réseau tridimensionnel.

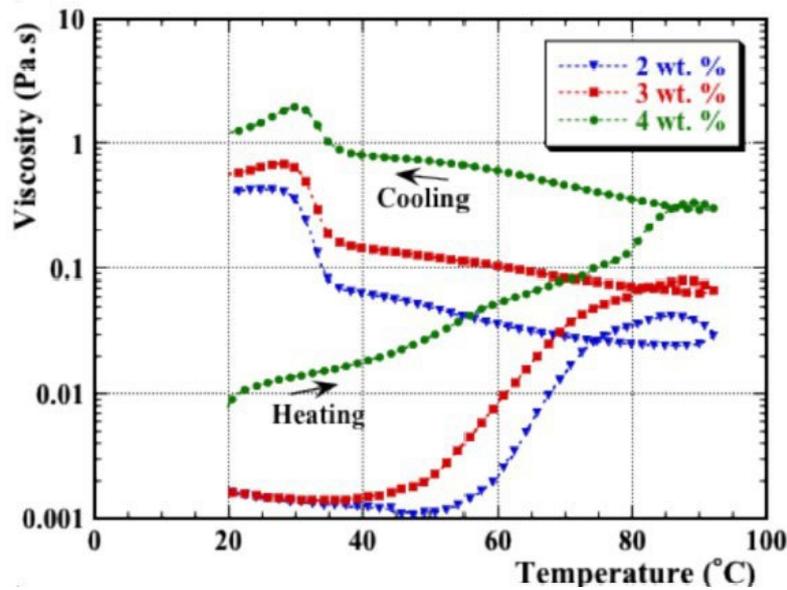


Figure 30 : Viscosité en fonction de la température de mélanges eau/agarose à trois concentrations différentes en agarose [142].

Ce comportement oblige expérimentalement à travailler à des plages de température bien définies si l'objectif est d'éviter la gélification. Ainsi, en 2006, Adolfsson a publié un article sur la mise en forme de zircone yttrée [143]. À la différence de l'acrylamide, la gélification est activée par des changements de température du milieu. Cette différence impose un procédé de mise en forme particulier.

Ainsi, selon Adolfsson, une suspension en milieu aqueux à 50%vol peut être obtenue par broyage planétaire à 60–70°C. Par ailleurs, une solution aqueuse d'agarose à 2% en masse est ensuite préparée pendant 2 heures d'agitation à une température suffisante (90°C–95 °C) pour permettre la dissolution complète de l'agarose et éviter ainsi des résidus non dissous. La solution et la suspension sont ensuite mélangées à 70°C dans des proportions permettant d'obtenir un mélange final avec une teneur en solide comprise entre 20%vol et 40%vol. La concentration massique en agarose est comprise entre 0,25% et 1,0% par rapport à l'eau. Enfin une étape de désaération est effectuée sous agitation pendant 15 à 45 minutes. Le mélange ainsi obtenu est ensuite coulé dans les moules et la prise peut se faire lors du refroidissement naturel. Ce procédé, décrit à la **figure 31**, permet d'obtenir des pièces avec une densité relative de 99%.

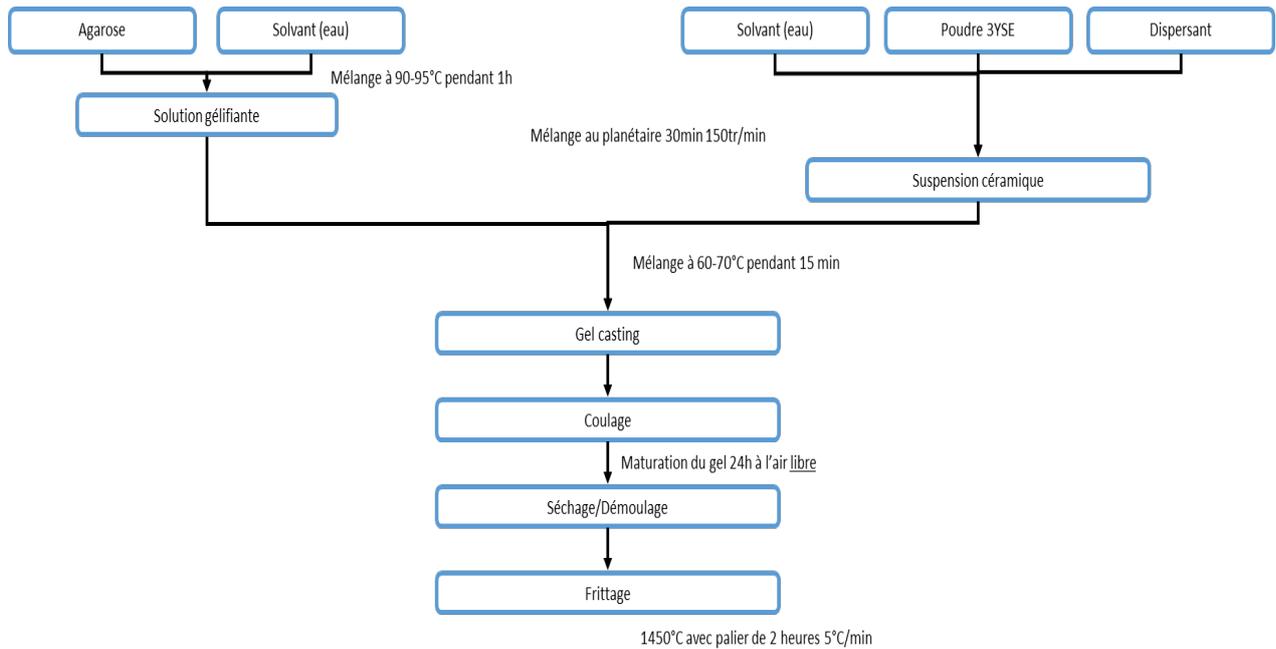


Figure 31 : Schéma du procédé de mise en forme par “gel casting” à partir d’agarose [143]

B. Caractéristiques des poudres exploitées pour le procédé Gel Casting

Comme vu précédemment, le mécanisme de gélification de l’agarose oblige à travailler en température. Cela ne permet pas une grande versatilité dans les procédés de formulation de suspension pour le “gel casting”. Le procédé consiste ici à préparer parallèlement une solution d’agarose dissoute et d’une suspension céramique.

1. Poudre céramique

La poudre céramique utilisée dans cette étude est une poudre commerciale de zircone yttrée à 3% molaire produite par la société Tosoh (lot du type TZ-3YSE). La taille moyenne des particules qui constituent cette poudre a été déterminée par granulométrie LASER. La mesure se fait en phase liquide dans l’eau distillée à l’aide d’un Mastersizer 3000 de la société Malvern.

Les résultats de cette mesure sont décrits à la **figure 32**, sous la forme de deux types de courbes :

- La courbe rouge correspond à une répartition en volume, de type bimodal, des différentes tailles de particules composant l’échantillon. Deux populations principales sont ainsi

révélées, la première (majoritaire) présentant une taille moyenne de 0,40 μm et la seconde plus grossière de taille avoisinant 2,0 μm .

- L'autre courbe représente le pourcentage cumulé des différentes tailles de particules. Elle permet de déterminer les D10, D50 et D90 mais également d'estimer la proportion de chacune de populations. Ainsi la première population représente 85% du volume des particules tandis que la seconde représente 15%.

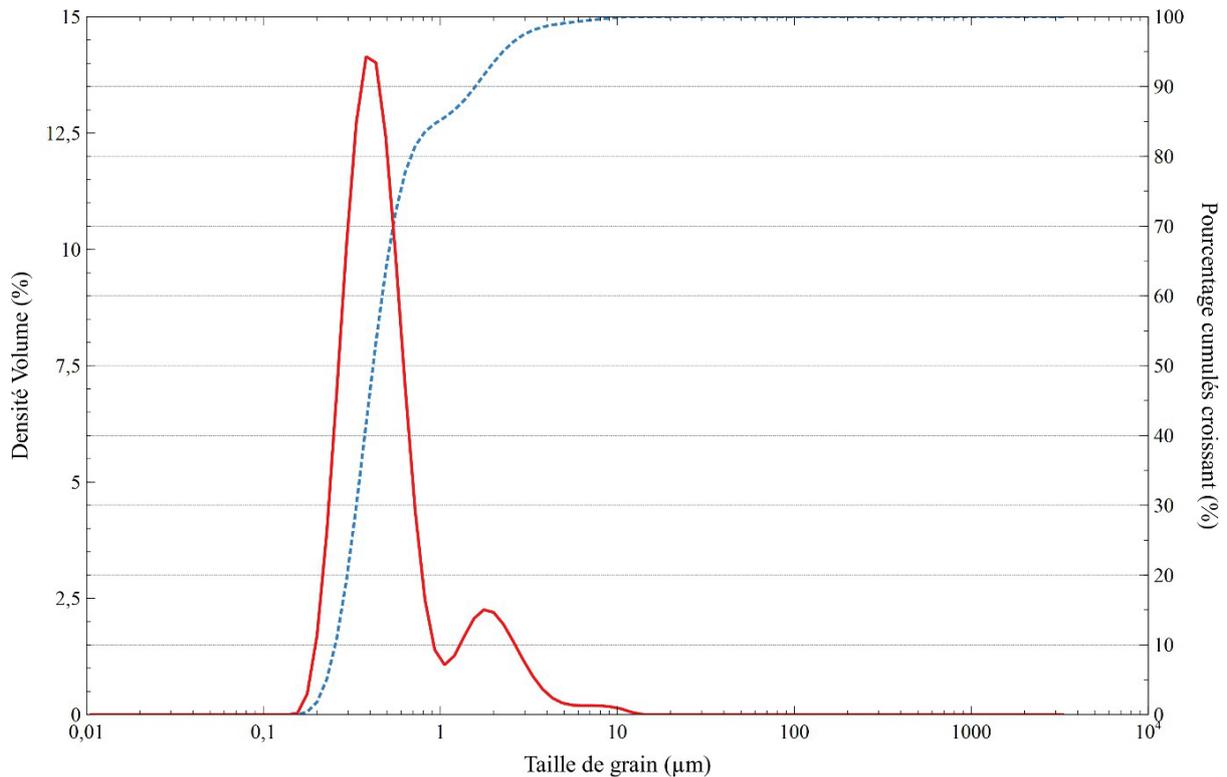


Figure 32 : Répartition granulométrique de la poudre TZ-3YSE

La répartition granulométrique de la poudre commerciale brute est révélatrice de la présence d'agglomérats qu'il conviendra de dissocier mécaniquement par la suite et de disperser correctement à l'aide d'un dispersant. Dans le cadre de la fabrication de pièces céramiques par frittage de compacts de poudres, la répartition granulométrique de la poudre initiale est un des critères déterminants. Elle doit correspondre idéalement à un mélange maîtrisé de fines et de moins fines particules, exempt d'agglomérats, pour faciliter les mécanismes de densification mis en jeu au cours de l'étape thermique et garantir ainsi la qualité des pièces céramiques finales.

2. Suspension céramique

La dispersion des particules de zircone est effectuée au sein d'un broyeur planétaire pour obtenir de façon optimale une suspension dépourvue d'agglomérats. En pratique, la poudre, l'eau et le dispersant (Dolapix CE 64) sont préalablement pesés séparément. La poudre est d'abord placée dans la jarre en agate (capacité 500 mL) puis le mélange eau-dispersant est ajouté à la jarre, avant d'y introduire les billes, choisies en zircone. Cet ensemble de billes est constitué par 10 billes de 0,5 cm de diamètre, 19 billes de 1 cm de diamètre et 4 billes de 1,5 cm de diamètre. La jarre est placée dans le broyeur planétaire et mise en rotation à 150 tr/min pendant 30 minutes. La suspension ainsi formée peut être récupérée et intégrée dans le procédé de "gel casting". On obtient 100 ml de suspension dont la concentration en volume peut être ajustée entre 20% et 50%.

La connaissance du potentiel zêta des particules céramiques en suspension permet d'appréhender les plages de pH qui favorisent les répulsions de charges de surface et évitent ainsi leur (ré)agglomération. En pratique, ce potentiel a été mesuré par deux méthodes. La première, classique, consiste à utiliser un zetamètre capable de mesurer le potentiel zêta des particules en milieu dilué, ici 0,01 % volumique. Ici, le pH naturel des suspensions est de 9,5, des ajouts d'acide chlorhydrique ou de soude à 1 mol/L permettent de faire varier le pH entre 2 et 11. Les résultats obtenus par cette méthode sont regroupés à la **figure 33**.

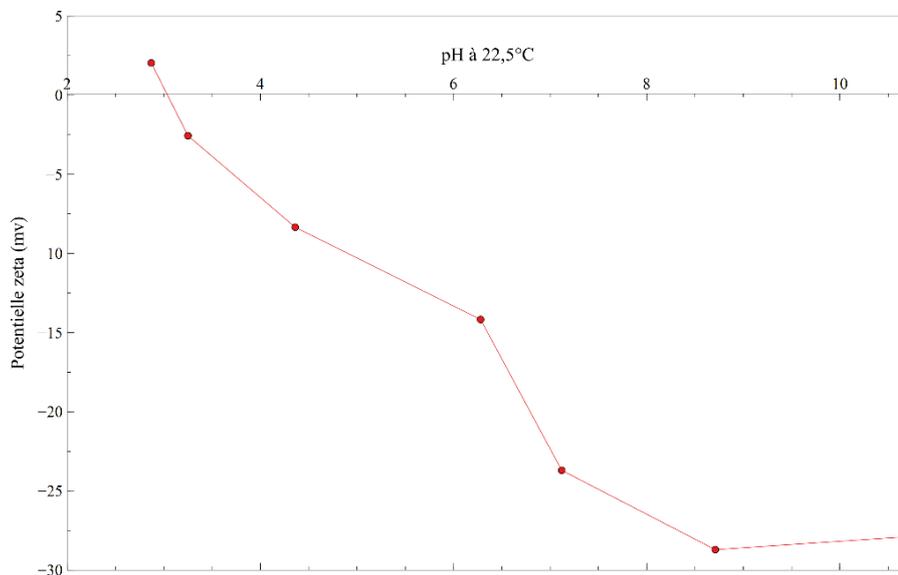


Figure 33: Courbe du potentiel zêta de la poudre de zircone dans l'eau en fonction du pH

Cette courbe met en évidence un point isoélectrique de cette poudre pour un pH égal à 3 et indique que la poudre présente un potentiel supérieur à -20 mV pour les pH supérieurs à 7.

Ces mesures indiquent que les suspensions céramiques présentent une certaine stabilité ce qui est souhaitable pour ce procédé afin de limiter les phénomènes d'agglomération et sédimentation et simplifier le coulage de pièces céramiques par "gelcasting".

C. Solution d'agarose

La matière première utilisée dans nos travaux est une agarose commerciale de l'entreprise Thermo Fisher. Ce produit possède un point de gélification à $35^{\circ}\text{C} \pm 1,5^{\circ}\text{C}$. Ce gélifiant naturel est sous la forme de poudres à base de particules de gel broyé puis séché. L'agarose est très peu soluble dans l'eau à température ambiante ; cependant sa solubilité augmente avec l'augmentation de la température. Une fois l'agarose solubilisée, la solution forme un gel lors du refroidissement naturel dès que la température passe en dessous du point de gélification.

a. Taille de particules de l'agarose

Des observations au microscope optique ont été réalisées avec un grossissement de 2,5. La **figure 34** correspond à une photographie de l'agarose dispersée dans l'éthanol puis séchée avant observation au microscope optique. Les particules présentent des formes hétérogènes avec deux principales populations en taille : l'une de grande dimension d'environ $200\ \mu\text{m}$ et l'autre plus fine d'environ $10\ \mu\text{m}$.

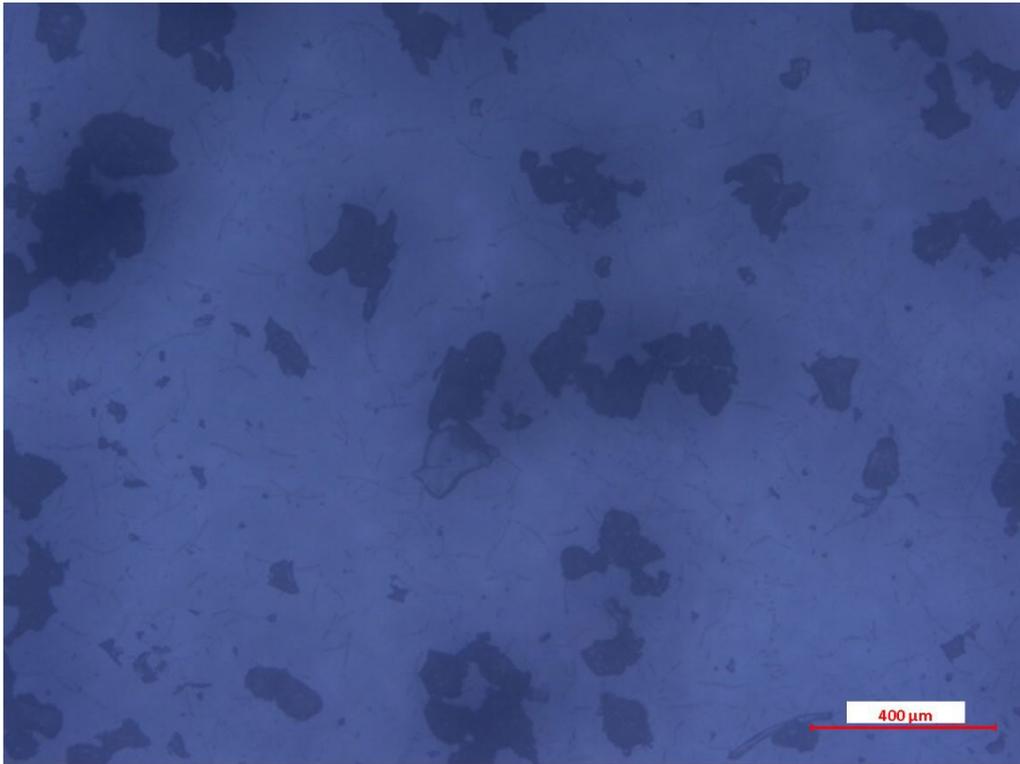


Figure 34 : Particules d'agarose dispersées dans l'éthanol puis séchées et observées au microscope optique. Grossissement : $\times 2,5$

Parallèlement, une mesure granulométrique de ces particules organiques macromoléculaires a été mise en œuvre pour croiser les informations et confirmer cette distribution mixte. En pratique, la taille moyenne des particules d'agarose a été déduite par granulométrie LASER, en phase liquide dans l'eau distillée. L'appareil utilisé est, comme pour la mesure granulométrique des particules céramiques, un dispositif Mastersizer 3000 de la société Malvern. La **figure 35** présente une répartition granulométrique de la poudre d'agarose à priori en adéquation avec les observations microscopiques entreprises ($D_{10} = 90 \mu\text{m}$; $D_{50} = 226 \mu\text{m}$; $D_{90} = 413 \mu\text{m}$).

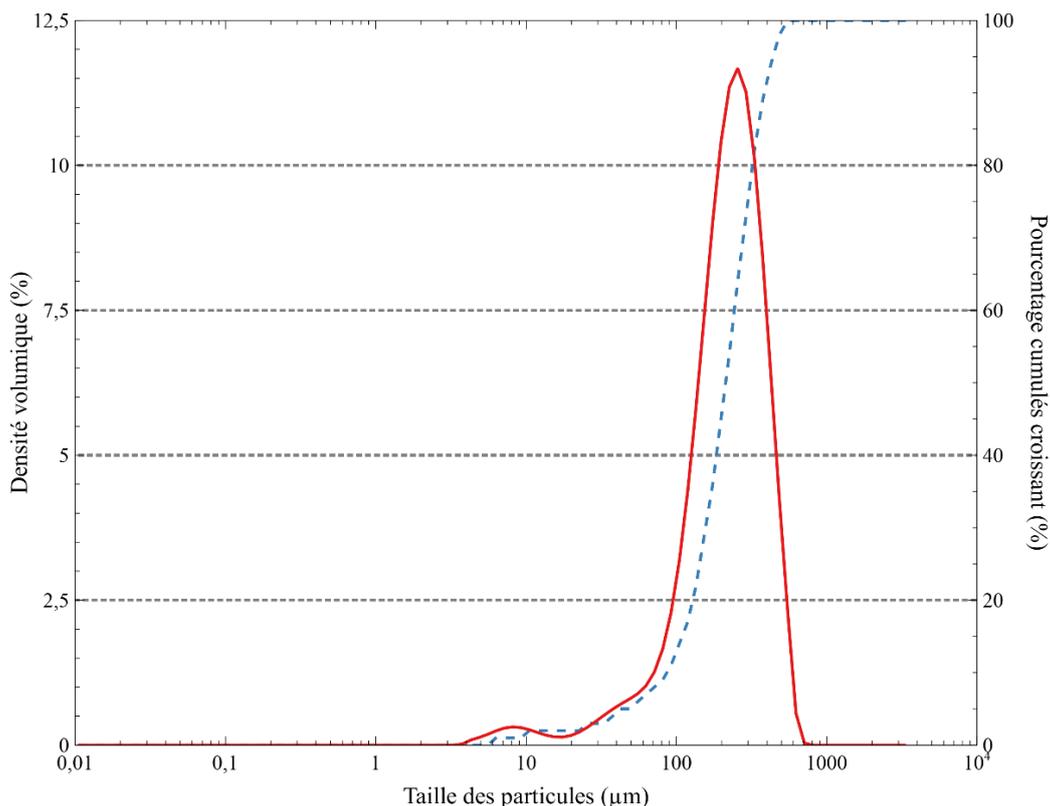


Figure 35 : Répartition granulométrique de la poudre d'agarose dispersée dans l'eau ; $D_{10} = 90 \mu\text{m}$; $D_{50} = 226 \mu\text{m}$; $D_{90} = 413 \mu\text{m}$

La courbe en rouge correspondant à la répartition en volume des différentes tailles de particules révèle l'existence de deux populations observables. Une population minoritaire de taille moyenne de $10 \mu\text{m}$ et une population majoritaire de taille moyenne de $200 \mu\text{m}$. La courbe de pourcentage cumulé des différentes tailles de particules permet d'estimer la proportion de chacune des populations : la première population représente moins de 5% du volume des particules tandis que la seconde représente plus de 90% du volume des particules.

Ces observations sont cohérentes vis-à-vis de l'imagerie optique, c'est-à-dire l'existence de deux lots de particules avec une population prépondérante (à 90%) dont le volume moyen de 200 microns correspond à un ensemble de macromolécules individuelles enchevêtrées. Ces macromolécules individuelles possèdent une masse molaire moyenne de l'ordre de $15000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cela correspond à une moyenne de 52 unités de répétition par chaîne individuelle, valeur déduite par des mesures en HPLC-SEC (High-Pressure Liquid Chromatography – Size Exclusion Chromatography). Le procédé et la méthode de calcul sont décrits dans l'annexe n°1. Ces informations seront très utiles ultérieurement pour comprendre le comportement

physicochimique de cette matière première, notamment en termes de rhéologie, voire de conformation spatiale adoptée dans l'eau.

b. Élaboration de la solution d'agarose

La solution d'agarose est préparée par le mélange en température de la poudre d'agarose et de l'eau. Pour cela, la poudre d'agarose est pesée précisément dans un erlenmeyer de 100 ml puis le volume d'eau nécessaire est ajouté. Un barreau aimanté est ajouté au mélange pour engager une agitation magnétique dès fermeture du contenant à l'aide d'un bouchon traversé par la sonde de température. Le mélange est porté à 95°C pendant une durée définie entre 1h et 16h.

Par cette technique, il est possible de produire des solutions d'agarose à concentration maximale de 5% massique en agarose. Au-delà de cette limite, le mélange devient très visqueux et trop difficile à manipuler pour entreprendre les opérations de coulage visées.

D. Fabrications des moules par stéréolithographie

Cette étude s'oriente sur la mise en forme de pièces complexes par "gel casting". Pour ce faire, des moules de géométrie complexe, difficilement accessibles par des méthodes de fabrication conventionnelle, doivent être utilisés. Pour en faciliter la confection, ils sont fabriqués par stéréolithographie polymère, technique dite de prototypage rapide. Ce procédé permet la construction couche par couche d'objet en polymère et exploite des résines photosensibles sans charge céramique pour la conception des couches. La machine utilisée dans ces travaux est une imprimante Accufab D1 fabriquée par la société Shining3D. Elle fonctionne grâce à des micromiroirs permettant un temps d'éclairage court et permet d'utiliser plusieurs résines différentes, ce qui offre la possibilité d'obtenir des moules à propriétés multiples. Le coût de cet équipement est intéressant (inférieur à 5 000 €) comparativement à des équipements équivalents pour les matériaux céramiques.

E. Résines photopolymérisables et moules

1. Résines photopolymérisables

Plusieurs résines commerciales ont été utilisées pour la confection des moules dans nos travaux. Elles sont regroupées dans le **tableau 2**. Les paramètres d'impression des différentes résines sont donnés en annexe 2.

Tableau 2: Table des différentes résines SLA utilisées dans la confection de moule.

Nom / Fabricant	Couleur	Caractéristiques	Pictogramme
DC11 / Shining 3D		Résine utilisée dans l'industrie orthodontaire et pyrolysable sans résidus	
Flexible green / Photocentric		Matériaux finals flexibles	
IM HDT WS / 3Dresyns		Résine dégradable dans l'eau	

2. Les différentes géométries de moule

La fabrication additive offre de grandes possibilités géométriques. Le couplage de ces possibilités et des différentes résines offre un accès à une grande variété de moules. Ainsi plusieurs versions ont été élaborées. Les premiers moules déclinés présentent des formes de molaires dentaires. Ils sont pensés en deux parties, la **figure 36** correspond au moule supérieur qui permet la mise en forme de la géométrie interne. Cette géométrie est une cavité interne de la pièce qui peut permettre l'ancrage de l'implant.

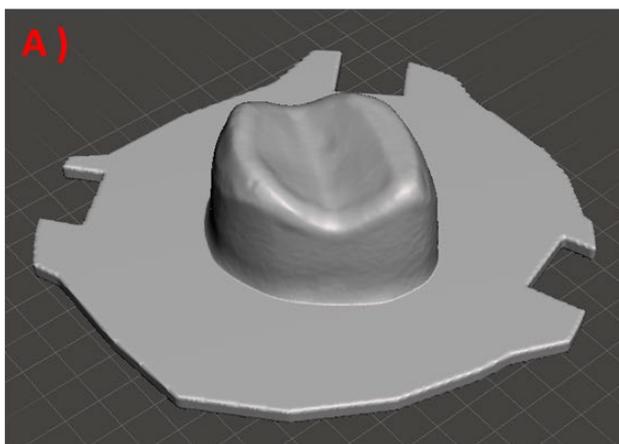


Figure 36 : (A) Illustration du fichier STL de la partie A du moule (B) Partie A en résine « flexible green »

La **figure 37** correspond aux moules inférieurs qui permettent la formation de la géométrie extérieure. Cette géométrie reprend la forme naturelle d'une molaire et dans le cas

d'une implantation est destinée à être la partie visible de l'implant. Ce moule constitue le moule principal de cette étude.

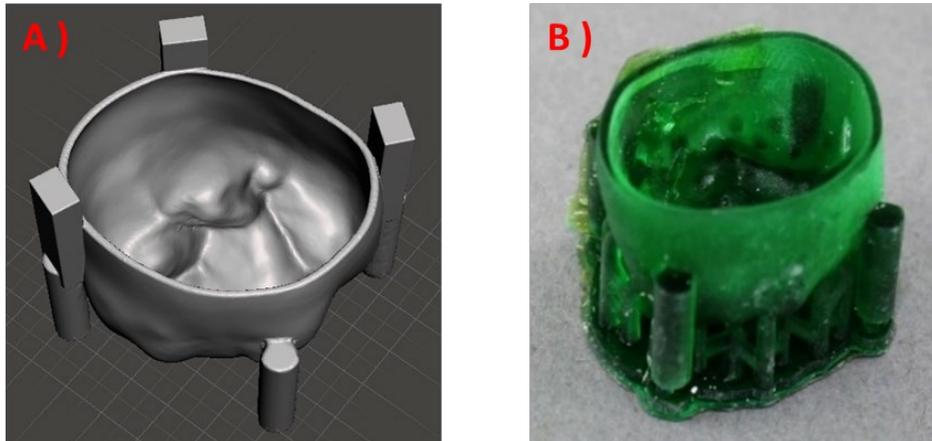


Figure 37 : A) Illustration du fichier STL de la partie A du moule B) partie A version 3 imprimée en résine DC11

En plus de ces moules à géométrie complexe, d'autres moules plus simples ont été produits afin d'obtenir des pièces adaptées à certaines techniques de caractérisation. Deux différents types sont ainsi fabriqués, des plaques de 50 mm x 50 mm x 10 mm et des cylindres de trois hauteurs différentes. Ces derniers ont un diamètre de 10 mm pour une hauteur de 10 mm, 20 mm ou 30 mm. Ces différents moules sont illustrés dans la **figure 38** et sont généralement obtenus avec de la résine « DC11 » dure.

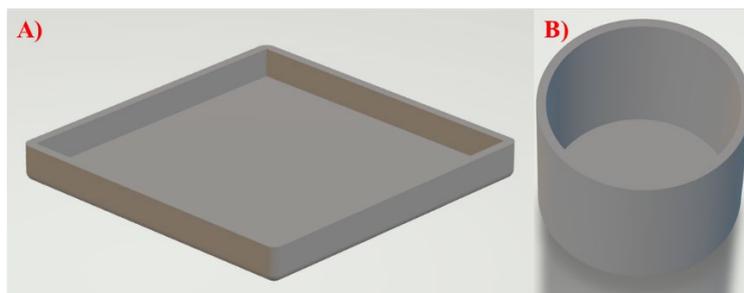


Figure 38 : A) Illustration du fichier STL d'un moule pour plaque B) Illustration du fichier STL d'un moule pour cylindre

F. Procédé de “gel casting”

a. Matériel et procédé

Le mélange entre la solution d'agarose et la suspension de zircone est entrepris dans un réacteur dont le schéma est donné à la **figure 39** et la photographie du montage expérimental est donnée à la **figure 40**. Le réacteur est constitué d'une enceinte monocoque plongée dans un bain d'huile thermostaté facilitant le contrôle de la température. Le couvercle de l'enceinte possède plusieurs rodages visant le branchement d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'une sonde de température et d'une zone de prélèvement. Enfin, un dernier rodage central permet la fixation d'une pale d'agitation motorisée.

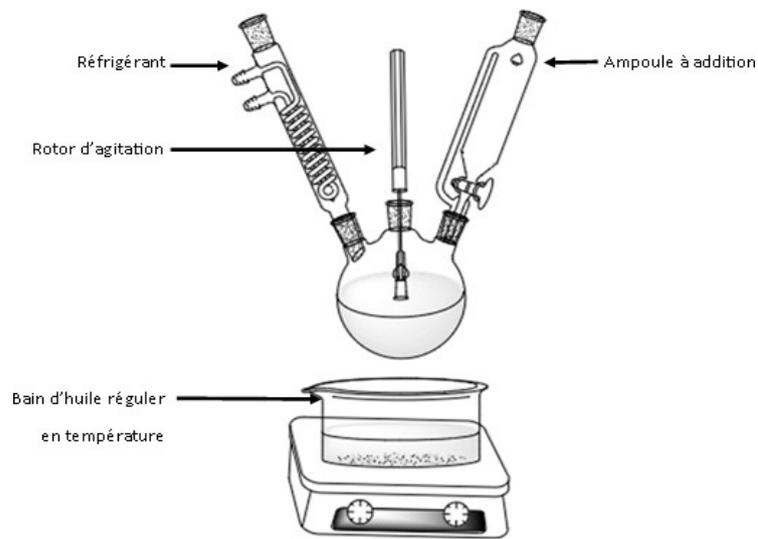


Figure 39 : Schéma du montage utilisé pour le gel casting d'agarose



Figure 40: Photo du montage utilisé pour le gel casting d'agarose

Le mélange entre l'agarose en solution aqueuse et la suspension céramique est réalisé dans le réacteur comme suit : la solution d'agarose est préalablement versée dans le réacteur et l'ampoule d'addition contient la suspension céramique. L'ajout de cette dernière est alors effectué lentement (1 goutte par seconde) à une vitesse d'agitation constante de 200 tours/minute et une température de bain stabilisée à 85°C, afin d'éviter toute augmentation de la viscosité liée à l'amorçage de la gélification. Après addition complète de la suspension, le réacteur est maintenu sous agitation pendant 10 minutes en température en appliquant un vide partiel pour éliminer les bulles d'air générées pendant l'étape de mélange. Le mélange est ensuite récupéré et versé dans les moules fabriqués par stéréolithographie. Lors des coulées successives, le mélange chaud possède une température supérieure à 70°C, permettant d'éviter la gélification précoce du mélange. L'ensemble du procédé est résumé dans le schéma présenté à la **figure 41**.

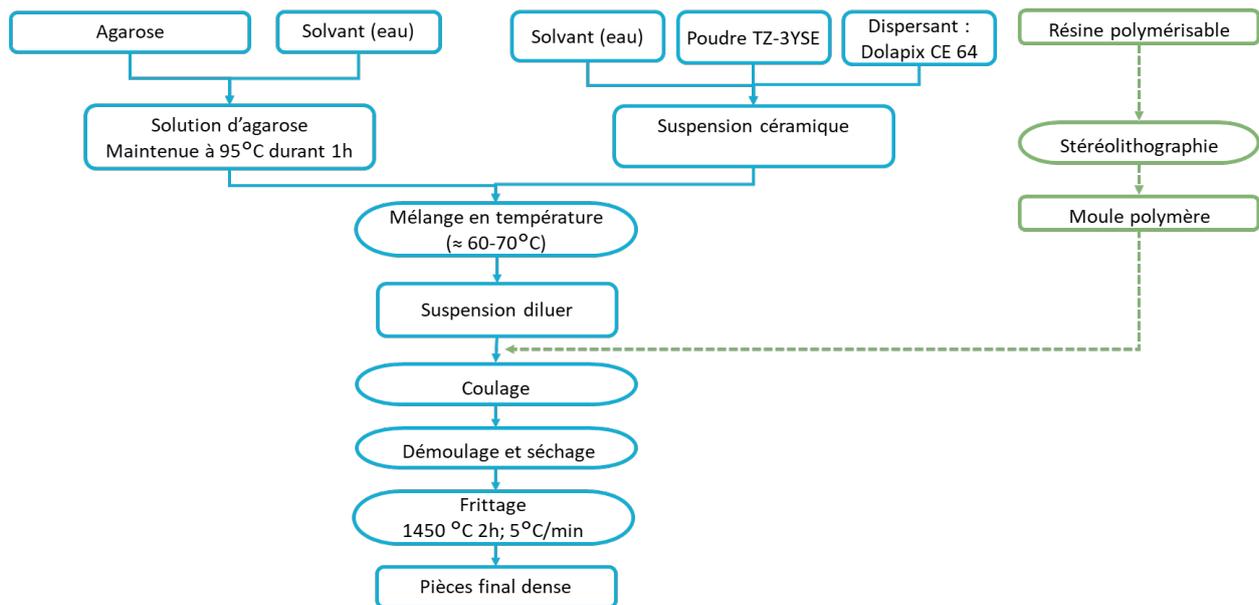


Figure 41: Schéma du procédé “gel casting” à partir d’agarose

b. Formulation de suspension pour le “gel casting”

Ce procédé permet d’envisager un champ large de formulations à tester, la teneur en solide du mélange final variant de 10% à 40% volumique, gamme idéale pour que cette suspension présente les propriétés gélifiantes visées. Ces dernières sont mises en évidence par des mesures rhéologiques en température comme précisé à la **figure 42**. La courbe obtenue relie la viscosité en fonction de la température d’une suspension céramique à 30% volumique et contenant 1% d’agarose par rapport à la masse d’eau. Les mesures ont été réalisées à l’aide d’un rhéomètre Hakke Mars de la société Thermofisher, couplé à un système de régulation de la température via un module Peltier. La géométrie du mobile utilisée est de type conique plan à diamètre de cône choisi à 60 mm, avec un angle de 1°. Les valeurs de viscosité ont été obtenues systématiquement avec un cisaillement fixé à 100 s^{-1} durant toute la mesure.

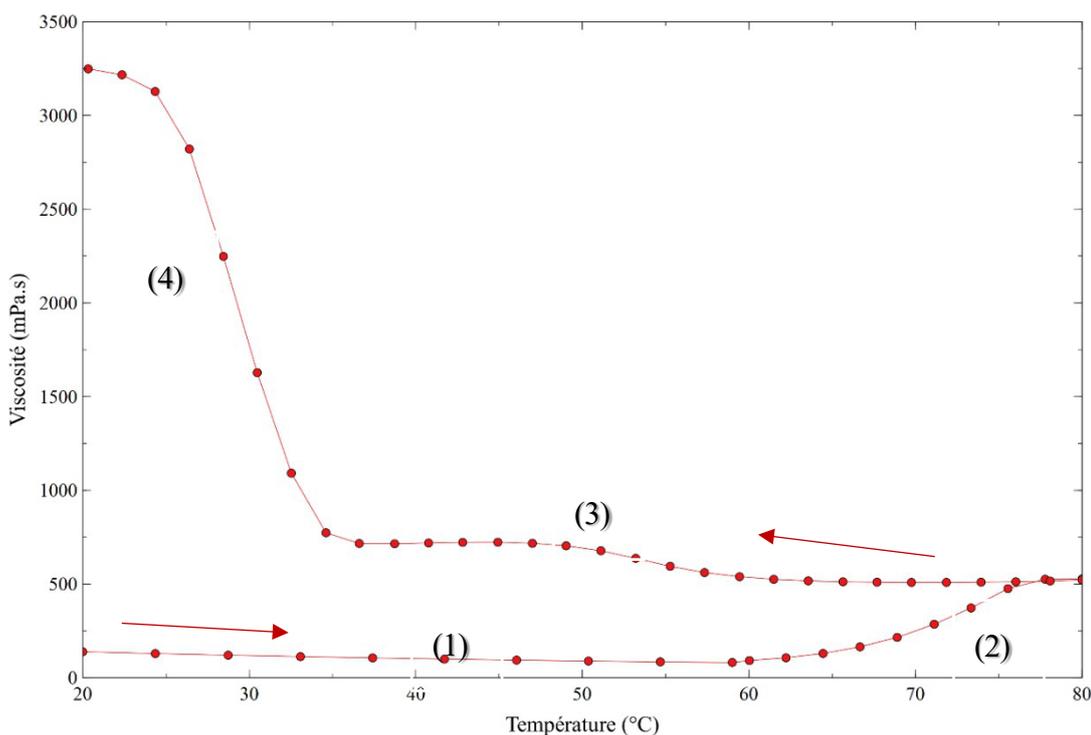


Figure 42: Viscosité en fonction de la température d'une suspension contenant de l'agarose

La courbe obtenue comprend plusieurs zones :

zone (1) : évolution légèrement décroissante de la viscosité lors de la montée en température jusqu'à 60 °C, pour une vitesse de montée en température de 26°/min.

zone (2) : augmentation de la viscosité pour une montée en température de 60°C à 80°C pour une vitesse de 3°/min.

zones (3 et 4) : comportement rhéologique lors de la descente en température de 80°C à 20°C avec une vitesse de -6°/min. La zone (4) présente un fort saut de viscosité lorsque la température s'approche de 32°C. Ce saut visible marque la gélification et correspond à l'adoption d'une conformation en doubles hélices de la molécule d'agarose.

Interprétations :

Lors du chauffage entrepris de 20°C à 60°C, la viscosité diminue, passant de 138 mPa.s à 81 mPa.s. Cette diminution est gouvernée en partie par la viscosité de l'eau qui décroît lorsque sa température augmente, plutôt que par la viscosité de l'agarose, les particules d'agarose restant insolubles (suspension blanchâtre) à cette température. Dans la seconde zone, la

viscosité augmente passant de 81 mPa.s à 525 mPa.s. Cela correspond à la dissolution manifeste de l'agarose qui commence vers 60°C. Cet enrichissement de concentration en macromolécules à haut poids moléculaire augmente considérablement la viscosité de la solution. Dans la troisième zone, la viscosité demeure quasi-constante jusqu'à 60°C. À cette température, la conformation de la molécule change et commence à former un réseau, ce qui se traduit sur la courbe par une légère augmentation de la viscosité passant de 525 mPa.s à 677 mPa.s à 50°C.

Afin de simplifier le coulage de ces suspensions, il conviendra de travailler préférentiellement entre 60°C et 90°C afin d'éviter une trop forte augmentation de la viscosité. La quatrième zone présente un fort saut de viscosité passant de 717 mPa.s à 3 250 mPa.s lorsque la température atteint 20°C. Ce saut marque la gélification optimale où l'adoption d'une conformation en doubles hélices de la molécule d'agarose s'établit. Cette forme permet la réduction des interactions entre la molécule et le solvant réduisant ainsi l'instabilité thermodynamique du système. Ce « tressage » en double hélice aboutit à la formation d'un réseau tridimensionnel emprisonnant le solvant et les particules céramiques à l'intérieur. Ce réseau dans le cadre du "gel casting" permet la conservation des propriétés de dispersion et d'homogénéité des suspensions et permet aussi la réduction des déformations pendant le séchage.

i. Teneur en solide

La viscosité de la suspension réalisée est amenée à connaître d'importantes variations durant les changements de température lors du procédé. Cependant, la température n'est pas le seul facteur influençant la rhéologie de l'ensemble. La teneur en solide ou la concentration en agarose modifient également la viscosité. Pour preuve, la **figure 43** représente la viscosité en fonction de la température mesurée lors du refroidissement de 80°C à 20°C. Avec une concentration massique en agarose vis à vis de l'eau fixée à 1 %, cinq suspensions différentes ont été étudiées en variant le pourcentage volumique de la suspension céramique utilisée : 10 %vol, 15 %vol, 20 %vol, 30 %vol et 40 %vol.

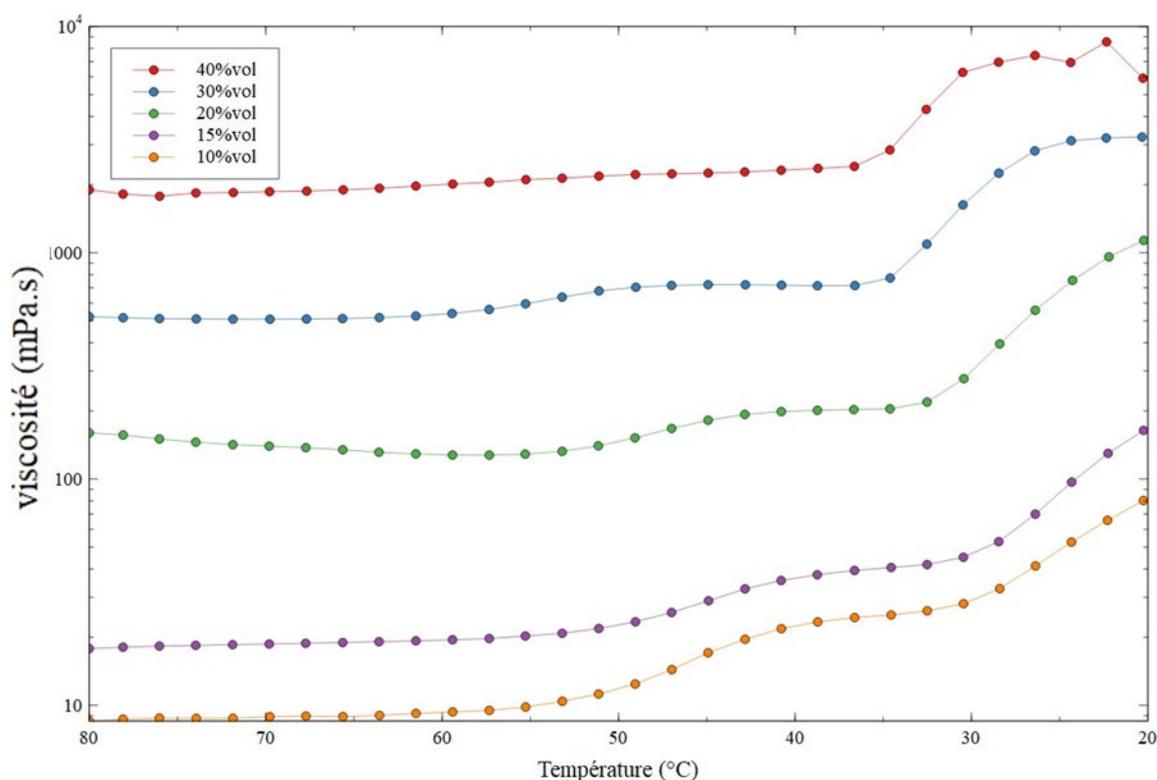


Figure 43: Évolution de la viscosité en fonction de la température de suspensions céramiques contenant 1% masse d'agarose lors du refroidissement de 80°C à 20°C.

Les cinq courbes présentent entre 30°C et 40°C une augmentation de la viscosité liée à la gélification de l'agarose. Plus la teneur en poudres est importante, plus ce phénomène est marqué. A l'échelle moléculaire, le remplissage par les poudres céramiques de ces « réservoirs à solvant » issus de la gélification de l'agarose est atteint d'autant plus rapidement que le taux de poudre est grand. Les poudres se comportant comme des charges non réactives, cela a pour effet de créer des interactions physiques significatives (polymère/particules) supplémentaires qui contribuent à l'augmentation de la viscosité. Si augmenter la teneur en poudre céramique apparaît souhaitable pour obtenir les pièces les plus denses après traitement thermique de la matrice composite (gel céramique/agarose), nous sommes confrontés à une limitation imposée par le procédé "gel casting". Atteindre la limite de confinement en poudre dans la matrice agarose, et de surcroît atteindre de très fortes viscosités, constitue un frein à la mise en œuvre du procédé "gel casting", basé sur un écoulement aisé du gel chargé dans un moule.

ii. Teneur en agarose

Par sa nature polymérique, l'augmentation de la concentration en agarose dans la suspension a un impact légitime sur la viscosité de l'ensemble. Plusieurs mesures de viscosité en température pour différentes concentrations d'agarose ont été réalisées afin de cerner les limites opératoires. Les résultats sont présentés à la **figure 44**.

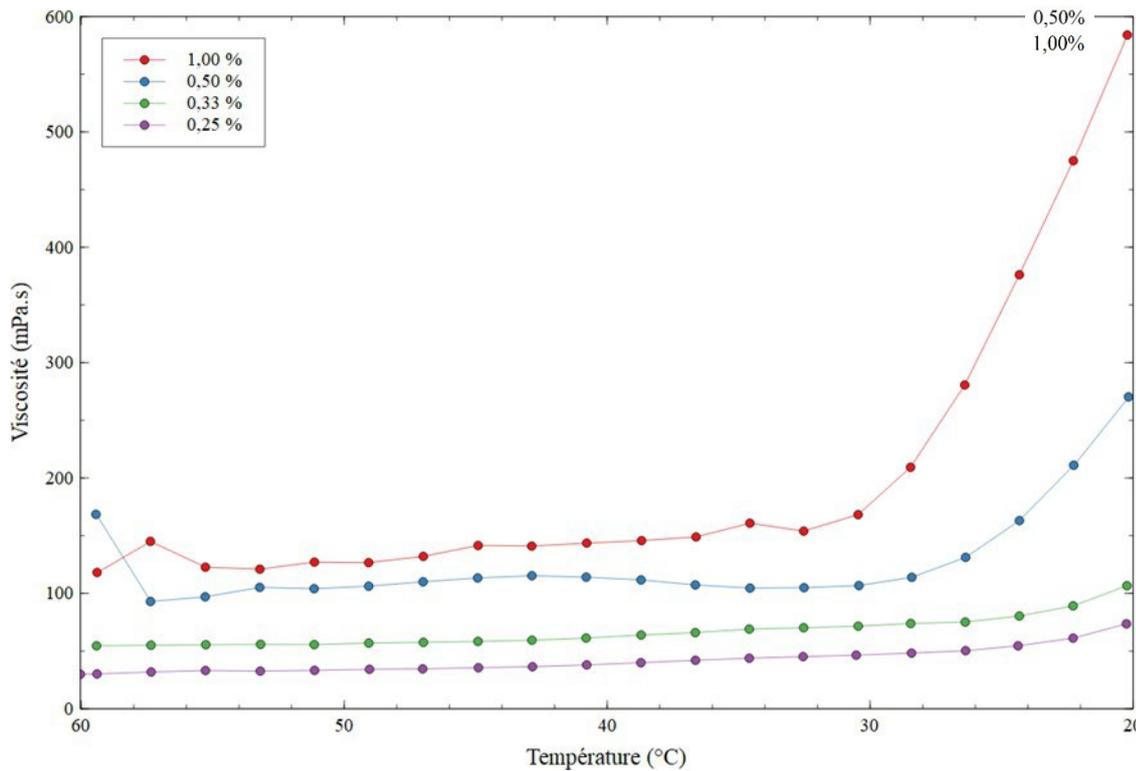


Figure 44: Courbe représentant la viscosité en fonction du taux d'agarose

Ce graphique représente la viscosité d'une suspension fixée à 30% volumique en zircone lors du refroidissement. Sur ce graphique, quatre lots de concentrations différentes en agarose sont présentés. Les valeurs données de 1%, 0,5%, 0,33% et 0,25% sont des pourcentages massiques par rapport à la masse d'eau contenue dans le mélange suspension céramique / solution. Les échantillons les plus concentrés présentent la viscosité à 60°C la plus élevée. Lorsque la température diminue, une augmentation importante de la viscosité est observée à 32°C pour l'échantillon à 1%, à 30°C pour l'échantillon à 0,5% et à 26°C pour les deux autres concentrations. Cette augmentation de viscosité correspond à la gélification de l'agarose. La réduction de la concentration en agarose a un effet réducteur de viscosité attendu, quelle que

soit la température. Elle se traduit en effet aussi bien par une diminution de la viscosité à 60°C qu'à 20°C. L'augmentation de la viscosité liée à la gélification est ainsi moins marquée lorsque la concentration en agarose diminue. Cela peut s'expliquer par la réduction du volume du réseau d'agarose formé, permettant un écoulement plus aisé.

Deux éléments informatifs émergent donc : premièrement, les fortes concentrations d'agarose entraînent une augmentation importante de la viscosité entre 80°C et 20°C compliquant le coulage de la suspension. Deuxièmement, les faibles concentrations (inférieures à 0,5% massique) ne permettent pas l'obtention d'un gel (stable par définition) en tout point du volume. Dans ce cas, le procédé se rapproche du procédé de slip casting avec peu voire pas de gélification. Ainsi, la concentration en agarose autorisant la pratique du gel casting est comprise entre 1,0% et 0,5% massique par rapport à la masse d'eau.

3. Protocole de séchage

Après coulage de la matrice chargée, les pièces sont placées dans une enceinte de séchage. Deux étapes peuvent être identifiées durant cette étape : durant la première, le retrait est important mais devient beaucoup plus faible durant la seconde. Le retrait permet le démoulage des pièces mais peut être cause de fissuration. Ainsi, il semble que la première soit l'étape du séchage la plus sensible pour la fissuration. Pour déterminer les paramètres optimums de cette dernière, des échantillons sont séchés à différentes températures tests : 5°C, 15°C, 25°C et 40°C. La température de séchage fixée à 40°C a vite été écartée car de fortes déformations apparaissent sur les pièces. Chacune des températures choisies implique un taux d'humidité différent : 26% pour 25°C, 43% pour 15°C et 86% pour 5°C. Trois formes d'échantillon cylindrique sont séchées sous ces trois conditions. Le moulage s'effectue dans les moules cylindriques des trois dimensions (hauteurs : 10 mm, 20 mm et 30 mm). Au minimum, un lot de trois échantillons a été séché systématiquement pour chacune de ces conditions. Les résultats en termes de retrait après 96 heures sont donnés dans le **tableau 3**. Ils sont obtenus par la mesure du diamètre des cylindres lors du coulage et du diamètre après démoulage lorsque le retrait n'évolue plus et calculés avec la formule :

$$\frac{DD_{xxxxx} - LLO_{xxxxx}}{LLO_{xxxxx}}$$

D_{xyz} représente la dimension après séchage d'une pièce selon un axe de mesure et LLO_{xyz} représente la dimension de la pièce avant séchage selon le même axe.

Tableau 3: Table des retraits relatifs en fonction de la taille des échantillons après 96 heures sous différentes conditions

Axes	5°C		15°C		25°C	
	Diamètre	Hauteur	Diamètre	Hauteur	Diamètre	Hauteur
10 x 10 mm	12 %	12 %	11 %	11 %	11 %	9 %
10 x 20 mm	10 %	11 %	10 %	9 %	10 %	11 %
10 x 30 mm	12 %	12 %	11 %	13 %	11 %	10 %

On peut noter que le retrait relatif est homogène quelle que soit la hauteur des échantillons et la température de séchage.

La période de temps pour que le retrait n'évolue plus est atteinte plus rapidement lorsque la température augmente, passant de 48 heures pour 25°C à 96 heures pour 5°C. Le changement de la taille des pièces est dû à l'évaporation de l'eau contenue dans les pièces gélifiées. Il est possible de suivre le départ de l'eau par une mesure de la masse des échantillons au cours du temps. Ces résultats sont donnés pour trois échantillons séchés à 25°C à la **figure 45**.

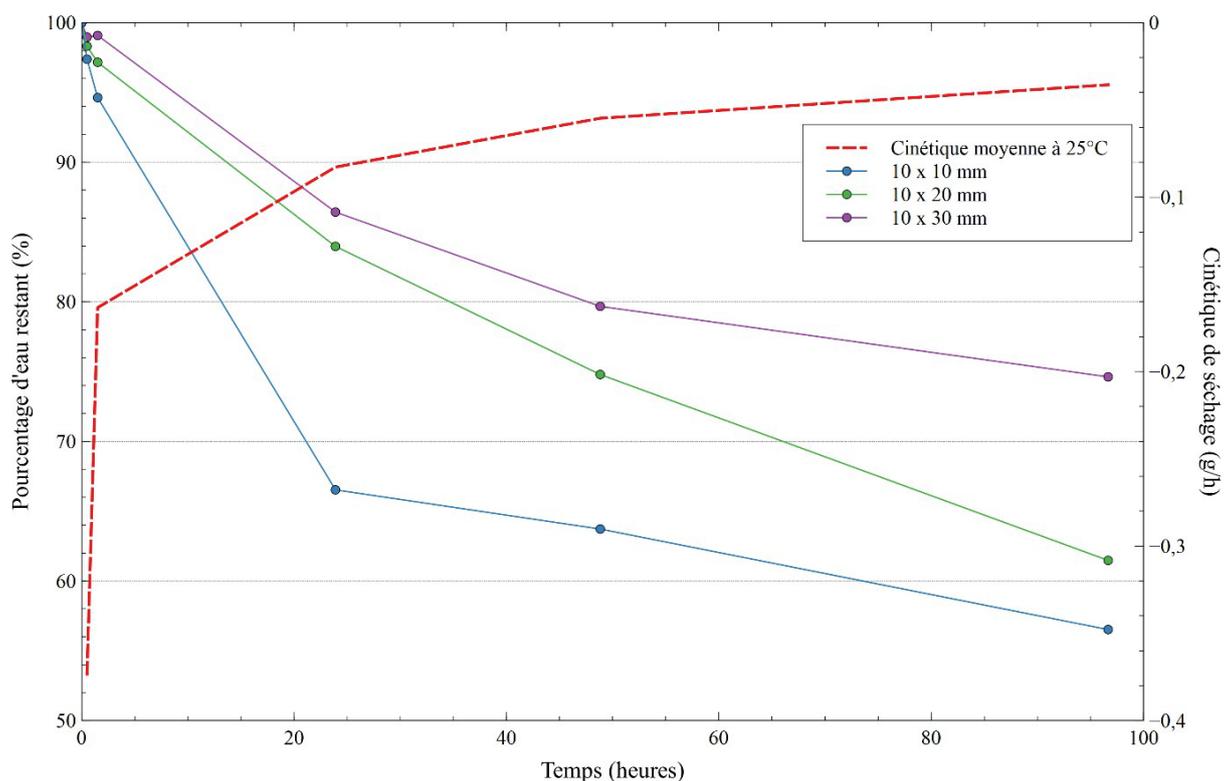


Figure 45: Masses d'eau restantes dans les pièces et cinétique de séchage à 25°C.

Ce graphique représente la quantité d'eau restante estimée au cours du temps ainsi que la cinétique d'évaporation en $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ pour 3 échantillons de hauteur différente.

Durant les premiers instants du séchage, la vitesse d'évaporation est très importante et proche de $400 \mu\text{g}$ par heure. Ensuite, le séchage progresse plus lentement, soit par exemple, $40 \mu\text{g}$ d'eau évaporés par heure au bout de 96 heures. Cela peut s'expliquer par une plus grande facilité à évaporer l'eau de surface que l'eau contenue dans le réseau poreux. Il ne faut pas négliger également les réalités pratiques sur les premiers instants qui pourraient parallèlement contribuer à l'évaporation rapide de l'eau non piégée : la température initiale de l'échantillon est en effet supérieure à 25°C (le coulage des pièces est réalisé entre 60°C et 70°C).

La quantité d'eau dans les pièces suit la même cinétique, avec en commun une quantité d'eau qui s'évapore de manière significative durant les 24 premières heures. Des différences sont cependant notables en fonction de la hauteur de l'échantillon : ainsi la perte d'eau d'un échantillon de 10 mm de haut est de 33% tandis que la perte d'eau d'un échantillon de 30 mm de haut est de 14%. Ces constats peuvent s'expliquer par les différences de rapport volume / surface des échantillons. Tirant profit de ce constat, on peut alors avancer qu'il est plus difficile

de sécher des plaques de 40 mm de long pour 20 mm de large et 10 mm d'épaisseur. Ces plaques ont tendance à se fissurer fortement lors du séchage contrairement aux cylindres.

Enfin, il apparaît intéressant de mettre en évidence l'influence de la température sur le séchage. La cinétique d'évaporation ainsi que la perte en eau sont représentées à la **figure 46**.

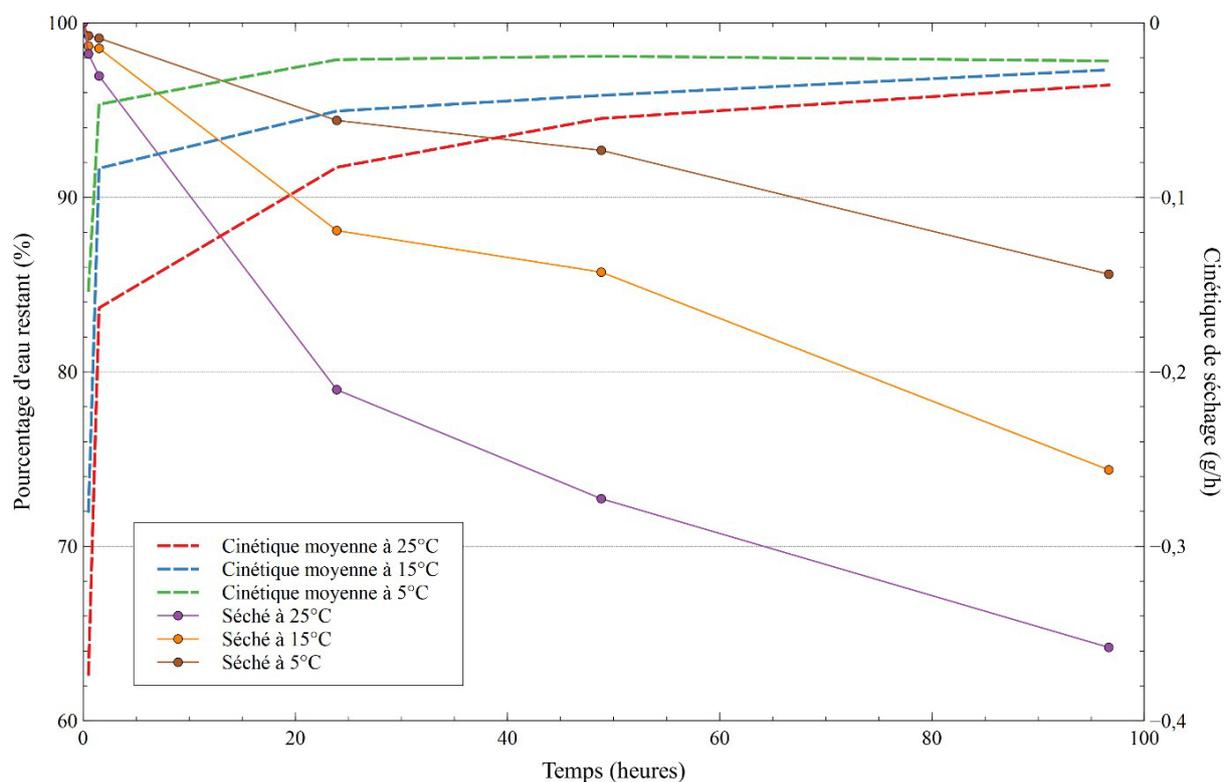


Figure 46 : Cinétique de séchage à différentes températures des échantillons obtenus par gel casting

Pour trois températures d'essais différentes, la cinétique d'évaporation décroît durant le séchage. Des différences sont cependant notables en fonction de la température. Ainsi, à 25°C durant les 24 premières heures, l'échantillon perd 400 $\mu\text{g/h}$, tandis qu'à 5°C l'échantillon perd 140 $\mu\text{g/h}$. Ces différences s'expliquent par la capacité de l'air à absorber de la vapeur d'eau qui augmente lorsque la température augmente. Cette différence s'observe aussi sur la quantité d'eau restante à la fin des 96 heures de séchage. Un échantillon séché pendant 96 heures à 5°C aura perdu 14%. A l'opposé un échantillon séché à 25°C aura perdu 36%. Ces cinétiques ne semblent pas avoir d'impact sur les pièces finales, des échantillons de mêmes dimensions et de même forme présentant un aspect et une microstructure similaire.

La littérature décrit le plus souvent le mécanisme de séchage de pièces issues du gel en deux phases dont seule la première est caractérisée par un phénomène de retrait observable. Ainsi, lorsque cette phase est terminée, il convient de retirer l'eau résiduelle par un séchage supplémentaire de façon à minimiser la quantité d'eau dans l'échantillon. Pour ce faire, ils sont placés sous 40°C pendant 24 heures. Cela permet de réduire fortement la quantité d'eau pour un échantillon séché à 25°C pendant 48 heures puis séché pendant 24 heures à 40 °C. Il reste à la fin de cette étape entre 1 % et 2 % d'eau dans les échantillons. En accord avec la littérature, nous avons décidé d'effectuer un pré-séchage de 48 heures sous 15°C pour ralentir la cinétique d'évaporation de l'eau et limiter ainsi les phénomènes de déformation. Ensuite, un séchage plus rapide à 40°C pendant 24 heures permet l'obtention de pièces aptes au frittage.

4. Traitement thermique

Après l'étape de séchage décrite précédemment, les échantillons sont principalement constitués d'un compact granulaire contenant une faible quantité d'additifs et de polymères naturels. Cette quantité négligeable en produits volatilisables a permis de se passer d'une étape de déliantage préalable au frittage. Ainsi les pièces obtenues par "gel casting" engagées directement dans des conditions de frittage classiques à l'issue du séchage du compact granulaire sont d'aussi bonne qualité que dans le cas d'une étape thermique préalable supplémentaire de déliantage (dégradation/évaporation lente des organiques résiduels). Cela permet de réduire considérablement le temps de densification des échantillons et rend ce procédé plus attrayant que ceux de stéréolithographie qui nécessitent une étape longue de déliantage. Les conditions de frittage choisies dans nos travaux correspondent à un frittage naturel simple, par application d'un palier de deux heures à 1450°C sous air. Les rampes de montée et descente en température sont de 5°C / min. Le cycle thermique est donné à la **figure 47**.

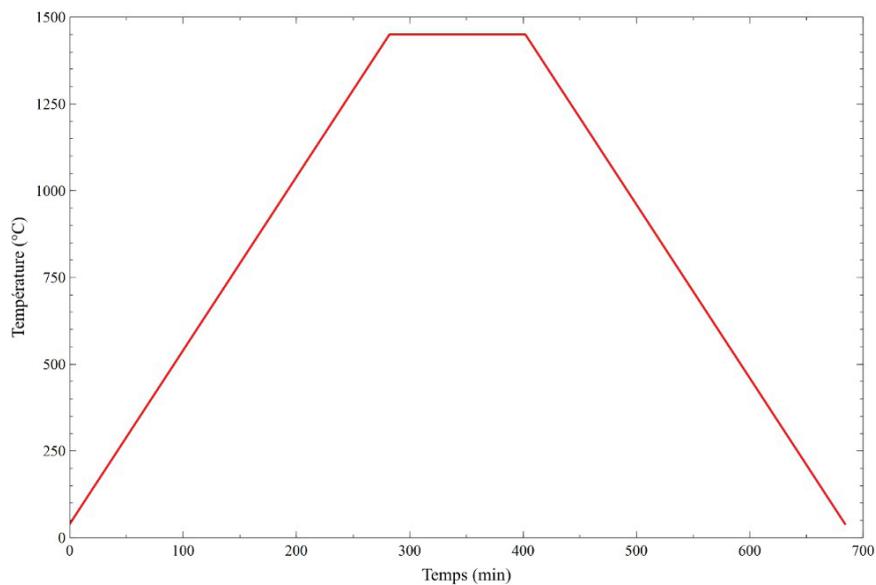


Figure 47 : Courbe de température lors du traitement thermique

5. Densité des pièces frittées

La densité des pièces cylindriques de 10 mm et 20 mm de hauteur frittées est mesurées par la méthode de la poussée d'Archimède dans de l'eau distillée à 20°C. Les résultats de ces mesures sont représentés à la **figure 48**.

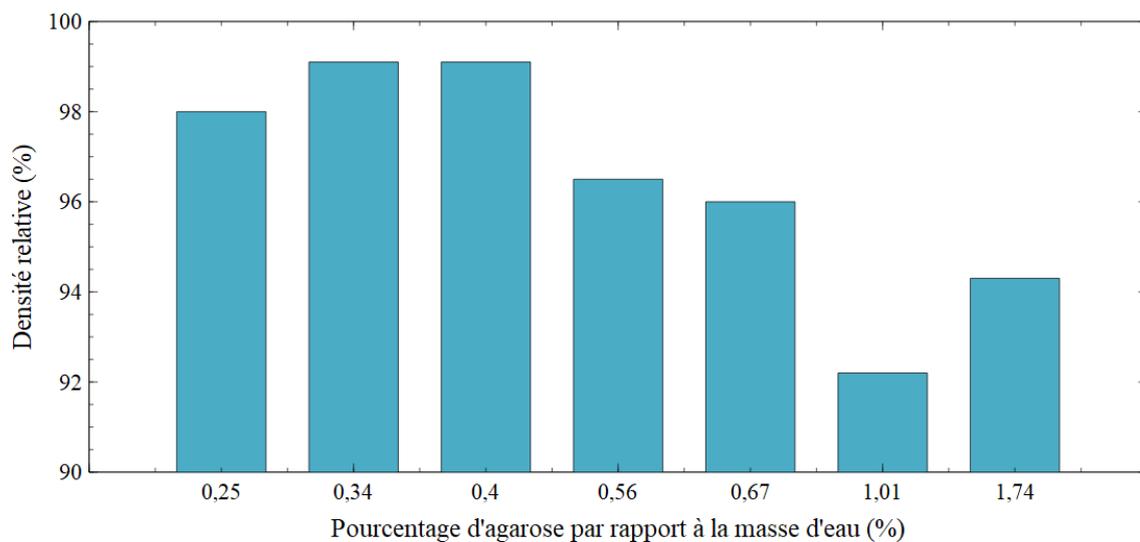


Figure 48 : Densités relatives de différents échantillons à concentration d'agarose variable ; écart type inférieur à 1% sur un minimum de 4 échantillons

Ce graphique présente l'évolution de la densité relative obtenue après frittage de pièces mises en forme par "gel casting" selon le pourcentage d'agarose engagé initialement. La densité théorique de référence est de $6,05 \text{ g.cm}^{-3}$, valeur déterminée par pycnométrie. Pour une quantité de solide fixée à 30% volumique, la quantité d'agarose est comprise entre 0,25% et 1,74% par rapport à la masse d'eau contenue dans les suspensions. Trois populations peuvent être distinguées : la première, issue des faibles taux d'agarose, a une densité relative plus élevée (> 98%) tandis que la deuxième, issue de concentrations en agarose supérieures à 1%, conduit à une densité relative inférieure à 95%. Enfin une troisième population intermédiaire peut être identifiée (pour des taux d'agarose entre 0,56% et 0,67%), qui conduit à une densité intermédiaire à celles obtenues pour les deux concentrations extrêmes.

Deux hypothèses sont mises en avant pour expliquer ces différences de densité :

Hyp 1 : porosité générée par la viscosité élevée de l'agarose : celle-ci augmente lorsque la concentration en agarose augmente. La viscosité élevée rend difficile l'évacuation des bulles d'air formées dans le mélange, ainsi que l'opération de coulée, diminuant ainsi la densité du matériau.

Hyp 2 : porosité générée par une solubilité partielle de l'agarose : il est possible que l'agarose ne soit pas complètement solubilisée au bout d'une heure en température. Les particules d'agarose agiraient ainsi durant le frittage comme un agent porogène réduisant ainsi la densité du matériau final.

6. Dissolution des particules d'agarose

Pour trancher entre ces deux hypothèses, plusieurs échantillons ont été préparés avec 1% d'agent gélifiant et 30% volumique de matière céramique. Le temps de dissolution de l'agarose est compris entre 30 minutes et 8 heures. Après la dissolution, les échantillons sont placés sous vide pendant 10 minutes puis coulés dans des moules. Ces échantillons ont été ensuite séchés, frittés et polis à $3 \mu\text{m}$ pour permettre leurs observations. Les photographies prises au microscope électronique à balayage sont présentées sur les **figures 49, 50, 51 et 52**.

Les trois premières images montrent une surface riche en pores. La présence et la taille de ces pores semblent se réduire lorsque le temps de préparation de la solution d'agarose augmente. La forme de ces pores est hétérogène et peut rappeler celle des grains d'agarose données précédemment à la **figure 34**

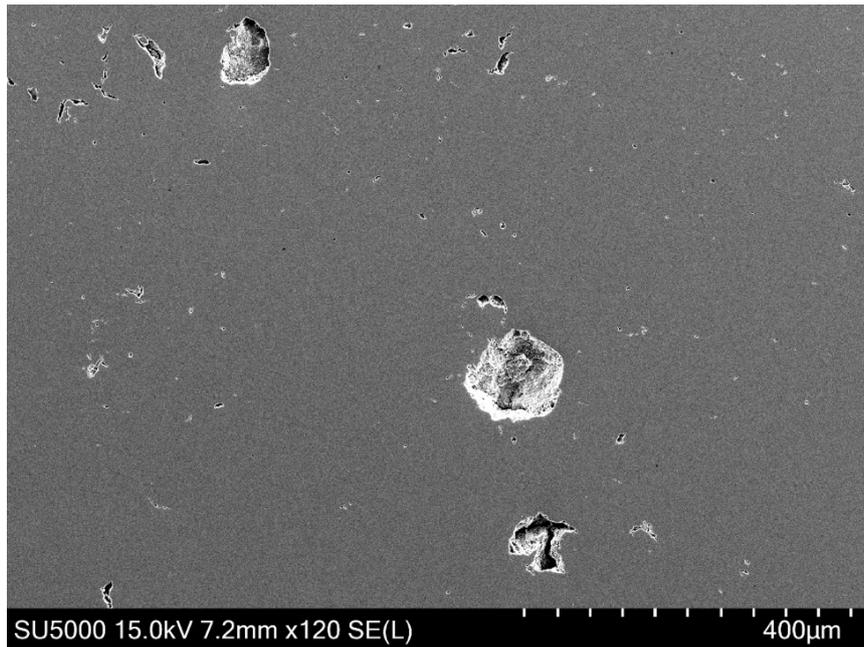


Figure 49 : photo MEB de la surface d'un échantillon poli mis en forme par "gel casting" avec un temps de dissolution de l'agarose de **0,5 heure** ; densité relative : **87%**.

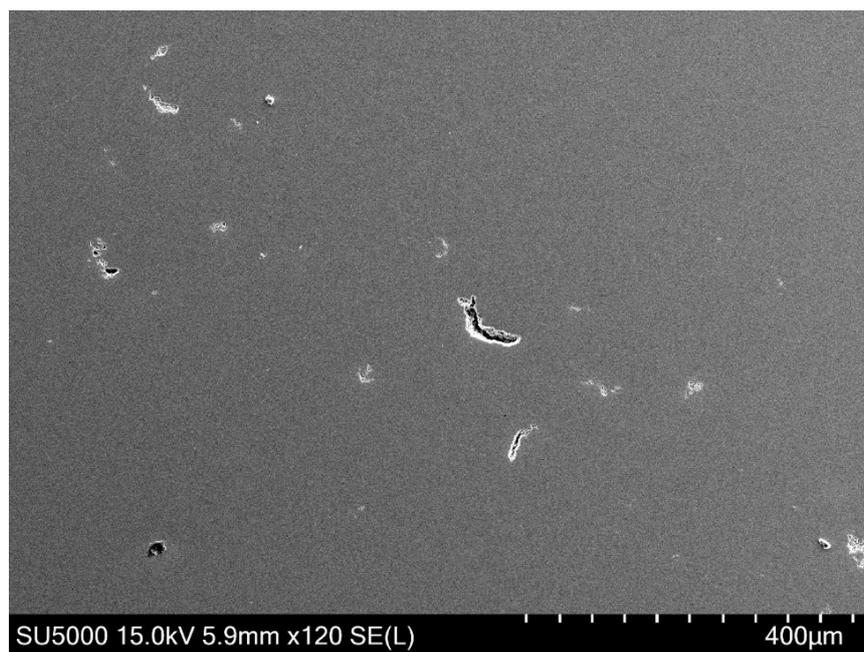


Figure 50 : photo MEB de la surface d'un échantillon poli mis en forme par "gel casting" avec un temps de dissolution de l'agarose de **1 heure** ; densité relative : **92%**.

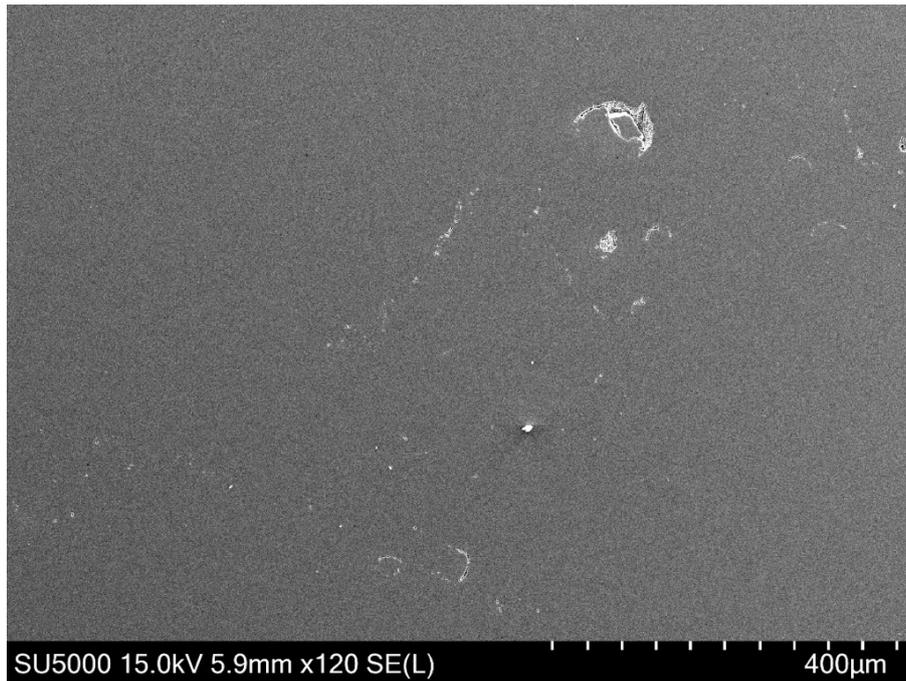


Figure 51 : photo MEB de la surface d'un échantillon poli mis en forme par "gel casting" avec un temps de dissolution de l'agarose de 4 heures ; densité relative : 97%.

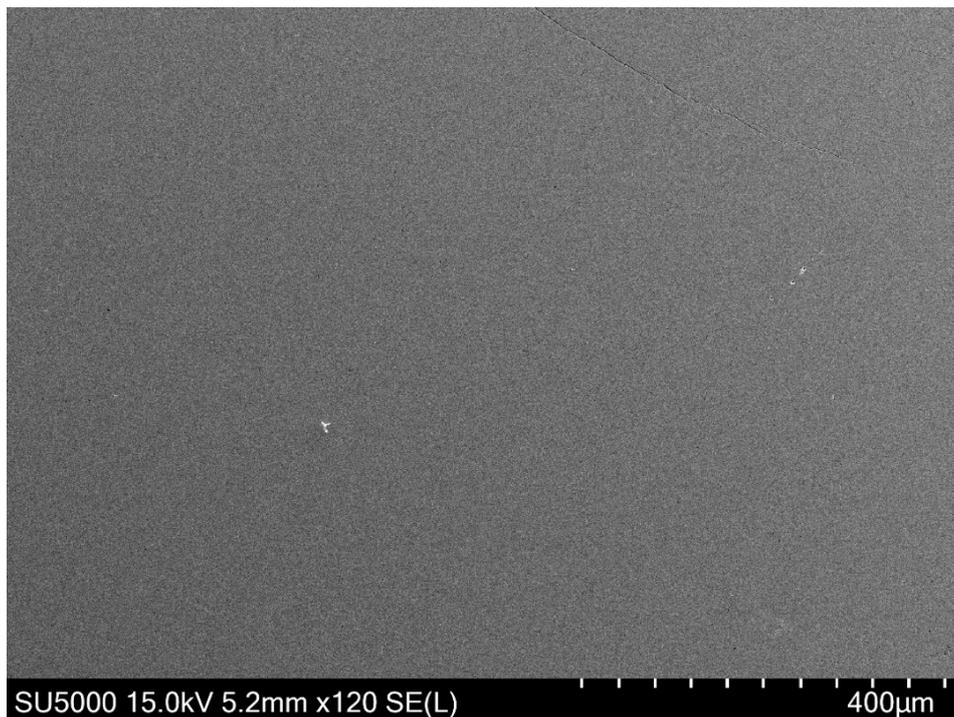


Figure 52 : photo MEB de la surface d'un échantillon poli mis en forme par "gel casting" avec un temps de dissolution de l'agarose de 8 heures ; densité relative : 98%.

Au regard des différentes microstructures, l'hypothèse la moins probable est celle qui est basée sur l'augmentation de la viscosité du mélange qui conduirait à un emprisonnement et

à un relargage plus difficile des bulles d'airs formées durant la préparation des suspensions. En effet, la forme hétérogène des pores observés d'une part et leur disparition constatée lorsque le temps de dissolution augmente rend plus vraisemblable la seconde hypothèse à savoir la présence de particules d'agarose non dissoutes dans la pièce crue avant le frittage. Ces particules jouent ici le rôle d'agent porogène lors du traitement thermique. Cette dernière hypothèse est renforcée par l'observation des densités relative après frittage. En effet, ces dernières semblent augmenter lorsque le temps de dissolution augmente. Allant ainsi dans le sens d'une dissolution partielle de l'agarose.

Propriétés mécaniques ?

La quantité d'agarose ajoutée initialement semble avoir un impact sur les propriétés mécaniques du matériau final. Pour mettre en évidence le lien entre formulation en solution et propriétés mécaniques après moulage, plusieurs échantillons ont été préparés sous forme de barrettes d'au moins 15 mm de long, 3 mm de largeur et 4 mm d'épaisseur qui ont été usinées et testées par essais de flexion 3 points. Deux formulations ont été testées : la première contient 30% volumique de zircone et 1% d'agarose par rapport à la masse d'eau ; la seconde contient 30% volumique de zircone et 0,1% d'agarose par rapport à la masse d'eau. La faible concentration d'agarose de cette dernière ne permet pas d'observer un phénomène de gélification. Dans ce dernier cas, le procédé se rapproche plus du "slip casting" que du "gel casting". Pour chaque formulation, des éprouvettes ont été découpées et usinées dans deux pièces différentes de 20 mm x 20 mm x 40 mm.

Les dimensions ainsi que les résultats de contrainte en rupture de chaque échantillon sont données dans le tableau en annexe 3.

Pour la formulation contenant 1% d'agarose, la première série d'éprouvettes présente des valeurs de contrainte à la rupture plutôt homogènes avec une valeur maximale de 643 MPa et une valeur minimale de 403 MPa. La seconde série présente des valeurs hétérogènes avec une valeur maximale de 588 MPa et une valeur minimale de 227 MPa. Ces valeurs semblent supérieures à celles obtenues pour la première série même si l'écart type entre les valeurs obtenues pour cette série est important. Un tel résultat tendrait à indiquer que l'augmentation de la concentration en agarose a un effet délétère sur les propriétés mécaniques.

Pour la formulation contenant 0,1% d'agarose, il a été difficile d'usiner des pièces car elles présentent de nombreuses fissures comme illustré dans la **figure 53**.

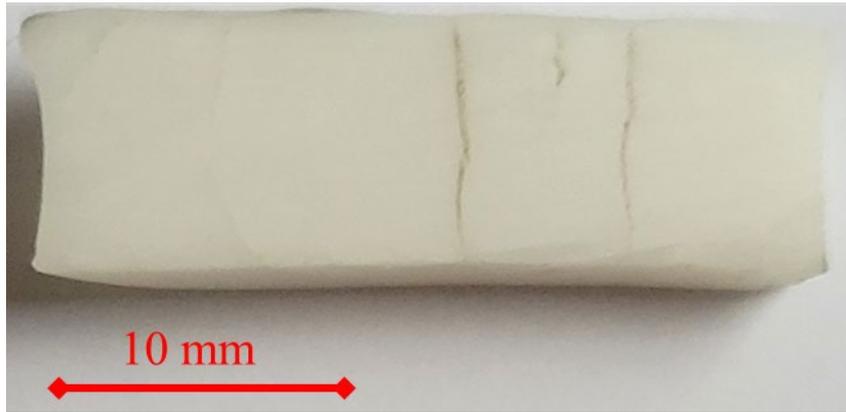


Figure 53 : Photo d'une pièce fissurée prise pendant l'usinage d'éprouvettes

Ces fissures expliquent la valeur de contrainte à la rupture très faible (82 MPa) ainsi que l'impossibilité à déterminer en pratique ces valeurs pour les autres éprouvettes issues de cet échantillon. La seconde série a permis d'obtenir des résultats bien que ces valeurs soient très dispersées, avec une valeur maximale de 958 MPa et une valeur minimale de 557 MPa. De plus, elles présentent des profils de rupture non réguliers illustrés en **figure 54**, pouvant indiquer également la présence de fissures dans le matériau.

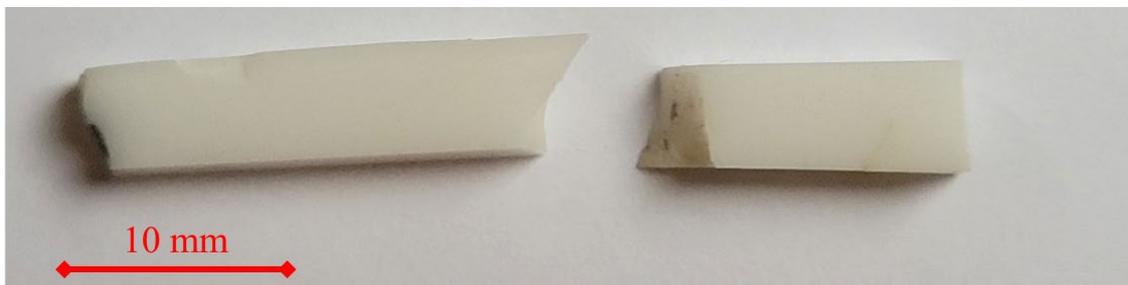


Figure 54 : Photos d'une éprouvette après un essai de flexion 3 points

Tous les résultats sont représentés à la **figure 55**. Ce graphique comporte les valeurs de contraintes en rupture de chaque échantillon ainsi que la moyenne des séries contenant 1% et 0,1% d'agarose.

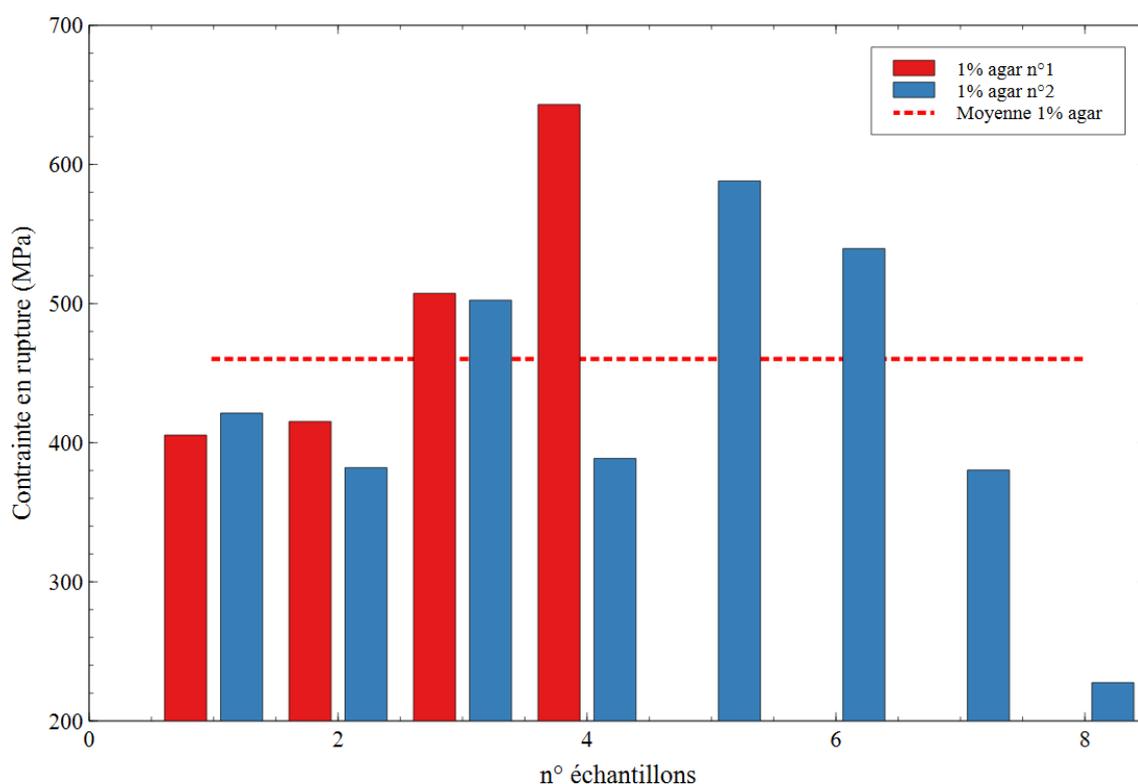


Figure 55 : Contrainte en rupture obtenue par flexion 3 points pour 1% d'agarose

Ce graphique illustre bien l'hétérogénéité des résultats pour un même échantillon et au sein d'une même formulation.

Certains auteurs tels Adolfo [143] notent aussi une diminution de la résistance à la rupture de la zircone stabilisée avec 3%mol d'yttrium mise en forme par "gel casting" avec de l'agarose. Les valeurs observées dans leur cas sont comprises entre 300 et 800 MPa. Les échantillons avec des contraintes à la rupture entre 300 et 400 MPa présentent des tailles de pores autour de 100 μm . Ces pores sont probablement en lien avec la formation de bulles au cours du mélangeage qui n'ont pas été éliminées pendant l'étape de mise sous vide. L'impact de la porosité induite par l'emprisonnement gazeux est important. Ainsi, certains de nos échantillons contenant 1,2% d'agarose et 30% volumique de zircone et qui n'ont pas été mis sous vide présentent au moins un pore d'une taille supérieure à 100 μm comme illustré à la **figure 56**. Cela a fortement réduit la résistance à la rupture avec des valeurs comprises entre 100 et 400 MPa.

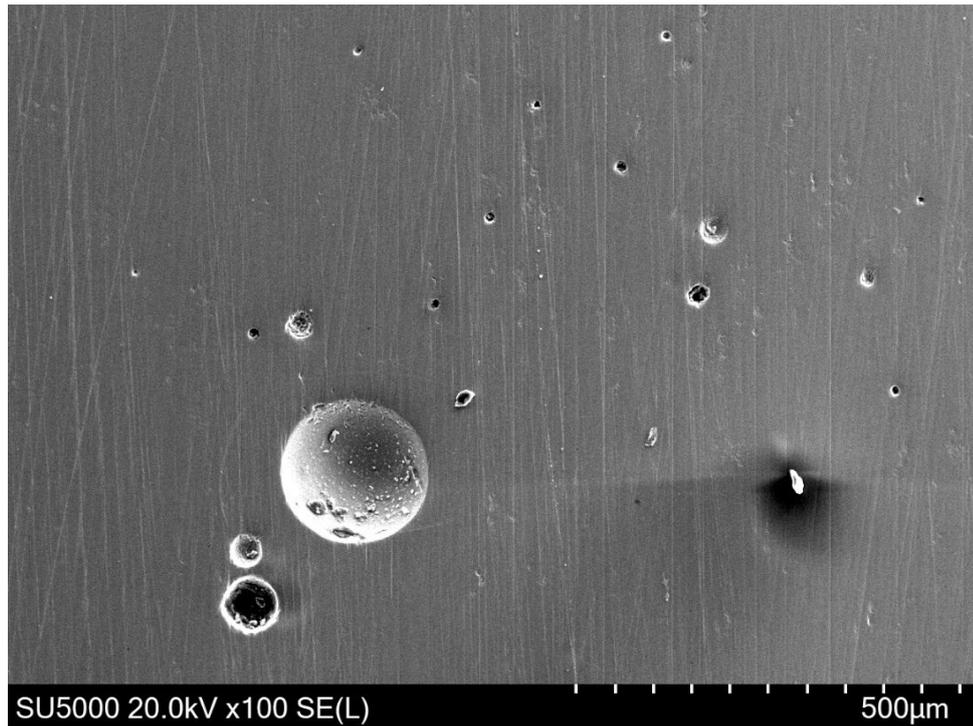


Figure 56 : Image prise au microscope électronique de la surface d'un échantillon découpé et poli.

Enfin, pour les échantillons présentant des contraintes à la rupture entre 500 et 800 MPa, Adolfoonso décrit que les défauts les plus critiques sont liés à des agglomérats.

Bien que prometteuses, toutes ces valeurs de contrainte à la rupture restent malheureusement inférieures aux valeurs attendues pour une application en couronnes dentaires, selon la norme ISO 15356. Ainsi, l'utilisation du "gel casting" via l'agarose semble inadaptée dans le cas particulier de l'industrie dentaire. Cette technique de mise en forme génère également de la fissuration à lever comme nous allons le voir par la suite.

G. Mise en forme

La mise en forme passe par l'utilisation de moules non poreux dont la fabrication et la forme ont été décrites précédemment dans la partie D de ce chapitre. Les premières versions de ces moules faites en résine dure ne permettaient pas le démoulage des pièces avant séchage. Cela signifie que le retrait s'effectue dans les moules.

Or, la configuration des moules choisie consiste en un assemblage de deux moules, l'un pour la partie externe reproduisant la forme naturelle d'une dent et l'autre pour la partie interne permettant d'obtenir une pièce creuse dans l'idée de créer un point de fixation pour la couronne

sur l'implant. Cette configuration impose donc un retrait contraint par le moule interne, causant dans la plupart des cas une fissuration importante le long de la partie interne comme illustrée à la **figure 57**.



Figure 57 : Pièce frittée mise en forme par "gel casting" fissurée après séchage

Pour limiter la fissuration, plusieurs approches sont possibles : la première consiste à utiliser des résines donnant des moules souples pour produire les parties internes. L'objectif de ce type de moules est d'absorber une partie des contraintes générées par le retrait grâce à la déformation du moule. Ils ont permis une réduction de la fissuration sans complètement permettre sa disparition complète. Des fissures se retrouvent notamment dans le crénelage de la prothèse, à l'endroit où le moule de la partie externe vient contraindre le retrait comme illustré à la **figure 58**. Le rôle de support de cette dernière partie rend difficile l'utilisation de résine souple pour la confection de celle-ci.



Figure 58 : Face supérieure fissurée d' une « couronne dentaire »

Enfin, la seconde technique utilisée pour limiter la fissuration consiste à utiliser, voire à fabriquer, des moules solubles. L'idée est de stopper le séchage et donc le retrait en plongeant les moules juste après gélification dans l'eau. Cela a aussi pour effet d'extraire les pièces crues des moules. Cela doit permettre par la suite de sécher les pièces librement. Plusieurs essais ont été réalisés : après coulage, les échantillons sont laissés 30 minutes à l'air libre à 15°C pour laisser la gélification se faire. Ils sont ensuite immergés pendant 24 heures dans l'eau. Une photo d'un échantillon récupéré à la fin de l'immersion est donnée à la **figure 59**.

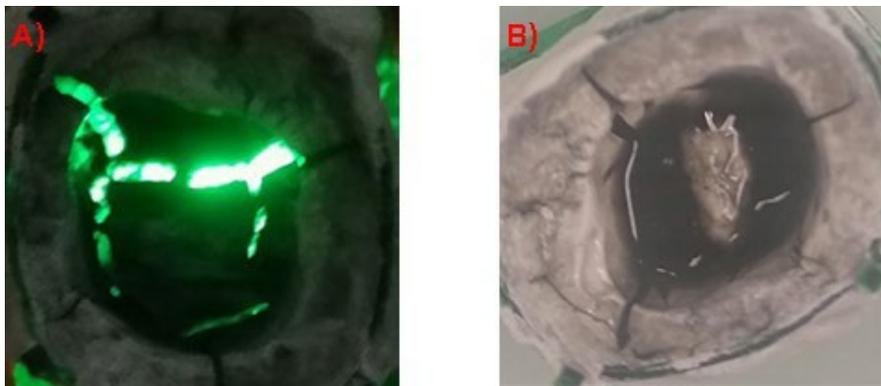


Figure 59: Photos d'un échantillon après dégradation du moule au bout de 24 heures

a) sous rétro-éclairage, b) sans éclairage

Cette illustration montre une pièce avec des fissures traversant toute l'épaisseur de la pièce. Le contrôle de la masse avant et après l'immersion ne montre pas de variation significative. L'origine de la fissuration reste cependant incertaine. Plusieurs hypothèses peuvent être mises en avant telles que la génération de contraintes par le réseau polymérique contenue dans les pièces ou encore l'influence de la forme des moules qui causerait cette fissuration.

En conclusion, la combinaison du "gel casting" d'agarose avec un procédé additif pour la confection de moules a permis la mise en forme de pièces céramiques de forme complexe. Ce procédé permet une réplique des formes complexes. Cependant, la qualité générale de ces pièces reste faible notamment en termes de propriétés mécaniques. Elle résulte d'une fissuration importante durant le séchage causée par le retrait. Ainsi pour améliorer la qualité des pièces, il serait très intéressant de pouvoir augmenter la teneur en solide des suspensions, réduisant ainsi le retrait et simplifiant les étapes suivantes. Cependant, dans la configuration actuelle, la viscosité de l'agarose pose un problème important. En effet, les suspensions avec une teneur en solide supérieure à 35% volumique présentent une viscosité plus élevée compliquant fortement le coulage et la bonne répartition dans le moule. Dans ce contexte, il nous est apparu intéressant d'essayer de modifier la molécule d'agarose pour la rendre plus soluble et réduire ainsi sa viscosité pour permettre d'augmenter la teneur en poudre céramiques des suspensions.

Chapitre III : Modification chimique de l'agarose

A. Propriétés structurales et masses molaires moyennes de l'agarose

Ce polymère naturel non ramifié et non réticulé peut être considéré comme un thermoplastique semi-cristallin capable de prendre une configuration de gel par simple dissolution dans l'eau ou autre solvant polaire. Une petite quantité d'agarose (moins de 4% en masse) ajoutée dans l'eau offre des propriétés remarquables de gélification. Ce comportement des macromolécules d'agarose est lié principalement aux groupements hydroxyles (**figure 60**) qui lui confèrent, certes, une bonne solubilité dans l'eau mais également une très forte probabilité de former des liaisons structurantes de type hydrogène inter et intramoléculaires. L'unité de répétition (monomère) de chaque chaîne individuelle est définie de façon rigoureuse d'un point de vue stéréochimique, à l'origine du caractère semi-cristallin de l'agarose. La nomenclature internationale permet la codification spatiale exacte de la structure en précisant les configurations absolues de ses carbones asymétriques :

(2S,3R,4S,5R,6R)-2-[[[(1S,3S,4S,5S,8R)-3-[(2S,3R,4R,5S,6R)-2-[[[(1S,3R,4S,5S,8R)-3,4-dihydroxy-2,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-8-yl]oxy]-3,5-dihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-4-yl]oxy-4-hydroxy-2,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-8-yl]oxy]-6-(hydroxymethyl)oxane-3,4,5-triol.

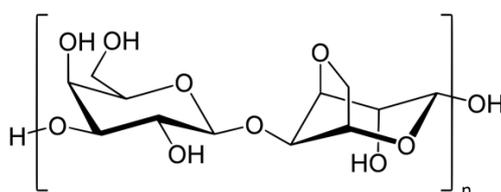


Figure 60 : Formule développée d'une molécule d'agarose

A l'état dissous, son aptitude à la gélification est principalement liée à la formation d'édifices macromoléculaires conduisant à un arrangement spatial le plus favorable et stable possible des squelettes oxycarbonés. Les édifices tridimensionnels résultant principalement de la création d'une multitude de liaisons *hydrogènes* intra et intermoléculaires via les fonctions alcools libres, apportent une hiérarchisation spatiale à une température appropriée. Ces édifices sont par ailleurs spatialement hiérarchisés car conditionnés par les nuances configurationnelles et conformationnelles de ces macromolécules individuelles porteuses de carbones asymétriques. Comme tout thermoplastique, la taille moyenne des chaînes polymères individuelles qui

constituent un échantillon d'agarose conditionne ses propriétés de solubilité, la morphologie du réseau établi en solution ainsi que les comportements thermique (valeur de T_g) et rhéologique (viscosité, type d'écoulement). Le choix et la connaissance de la masse molaire moyenne (et donc indirectement du degré de polymérisation) sont déterminants pour contrôler les propriétés physico-chimiques voire comprendre les constats expérimentaux mis en jeu par cette matière polymérique.

Nous avons entrepris la détermination de la masse molaire moyenne de l'agarose commerciale utilisée par la méthode de chromatographie d'exclusion stérique dite *SEC* en choisissant le polyvinylalcool (PVA) en tant qu'étalon de référence (polyols aliphatiques) pour corréler masse molaire et temps de rétention associés. Les conditions d'analyses SEC ainsi que la méthode de calcul sont données en annexe 1. Cette méthode permet l'obtention de deux valeurs de masse molaire : en nombre (M_n) et poids calculées (M_{ww})

$$M_n = 111111111 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{ww} = 111111111 \text{ g.mol}^{-1}$$

Les masses molaires moyennes en nombre et en poids calculées après corrections des M_i sont quasi identiques, ce qui confirme que les chaînes qui constituent l'agarose étudiée présentent très peu de disparités en terme de taille. Sur la base de ces informations, il est possible d'accéder à des informations structurales plus fines, notamment le degré de polymérisation moyen en nombre (M_n) de l'homopolymère agarose, symbolisé par la valeur de n (nombre d'unités de répétition par chaîne individuelle).

Au sens général, la masse molaire des chaînes d'agarose s'exprime en fonction de n :

$$M_{\text{agarose}} = n \cdot (12 \cdot M_C + 9 \cdot M_O + 4 \cdot M_H) + 1 \cdot M_O + 2 \cdot M_H \text{ avec } M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}; M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}; M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Soit } M_{\text{agarose}} = 292n + 18$$

$$\text{Ainsi } M_n = n = (M_{\text{agarose}} - 18) / 292$$

$$\text{Application numérique : } M_{\text{agarose}} = 15193 \text{ g.mol}^{-1} \text{ (} M_n \text{ estimée par SEC-HPLC)}$$

$$\text{soit } n = (15193 - 18) / 292$$

Le degré de polymérisation moyen en nombre de l'agarose est donc :

$$n = 52$$

Remarque : le nombre de moles initial en agarose n^0_{agarose} que nous utiliserons expérimentalement est désormais calculable pour une masse donnée d'agarose m^0_{agarose} :

$$n^0_{\text{agarose}} = m^0_{\text{agarose}} / M_{\text{agarose}} = m^0_{\text{agarose}} / (292n + 18)$$

Dans nos essais, $m^0_{\text{agarose}} = 1\text{g}$ soit $n^0_{\text{agarose}} = 0,0658 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ (pour $n=52$)

Bilan : L'agarose utilisée au cours des travaux de thèse est donc constituée de chaînes polysaccharides de masse molaire moyenne d'environ $15\ 200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Chaque chaîne individuelle possède en moyenne 52 unités de répétition.

B. Stratégie choisie pour moduler les propriétés structurales de l'agarose

D'un point de vue organisation structurale atteinte en milieu aqueux après retour à température ambiante, il convient de s'interroger sur l'impact du nombre de substituants latéraux du polymère, de leur nature chimique voire de leur volume stérique qu'il conviendra de mettre évidence expérimentalement. Cela définit en partie l'aptitude de l'agarose à adopter un arrangement moléculaire plutôt qu'un autre. En partant de cette hypothèse, l'organisation structurale de l'agarose se résume à un nombre de fonctions hydroxyles accessibles à l'origine de liaisons structurantes. Il nous est donc apparu intéressant de modifier au préalable les molécules d'agarose pour étudier les éventuels changements dans son comportement lors de la gélification (solubilité, viscosité du gel, amélioration du rôle de dispersant...).

Les travaux entrepris dans cette thèse visent en partie à y parvenir afin de mettre en évidence expérimentalement cette hypothèse et en tirer profit. Le paragraphe suivant précisera et justifiera les choix expérimentaux qui ont été faits pour modifier l'agarose sans perdre les avantages principaux de ce polymère naturel vis-à-vis de voies polymériques purement synthétiques. En partant de l'hypothèse d'un impact fort du nombre de fonctions alcool libres sur la morphologie atteinte de l'agarose gélifiée, nous avons entrepris de modifier partiellement ce nombre via un protocole d'estérification. Le principe de la méthode (**figure 61**) visée en solution organique sous chauffage conventionnel, doit être adapté au cas de l'agarose (choix de catalyseur, de solvant, de stœchiométrie relative, voire de temps de réaction, etc.).

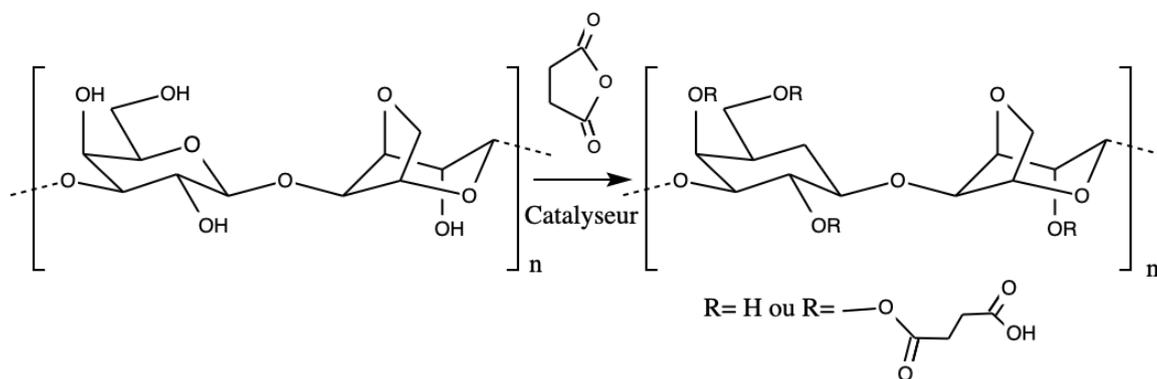


Figure 61 : Choix d'une méthode d'estérification catalysée par l'anhydride succinique afin d'intégrer quelques fonctions succinates au sein des motifs de répétition de l'agarose.

L'objectif est de remplacer une partie des hydroxyles libres de l'agarose par des groupements succinates.

Pourquoi substituer les groupements OH par des groupements succinate ? Les groupements succinates peuvent contribuer à modifier les propriétés du gel car ils sont :

- porteurs d'une fonction carboxylique libre (CO_2H), facile à salifier en carboxylate (CO_2^-) à pH légèrement basique. Les carboxylates favorisent la chélation d'espèces cationiques et peuvent ainsi potentiellement apporter une autre voie de gélification (réticulation ionique) conjointement à la gélification naturelle de l'agarose (par liaisons hydrogène).

- à fort encombrement stérique, ce qui modifie sensiblement l'arrangement spatial permis du réseau macromoléculaire lors de la stabilisation du gel formé.

La méthode expérimentale à mettre en place doit résoudre un problème général propre à la réaction d'estérification d'un alcool par un acide carboxylique : cinétique lente et réversibilité de la réaction en présence d'eau. Pour optimiser les taux de conversion des fonctions hydroxyles en esters, il faut opérer assurément en milieu non aqueux afin de limiter l'hydrolyse de l'ester formé. Le N,N-Diméthylformamide (DMF) s'est avéré être un solvant approprié [144]. L'agent estérifiant est à choisir sous sa forme d'anhydride car cela permet de ne pas libérer d'eau au cours de l'estérification des alcools, comparativement à l'utilisation d'un homologue à CO_2H libre. Pour accélérer la réaction, nous avons choisi de mener l'estérification avec un catalyseur azoté, la N,N-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP). L'utilisation de la DMAP permet d'améliorer considérablement la cinétique de réaction. Le caractère nucléophile de la partie pyridine est accentué par l'effet mésomère donneur du groupe « diméthyl amino ».

L'ajout d'une base auxiliaire dans le milieu réactionnel telle que la pyridine est nécessaire à la régénération de la DMAP. Dans ces conditions, la DMAP est utilisable en quantité catalytique.

Le mécanisme général (**figure 62**) qui met en évidence le rôle nucléophile du DMAP se décline en trois étapes principales :

Etape 1 : Transformation de l'anhydride succinique en acétylpyridinium

L'attaque nucléophile du DMAP sur l'un des carbonyles de l'anhydride cyclique permet la formation d'une molécule ouverte possédant une paire d'ions labiles dont les charges ioniques (négative et positive) sont portées par les fonctions carboxylate et acétylpyridinium. Le passage à une forme acétylpyridinium permet d'exalter le caractère électrophile du carbonyle, facilitant considérablement la condensation d'une fonction alcool de l'agarose.

Etape 2 : Attaque de l'acétylpyridinium par l'alcool (R-OH) pour former l'ester

Dans cette étape, l'anion carboxylate ($-\text{CO}_2^-$) attire le proton de l'alcool tandis qu'il forme une liaison covalente avec l'acétylpyridinium. La liaison C-N (reliant C=O et DMAP) est ainsi coupée pour régénérer le catalyseur et former l'ester. La formation rapide de la liaison ester et la coupure de celle entre la DMAP et l'acétyle sont synchrones et concertées sans l'apparition d'un intermédiaire tétraédrique. A l'issue, le groupe CO_2H (acide) formé protone ensuite l'azote (base) de la DMAP selon une réaction acido-basique.

Etape 3 : Régénération du catalyseur DMAP

Quand le doublet de l'azote du DMAP est protoné, il n'est plus capable de jouer son rôle nucléophile avec une autre molécule d'anhydride succinique à consommer. La présence d'une base auxiliaire (pyridine) a pour rôle de déprotoner la DMAP, régénérant le catalyseur.

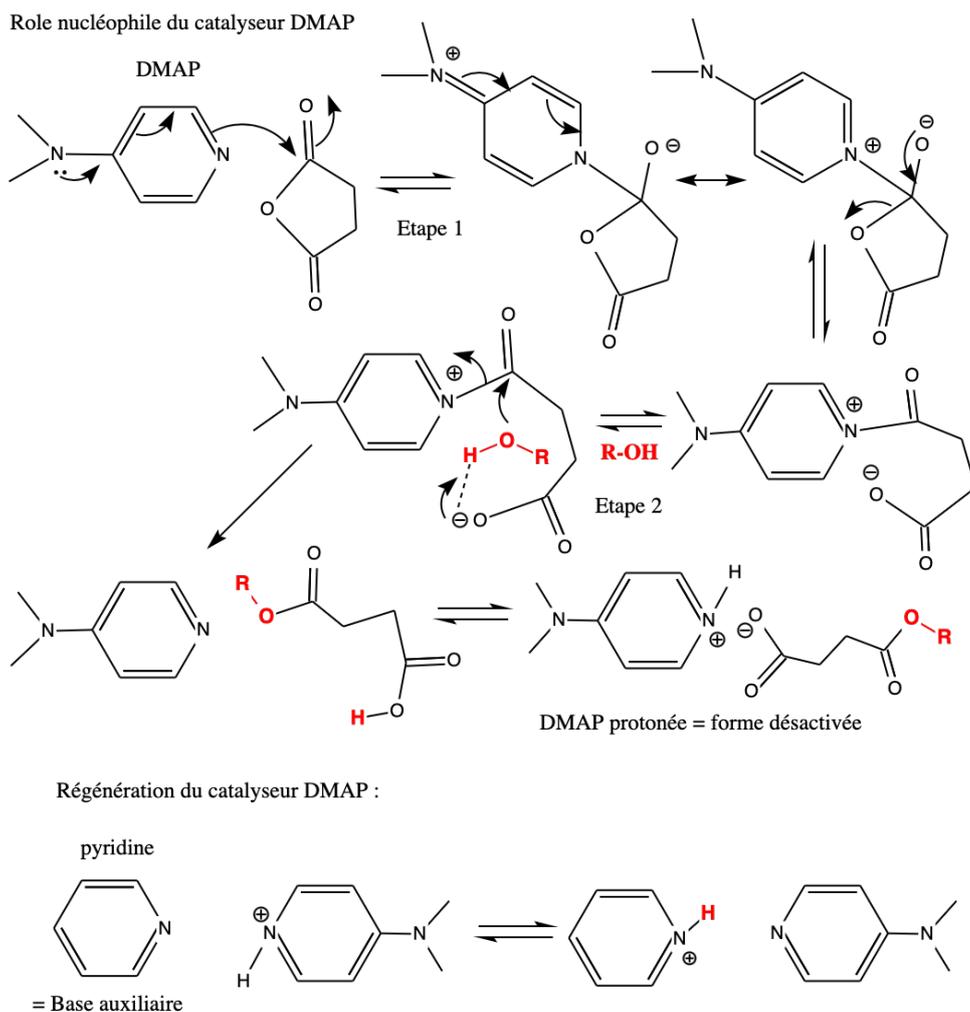


Figure 62 : Estérification de l'agarose : rôle catalytique du couple DMPA/Pyridine

En conclusion, la réaction d'estérification de l'agarose se déroule probablement exclusivement par cette voie de réaction nucléophile mais le mécanisme pourrait changer selon la valeur du pKa de l'alcool utilisé. Par exemple, il est reconnu dans le cas d'un phénol que la DMAP agit comme une base (plutôt qu'un nucléophile) qui déprotone le OH du phénol, tandis que le phénolate, meilleur nucléophile que sa forme alcool neutre, réagit directement sur l'anhydride. A priori, le groupement OH le plus facile à estérifier est le carbone 6 de la molécule de D-galactose car cet alcool primaire (RCH_2OH) est le moins encombré et donc le plus accessible à l'approche d'un réactif volumineux. Toutefois, selon les concentrations en réactifs mis en jeu, il n'est pas exclu d'estérifier une partie des alcools secondaires (R_2CHOH) présents dans la structure de l'agarose. Nous avons entrepris des expérimentations qui confirment l'efficacité du protocole retenu, et dont les résultats sont commentés au paragraphe suivant.

C. Protocole de synthèse de succinates d'agarose – Résultats

1. Mode opératoire : Protocole d'estérification de l'agarose et de dosage du filtrat

- *Protocoles d'estérification de l'agarose*

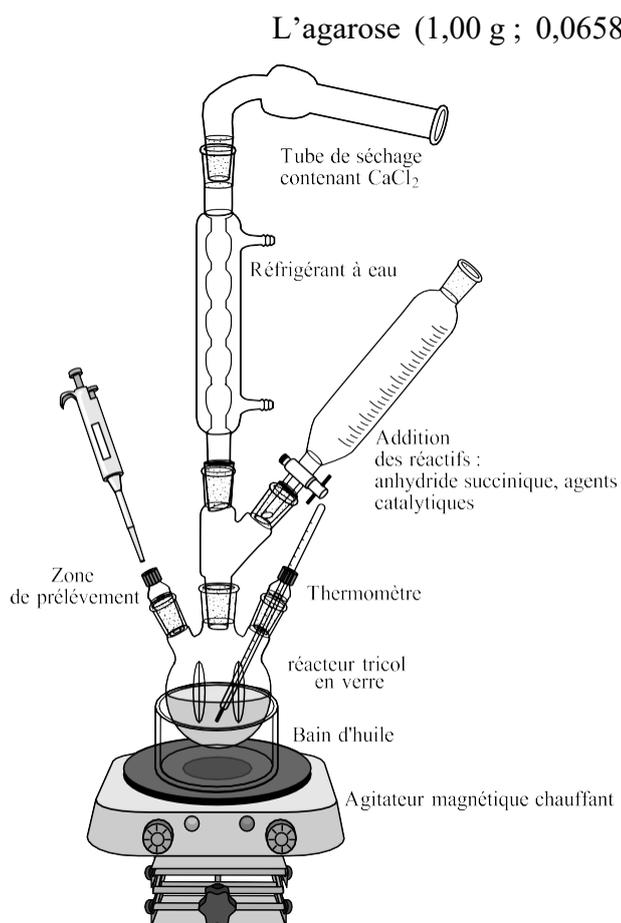


Figure 63 : Schéma du montage de synthèse

Le précipité est finalement isolé après filtration et séchage pendant environ une heure (en étuve à 60°C). Le filtrat est conservé pour doser la quantité d'acide succinique qui n'a pas réagi. Des prélèvements réguliers réalisés in situ au cours du temps ont fait l'objet de traitements pour analyses quantitatives par pH-métrie. Le protocole est décrit ci-après.

- *Protocole de dosage pHmétrique :*

Au cours de la réaction d'estérification décrite précédemment, divers prélèvements de 1 ml au sein du mélange réactionnel sont entrepris au cours du temps. Pour chaque prélèvement transféré, la précipitation complète de l'agarose est déclenchée après ajout de 2 ml d'alcool isopropylique. Après filtration du précipité et lavage par 2 x 10mL d'eau distillée, le filtrat

résultant est récupéré au sein d'un bécher pour dosage pHmétrique par ajouts progressifs via une burette gradué d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($2,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) préalablement dosée exactement par une solution d'acide chlorhydrique. Le pH initial de la solution à doser est compris entre 5,5 et 6. Les courbes $pH = f(V_{\text{NaOH ajout\acute{e}}})$ obtenues présentent systématiquement un saut de pH dont le volume équivalent correspond à la neutralisation des fonctions carboxylates de l'acide succinique présentes dans la solution.

2. Résultats issus du suivi de l'estérification de l'agarose

Afin d'évaluer le pourcentage de fonctions esters formées, nous avons entrepris une étude pour mettre en évidence une loi cinétique et optimiser le protocole d'estérification testé. Le dosage pH métrique d'un filtrat de synthèse par la soude permet d'évaluer la quantité d'acide succinique qui n'a pas réagi. Ce dosage « par retour » permettra notamment de calculer le taux d'esters formés au sein de l'agarose.

La **figure 64** ci-après représente quelques exemples de courbes obtenues à différents temps de prélèvements choisis notés t . Le temps initial $t=0$ a été défini dès que la 4-diméthylaminopyridine et la pyridine (1mL) ont été ajoutées dans le réacteur contenant l'agarose dissoute (à chaud dans le DMF) et l'anhydride succinique. Les courbes obtenues montrent systématiquement un saut de pH significatif ($n_{\text{NaOH}} = n_{\text{Acide succ.}}$) permettant la détermination aisée des volumes équivalents.

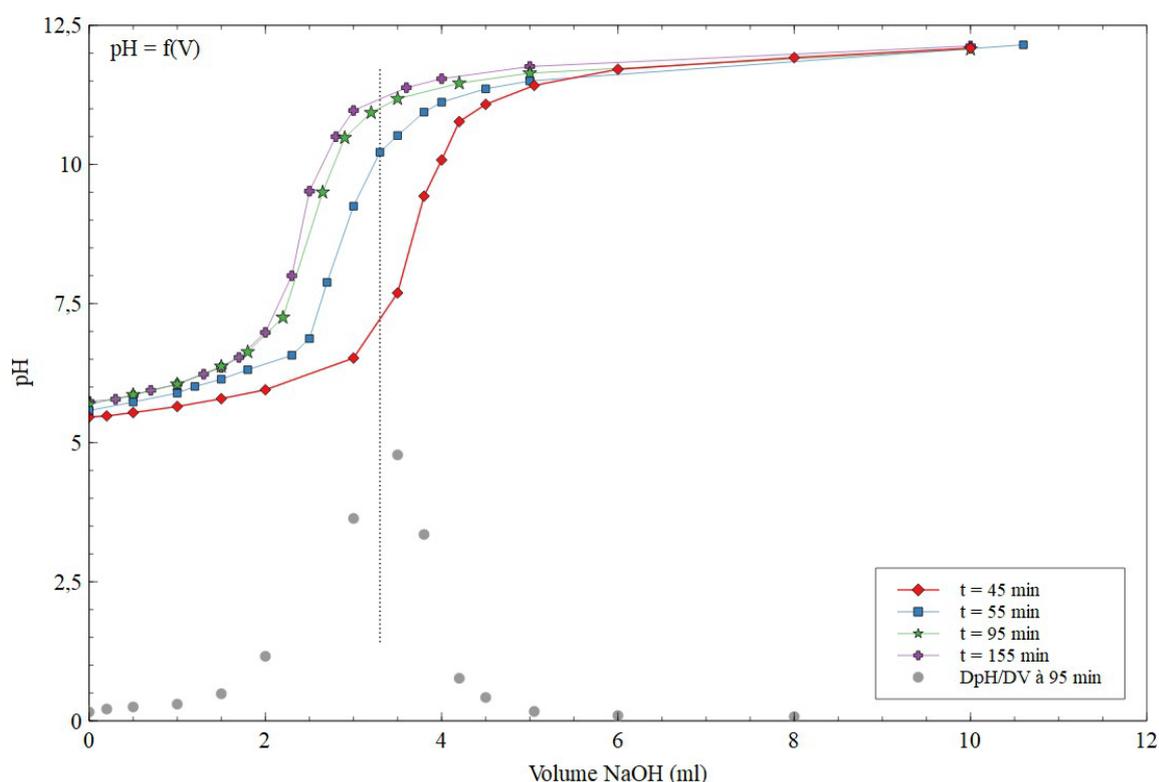


Figure 64 : Estérification de l’agarose par l’acide succinique anhydre : exemples de courbes de titration pH métrique par NaOH_{aq} ($C_{\text{NaOH}}=0,0282 \text{ mol.L}^{-1}$) de l’acide succinique présent dans le filtrat récupéré après précipitation/filtration de l’agarose modifiée, pour différents temps de réaction ($t=45, 55, 95, 155\text{min}$).

Les volumes à l’équivalence (V_{eq}) ont été déterminés à partir des courbes $\text{dpH/dV} = f(V_{\text{NaOH}})$ au niveau de l’extremum de la dérivée première de la courbe de titrage. Pour l’illustrer, une courbe $\text{dpH/dV} = f(V)$ a été reportée à la **figure 6** dans le cas de la titration du prélèvement à $t=155\text{min}$. Le volume équivalent est ici évalué graphiquement à 2,62mL.

Le **tableau 4** rassemble des résultats obtenus après dosage de filtrats prélevés pour différents temps de séjour, lors de l’estérification d’1g de polymère d’agarose par l’anhydride succinique dans le DMF, dans les conditions de catalyse avec la DMAP décrites précédemment.

Tableau 4 : Volumes équivalents et concentrations molaires associées déduits des courbes de titration de 7 prélèvements réalisés sur une plage de temps de séjour dans le réacteur de 115 min

Temps de séjour t (min)	V _{eq} (L)	Concentration en Acide Succinique [AS] _t mol/L	Volume total analysé V _t (L)	n _{AS} (mol) = [AS] _t .V _t
0	-	0,1300	0,050	6,500.10 ⁻³
25	0,0110	0,0061	0,051	3,102.10 ⁻⁴
35	0,0060	0,0035	0,048	1,686.10 ⁻⁴
45	0,0040	0,0023	0,048	1,122.10 ⁻⁴
55	0,0029	0,0018	0,044	8,037.10 ⁻⁵
75	0,0028	0,0016	0,048	7,755.10 ⁻⁵
95	0,0026	0,0015	0,050	7,388.10 ⁻⁵
115	0,0022	0,0013	0,050	6,345.10 ⁻⁵

L'évolution rapide du taux de conversion au cours du temps $\tau(t)$ est ici observée au regard des quantités molaires déduites en acide succinique [AS] par dosage sur un créneau de temps de séjour allant de t=0 à t=115min. Par définition, le taux de conversion au cours du temps s'exprime comme suit :

$$\tau(t) = ([AS]_0 - [AS]_t) / [AS]_0$$

$$\text{soit } \tau(t) = 1 - [AS]_t / [AS]_0$$

La courbe présentée à la **figure 65** démontre une cinétique de réaction extrêmement rapide. L'acide organique est converti à 95% après seulement 25 min d'agitation à 100°C.

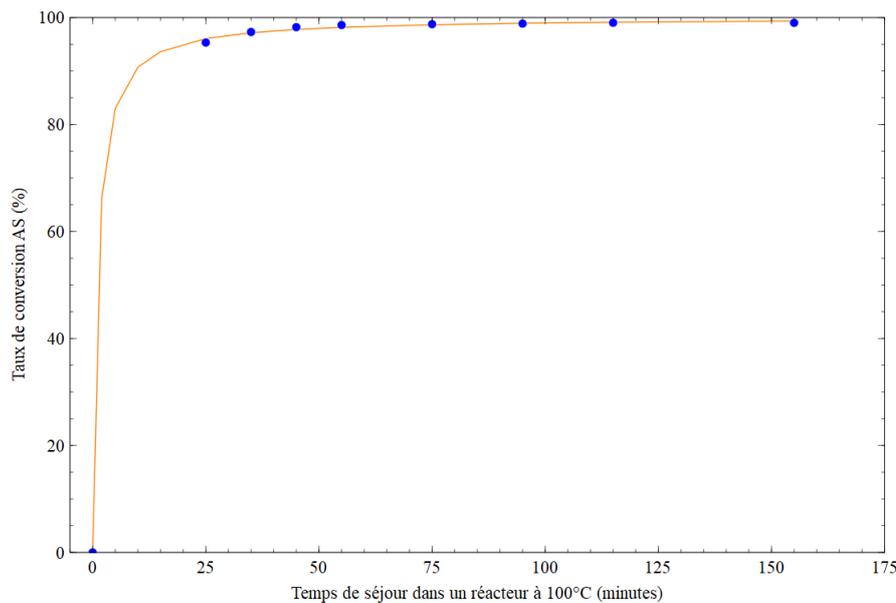


Figure 65 : Estérification de l'agarose par l'acide succinique anhydre : Évolution du taux de conversion en fonction du temps de séjour dans un réacteur d'estérification par l'anhydride succinique porté à 100°C à partir d'1g de polymère d'agarose en présence de DMAP et de Pyridine comme système catalytique.

Le mécanisme d'estérification mis en jeu, supposé d'ordre 2, peut ainsi être vérifié par des calculs appropriés afin de proposer un modèle cinétique théorique et déterminer la constante de vitesse atteinte.

3. Déduction de l'ordre global de la réaction et taux de conversion

D'un point de vue mécanistique, la réaction d'estérification est supposée mettre en jeu une étape principale de substitution nucléophile, réaction dite bimoléculaire (SN₂). Dans cette hypothèse, si le DMAP permet bien d'améliorer la vitesse de réaction d'estérification, la vitesse globale r reste gouvernée principalement par la quantité en substrat électrophile (l'acide succinique noté AS) et par la quantité en réactif nucléophile disponible (fonction alcool actrice dans l'estérification notée R-OH). Ainsi, on peut écrire simplement la disparition de AS au cours du temps par l'équation différentielle suivante :

$$r = -d(AS)/dt = k[ROH].[AS] \quad \text{où } k \text{ est la constante de vitesse en } L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

En posant $[ROH] = a[AS]$, avec a coefficient stœchiométrique de AS, l'expression de la vitesse r devient :

$$r = k.a.[AS].[AS]$$

$$\text{soit } r = -d(AS)/dt = k.a[AS]^2$$

ce qui revient à l'équation de vitesse intégrée suivante :

$$1/[AS] - 1/[AS]_0 = a.k.t$$

La constante « a » de l'équation de vitesse intégrée citée représente le rapport entre le nombre de moles de fonctions OH offertes par le polymère d'agarose (n^0_{OH}) et le nombre de moles d'anhydride succinique initiales n^0_{AS} , soit :

$$a = n^0_{OH} / n^0_{AS}$$

Expression de n^0_{OH} ? Le nombre de maxima de fonctions OH disponibles étant égal à 4 par motif de répétition (1 OH primaire, 3 OH secondaires), le nombre total de groupements OH constituant une macromolécule d'agarose est de $4n$ (n = nombre de motifs qui constituent une chaîne polymère). En y ajoutant les deux fonctions OH terminales présentes à chaque bout de chaîne, le nombre total de groupements OH est donc de $4n+2$. La quantité molaire initiale d'agarose n^0_{agarose} permet d'offrir un nombre total en fonctions OH de $4n+2$. La quantité molaire totale en groupements OH (notée ici n^0_{OH}) apportés par n^0_{agarose} moles d'agarose s'écrit donc :

$$n^0_{OH} = (4n+2). n^0_{\text{agarose}}$$

Comme $n^0_{\text{agarose}} = m^0_{\text{agarose}} / (292n+18)$, l'expression s'écrit aussi :

$$n^0_{OH} = (4n+2)m^0_{\text{agarose}} / (292n+18)$$

Application numérique : Pour une masse initiale d'agarose $m^0_{\text{agarose}} = 1\text{g}$ et un nombre de motifs par chaîne $n = 52$: $n^0_{OH} = 13,81.10^{-3}\text{mol}$

avec $n^0_{AS} = 6,50.10^{-3}\text{mol}$ $n^0_{OH} / n^0_{AS} = a = 2,12$

Il s'agit à présent de vérifier graphiquement que l'évolution de la concentration de AS dans le milieu réactionnel suit la loi linéaire :

$$1/[AS] - 1/[AS]_0 = k't \quad \text{avec } k' = 2,12.k$$

En traçant les courbes $1/[AS] - 1/[AS]_0 = f(t)$, nous avons bien constaté une relative linéarité sur une large gamme de temps allant de $t=0$ à $t=115$ min. La **figure 66** rassemble les

calculs ainsi que le graphique associé, à partir des données expérimentales (tableau 1) obtenues après dosage de filtrats prélevés pour différents temps de séjour lors de l'estérification d'1g de polymère d'agarose par l'anhydride succinique dans le DMF, dans les conditions de catalyse avec la DMAP.

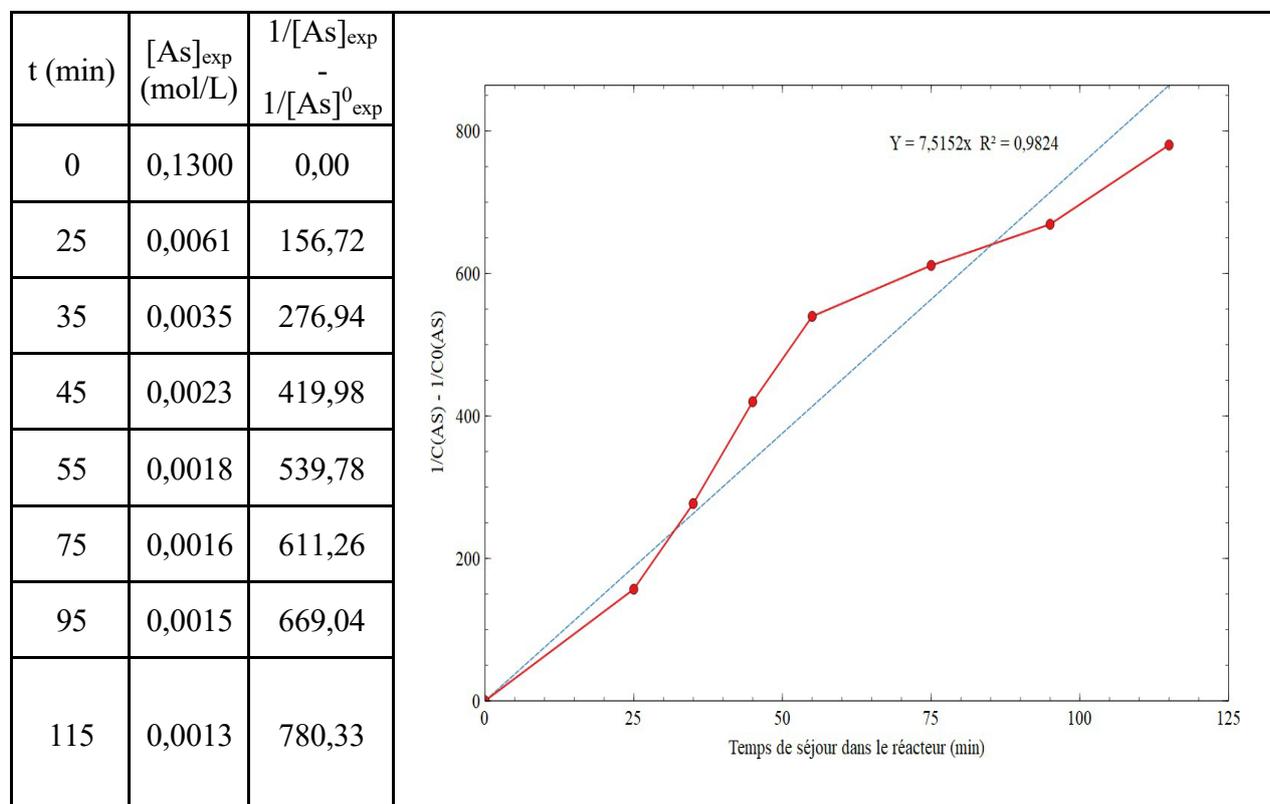


Figure 66 : Tableau de calcul et graphique associé visant à vérifier une loi cinétique d'ordre 2, établie à l'aide des concentrations molaires déduites de courbes de titration. Prélèvements réalisés sur une période de 115min au sein d'un réacteur d'estérification de l'agarose entrepris à 100°C dans des conditions de catalyse par le DMAP. Graphique : Évolution de (AS) en fonction du temps au cours de l'estérification de l'agarose $1/(AS) - 1/(AS)_0 = f(t)$

La courbe $1/[AS] - 1/[AS]_0 = f(t)$ présente une linéarité, sur la base d'une régression linéaire (droite d'équation $Y = 7,5152x$) avec un coefficient de régression proche de 1 ($R^2 = 0,98$). Cette linéarité a été constatée comme reproductible sur la base de plusieurs expériences identiques. L'hypothèse d'une loi d'ordre 1 ($-d(AS)/dt = k(AS)$) n'a jamais été explicite dans nos conditions expérimentales, faute de linéarisation ($R^2 < 0,88$) des courbes typiques $\ln((AS)_0/(AS)) = f(t)$. Par analogie avec la loi théorique d'ordre 2 supposée, la pente de la droite obtenue à la **figure 66** correspond à la constante de vitesse apparente $k' = 2,12.k$

$$1/[AS] - 1/[AS]_0 = k't \quad \text{avec } k'=7,5152$$

On déduit la constante de vitesse : $k = 3,76 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit $6,27\cdot 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

Remarque : Cette valeur est celle obtenue pour une température de travail fixée à 100°C. Si le coefficient de vitesse k est indépendant des concentrations des réactifs, il varie toutefois en fonction de la température, normalement selon la loi d'Arrhenius. Nous n'avons pas entrepris d'expériences complémentaires pour différentes températures de travail.

Comme le montre la **figure 67**, en utilisant la valeur moyenne de k' obtenue en moyenne à $7,5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, il a été possible de vérifier graphiquement la bonne adéquation entre valeurs calculées $(AS)_{\text{théorique}}$ et valeurs déduites expérimentales $(AS)_{\text{exp}}$ via dosage par retour.

$$1/[AS]_{\text{théorique}} - 1/[AS]_0 = k't \quad \text{peut s'écrire } (AS)_{\text{théorique}} = [AS]_0 / ([AS]_0 k't + 1)$$

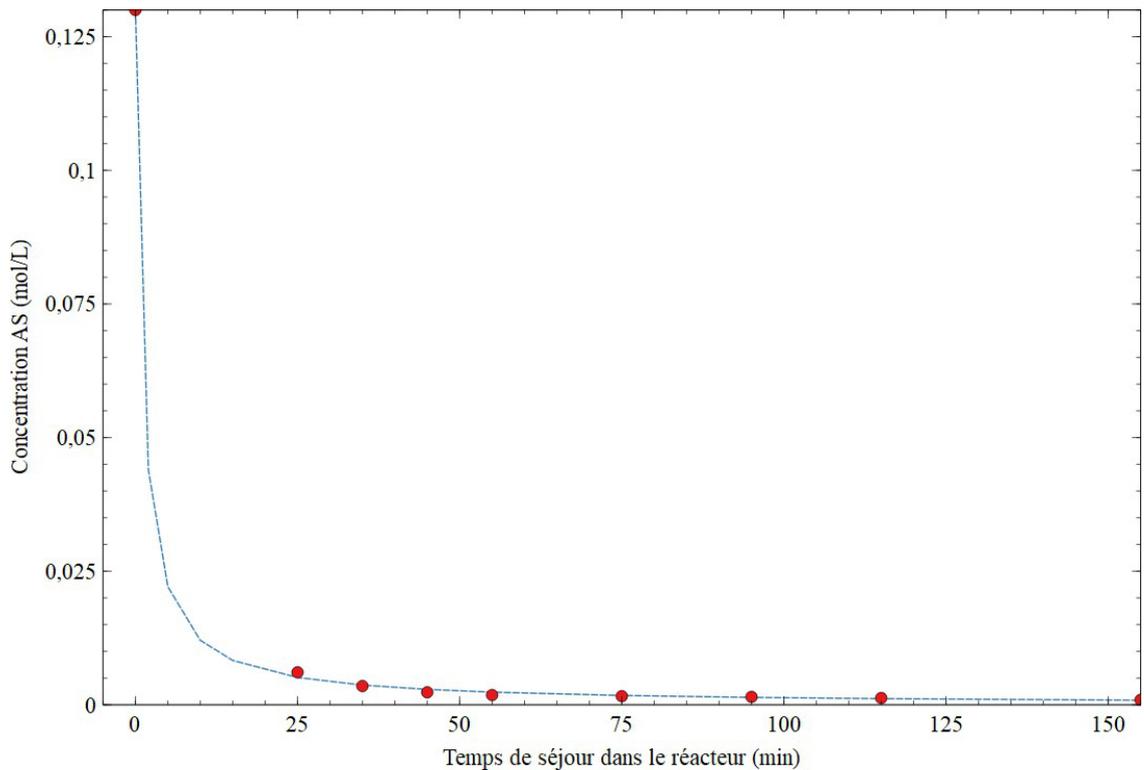


Figure 67 : Comparaison entre valeurs de concentration en AS déterminées par dosage phmétrique de prélèvements et les valeurs théoriques utilisant la relation propre à une loi d'ordre

$$2 : (AS)_{\text{théorique}} = [AS]_0 / ([AS]_0 k't + 1)$$

Le taux d'estérification τ_{ester} de l'agarose par l'anhydride succinique après réaction est une donnée importante qui nous permettra d'affiner par la suite des modèles moléculaires. En prenant en compte les résultats de dosage pH-métrique, ce taux est calculable à l'instant t à partir de la relation suivante :

$$\tau_{\text{ester}} = (n^0_{\text{AS}} - n^t_{\text{AS}}) / n^0$$

Application numérique :

Essai d'estérification étudié à 100°C ($n^0_{\text{AS}} = 6,50 \cdot 10^{-3}$ mol et $m^0_{\text{agarose}} = 1$ g) pendant 115min (taux de conversion atteint plus de 99%) : il reste une quantité molaire en acide succinique $n^{155}_{\text{AS}} = 6,345 \cdot 10^{-5}$ mol. **Le taux d'estérification atteint τ est donc de 47%.**

Il ne reste que 0,01% de (AS) n'ayant pas réagi avec l'agarose au bout de 155min, on peut donc considérer que la réaction est totale. Il est ainsi possible de préparer de l'agarose partiellement estérifiée sur mesure, c'est-à-dire avec un pourcentage d'estérification final rigoureusement gouverné par la quantité relative d'anhydride succinique initiale ajoutée.

A partir de l'agarose nommée AG0, nous avons ainsi pu préparer et étudier 2 types d'agarose modifiées nommées SAG50 et SAG12, contenant respectivement un taux de fonctions succinates de 50 et de 12%. Les résultats obtenus lors d'études comparatives entre SAG50 et SAG12 seront présentés ultérieurement.

C-4) Analyses par spectroscopie IR de l'agarose modifiée

La **figure 68** rassemble le spectre IR de l'agarose utilisé dans nos campagnes d'essais et celui de l'agarose estérifiée précédemment discuté.

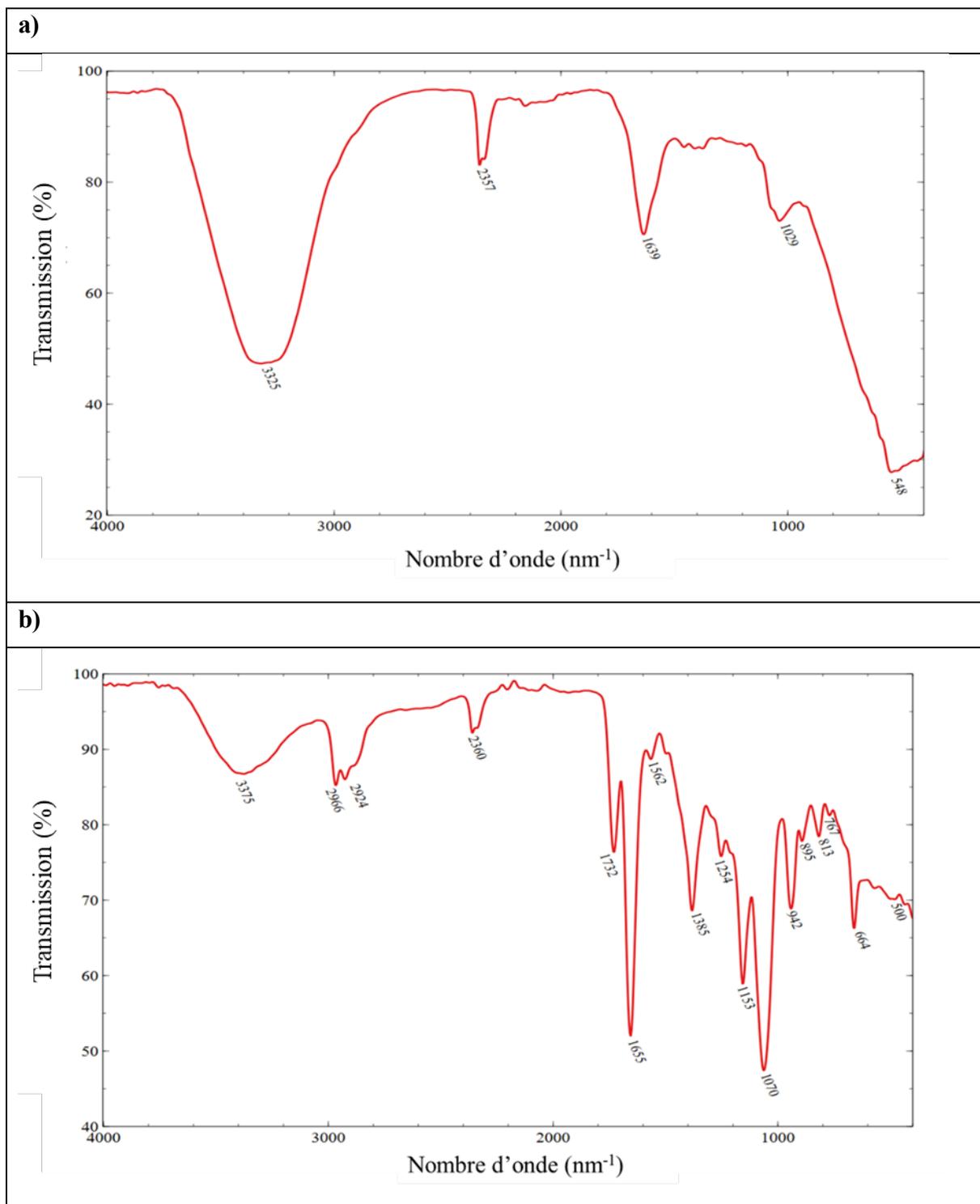


Figure 68 : Spectres Infra-rouge de l'agarose **a)** et du succinate d'agarose **b)** obtenu après réaction d'estérification par l'anhydride succinique.

Les spectres infra-rouge de l'agarose obtenus (**figure 68**) présentent des bandes d'absorption qui permettent de confirmer certaines caractéristiques structurales attendues :

Des fonctions alcools et des liaisons hydrogène pour l'agarose : L'absence de liaison hydrogène ferait apparaître sur le spectre une bande fine au-delà de 3500cm^{-1} correspondant à ce que l'on appelle « alcool libre » dans les tables usuelles ($3580\text{-}3670\text{cm}^{-1}$; bande d'élongation forte et fine). Dans le cas de l'agarose analysée, les fonctions alcools sont bien liées et absorbent typiquement entre 3200 et 3400 cm^{-1} sous forme d'une bande d'élongation forte et large. La présence de liaisons hydrogène affaiblit en effet chaque liaison O-H, diminuant la constante de raideur de celle-ci et le nombre d'onde du rayonnement absorbé. On observe bien ici une *bande large autour de 3325 cm^{-1}* confirmant que chaque groupement OH de l'agarose est plus ou moins lié par liaison hydrogène.

Un squelette carboné : Un groupe de bandes situées vers 2357cm^{-1} peut être attribué aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des CH et CH₂ de l'agarose. La région entre 1562 et 1254 cm^{-1} inclut principalement les vibrations de déformation des groupes CH₂ et C-OH. En complément, la région des nombres d'onde entre 1200 cm^{-1} et 800 cm^{-1} est appelée région "d'empreintes digitales". Le détail de cette zone est mieux défini sur le spectre IR de l'agarose modifiée (**figure 68 b**). La présence de bandes intenses à 1070 cm^{-1} et 1153 cm^{-1} est caractéristique des liaisons glycosidiques propres aux polysaccharides. En complément, on distingue des bandes situées dans la région 900 à 800 cm^{-1} (région anomérique) dont la fréquence d'absorption diffère selon la configuration des carbones anomériques (de type α et/ou β). Dans notre cas, on distingue des anomères de type α et β respectivement à 895 et 813 cm^{-1} de manière qualitative.

La présence des fonctions principales attendues après estérification : **Le carboxyle** ; la vibration d'élongation de la liaison OH dans le cas du carboxyle ($-\text{CO}_2\text{H}$) est attendue dans la gamme de nombre d'onde $2500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ sous la forme d'une bande d'élongation plus ou moins forte et large. C'est bien le cas sur le spectre à 2966 cm^{-1} à proximité de l'élongation de type C-H (2924 cm^{-1}). D'autre part, le groupement carbonyle (C=O) du carboxyle présente une vibration (intensité forte) dans la gamme $1680\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$ que nous retrouvons ici à 1655 cm^{-1} . La vibration d'élongation de la liaison C-O du carboxyle, elle, se manifeste en particulier à 1070 cm^{-1} dans la zone des bandes de valence des liaisons C-C. **La fonction ester** ; la bande d'absorption caractéristique de la fonction ester est repérée à 1732 cm^{-1} (habituellement entre 1700 et 1740 cm^{-1}). Les **fonctions alcools** ; une bande large autour de 3375 cm^{-1} confirme la présence de groupements OH de l'agarose non estérifiés, typiquement liés majoritairement par liaisons hydrogène.

4. Différences de conformations adoptées dans l'eau après estérification de l'agarose

L'estérification partielle de l'agarose induit des changements de propriétés physico-chimiques significatifs qu'il nous faut mettre en évidence, notamment en termes de solubilité, viscosité et d'aptitude à gélifier. Les conditions d'estérification sont supposées ne pas dépolymériser l'agarose et seules des fonctions succinates viennent s'ajouter (substitution de certains OH de l'agarose) en incrémentant en conséquence la masse molaire moyenne des macromolécules. Alors que nous avons pu déduire précédemment la masse molaire moyenne de l'agarose par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) par étalonnage indirect, la SEC a été mise en œuvre pour les échantillons SAG50 et SAG12 dans le but d'avoir des informations qualitatives sur la conformation supposée du succinate d'agarose dans l'eau. En l'occurrence, la chromatographie SEC permet de déduire à minima si le volume d'une macromolécule d'agarose adopté dans l'eau est plus petit ou plus grand que celui de ses homologues succinates.

Pour rappel, la taille d'une macromolécule en solution est en réalité définie par son *volume hydrodynamique* (V_H) qui dépend également, outre de sa masse molaire, de la rigidité intrinsèque des enchainements de monomères (longueur du segment de rigidité), de l'aptitude du solvant à pénétrer la pelote et des interactions spécifiques polymère/polymère. Les macromolécules solubilisées dans l'eau présentent des dimensions importantes, typiquement jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. Au-delà de leur taille, ces macromolécules s'organisent dans le solvant autour de conformations spécifiques dont les plus courantes sont présentées à la **figure 69**.



Figure 69 : Différents types de conformations de macromolécules en solution [145]

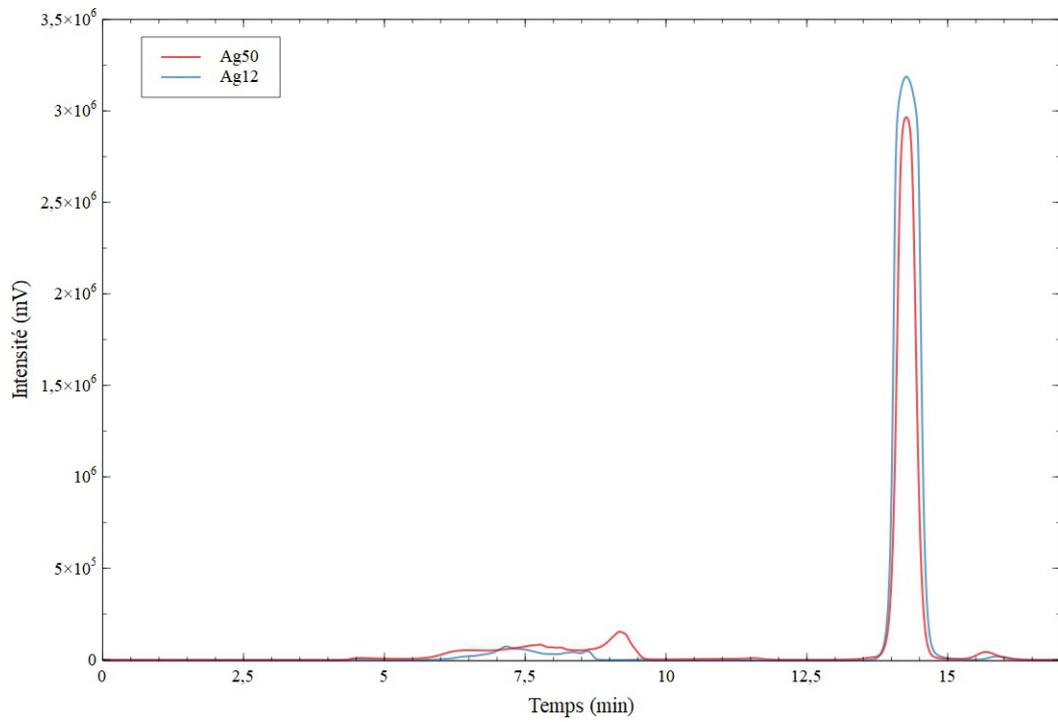
Classiquement pour les polymères qui ne présentent pas d'interactions particulières (intermoléculaires) et bénéficiant d'interactions polymère/solvant favorables, les macromolécules adoptent une conformation dite en pelote statistique (« *random coil* »). Cette pelote est globalement sphérique et remplie de solvant (**figure 69- a**). Selon la nature du polymère, la conformation en pelote laisse place à des conformations plus spécifiques telles que

des sphères plus compactes en conformation globulaire (figure 69- b). Des repliements spécifiques liés aux groupements plus hydrophobes ou encore des bâtonnets rigides (**figure 69- c**) résultant d'interactions spécifiques polymères/polymères comme pour certains polysaccharides adoptant dans certaines conditions de solvataion des **conformations hélicoïdales** (comme le xanthane par exemple). Dans notre cas, nous avons supposé que *l'agarose se présente dans une conformation hélicoïdale* dans les conditions d'analyse, proches de la température ambiante. La **figure 70** suivante présente la distribution des familles par taille pour des agaroses partiellement estérifiées en succinates à 12 et 50%, vis- à- vis de l'agarose non modifiée. Les conditions d'analyses ont été rigoureusement communes pour obtenir les chromatogrammes pour AG0, SAG12 et SAG50 :

Solvant : Eau 100% ; débit : 0,8mL/min ; longueur d'onde du détecteur UV : 200nm;

Colonne remplie de type ACCLAIM SEC-1000 à billes sphériques de 7 μ m - pores de 1000 angströms (pouvoir de séparation de 1000- 1 000 000 g/mol) ; Diamètre/longueur de colonne : 7,8mm/300mm.

a)



b)

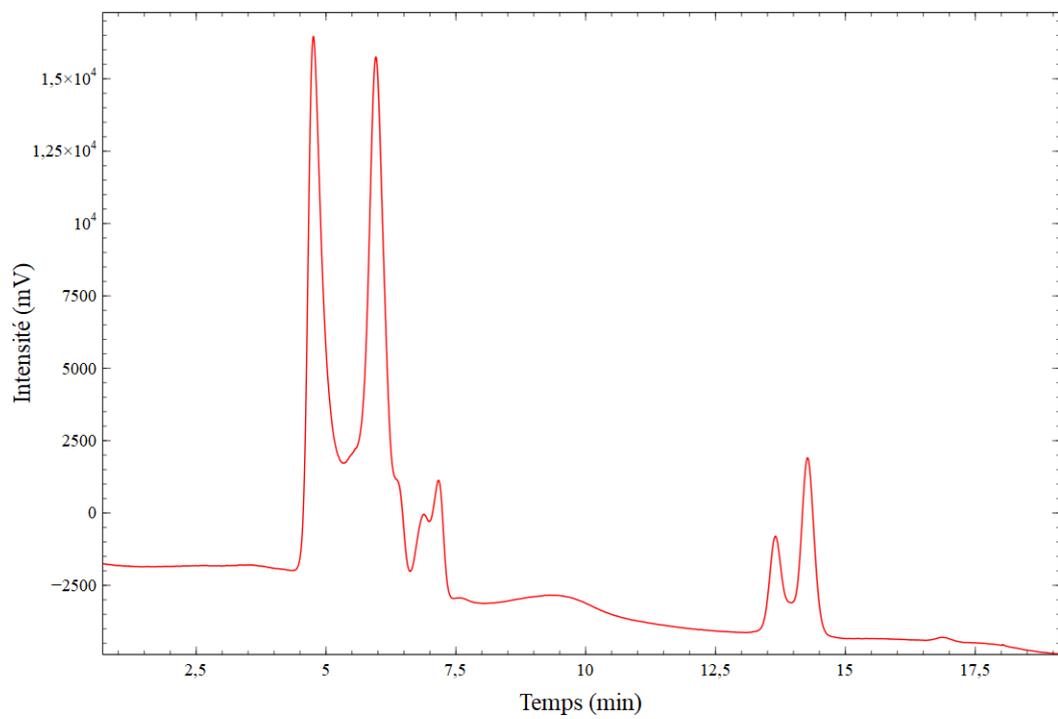


Figure 70 : Chromatogrammes SEC obtenus après injection de macromolécules en solution dans l'eau pour les échantillons, SAG12, SAG50 **a)** et AG0 **b)**

Pour un polymère donné, plus le volume hydrodynamique est petit, plus le temps de rétention est long (car les macromolécules pénètrent d'autant plus facilement au sein des porosités de la phase stationnaire de la colonne et se retardent en empruntant des parcours plus tortueux au cours du déplacement de la phase mobile). Nous constatons que pour SAG12 et SAG50, une population de taille quasi unique et gaussienne sort tardivement de la colonne au bout 14,3 min et donc à volumes hydrodynamiques plus petit vis à vis de l'agarose **AG0** non modifiée. Sur cette base temporelle, les polymères de **SAG50** et **SAG12** adoptent une conformation commune moins « encombrante » qui probablement s'apparentent à des *globules (voire des pelotes)*. A contrario, **AG0** qui offre a priori de plus grands volumes hydrodynamiques (temps de rétention plus courts entre 4 et 7,5 min), adopte une conformation déployée, plutôt *hélicoïdale* dont la forme rend plus difficile le passage au sein des pores de la phase stationnaire.

Nous avons vérifié cette hypothèse de conformation à l'aide de modèles macromoléculaires construits en 3 dimensions prenant en compte la formation de liaisons hydrogènes et dont l'énergie conformationnelle globale a été minimisée par une méthode de calcul *ab initio* (méthode *MMFF94static*). La **figure 71** suivante permet de visualiser la forme adoptée par les deux types d'agarose (modifiée ou non) après minimisation des contraintes stériques intramoléculaires via le logiciel ChemDoodle 3D (*iChem LabsTM*).

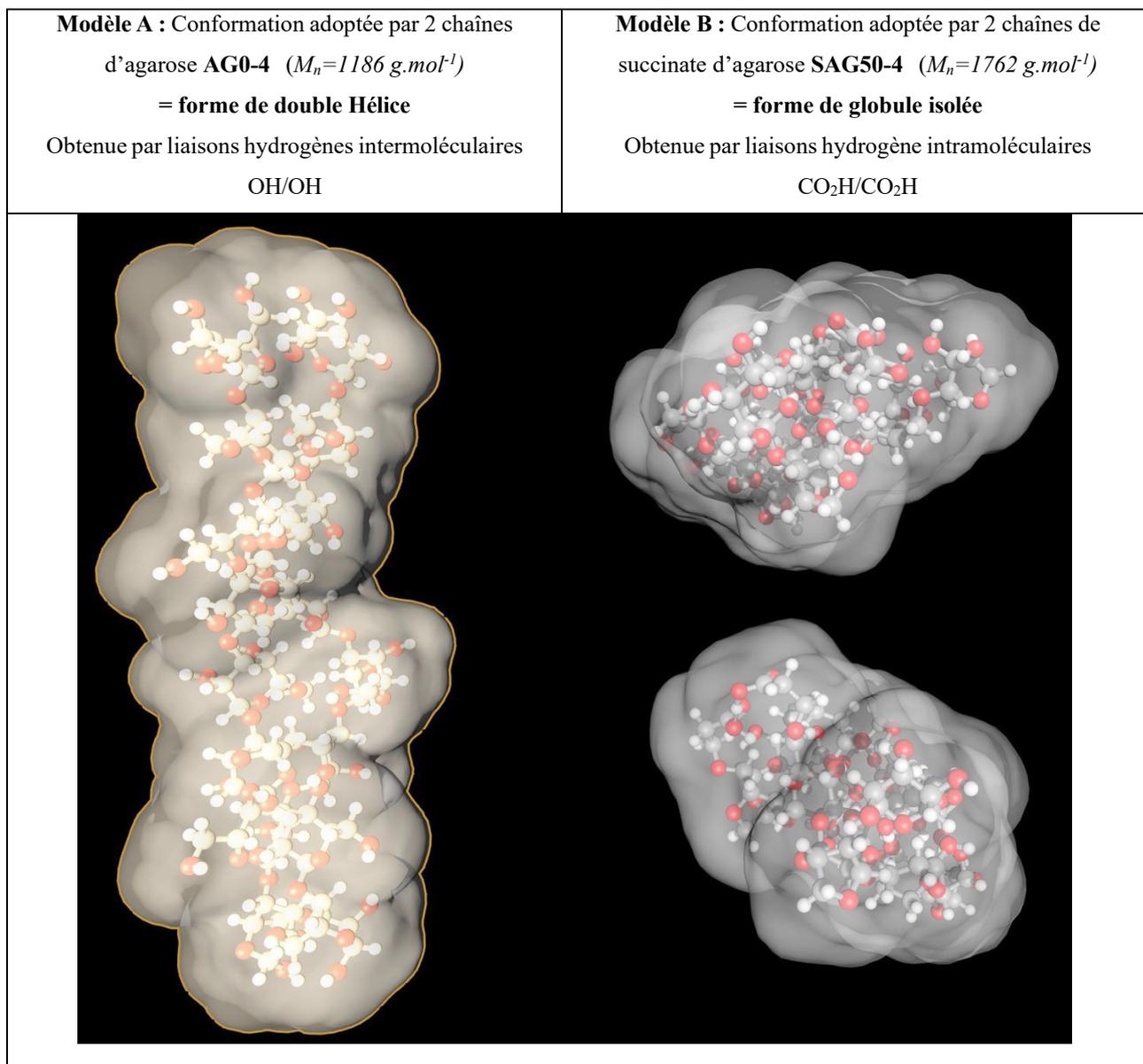


Figure 71 : Modélisation par la méthode MMFF94static de la surface offerte au solvant et de la conformation imposée par les liaisons hydrogène mises en jeu (OH/OH ou CO₂H/CO₂H) pour des oligomères d'agarose (de type AG0) et de succinate d'agarose (de type SAG50) ayant le même degré de polymérisation (**n=4**)

Sur la base de cette étude théorique à l'échelle d'oligomères de même degré de polymérisation (ici n=4) et organisés par paire de macromolécules, on distingue clairement que le *modèle A* en double hélice prend plus de place que les chaînes de type SAG50 (*modèle B*). Dans le cas du modèle B, imposé par la création de liaisons hydrogène CO₂H/CO₂H intramoléculaires, le recroquevillement de la structure sur elle-même conduit à deux globules isolés et chacune dans leur conformation la plus stable. La modélisation de la surface de contact

(grisée) avec le solvant, enrobant les édifices moléculaires, permet ici de mieux appréhender la forme générale des conformères.

Conclusions : La modification de l'agarose par des groupements succinates a pour effet de réduire considérablement le volume hydrodynamique des macromolécules dans l'eau, au profit d'une conformation adoptée **de type globulaire**. A l'origine, les groupements succinates (CO₂H lipophile/ Alkyl hydrophile) positionnés sur l'agarose et l'aptitude des carboxyles libres à former des liaisons hydrogène entre elles, contribuent à replier les chaînes sur elles-mêmes. La réaction d'estérification (en milieu non hydrolysant) n'implique pas de dépolymérisation des macromolécules d'agarose. Ainsi, les masses molaires moyennes théoriques des succinates d'agarose SAG50 et SAG12 sont respectivement de 22690 g.mol⁻¹ et 18959 g.mol⁻¹. Non séparés, ils sortent en même temps sur le chromatogramme : leur volume hydrodynamique est suffisamment petit pour que ces deux types de macromolécules rentrent sans distinction de taille au sein des pores de la colonne. Cette hypothèse apparaît crédible au regard des études conformationnelles théoriques entreprises sur des structures plus courtes (n=4 au lieu de 52) de macromolécules d'agarose et d'agarose modifiée.

5. Caractérisations rhéologiques de l'agarose modifiée

Nous avons réalisé des mesures successives de la viscosité en fonction de la température pour différentes solutions aqueuses d'agarose modifiée, dans les mêmes conditions de mesure, sur une plage de montée en température allant de 20 à 80°C. Le comportement rhéologique de deux types de solutions aqueuses (à 1% en masse de succinate d'agarose) est ici présenté dans le cas de l'agarose estérifiée à 50% (**SAG50**) et à 12% (**SAG12**). Les courbes obtenues après dissolution sont présentées à la **figure 72**.

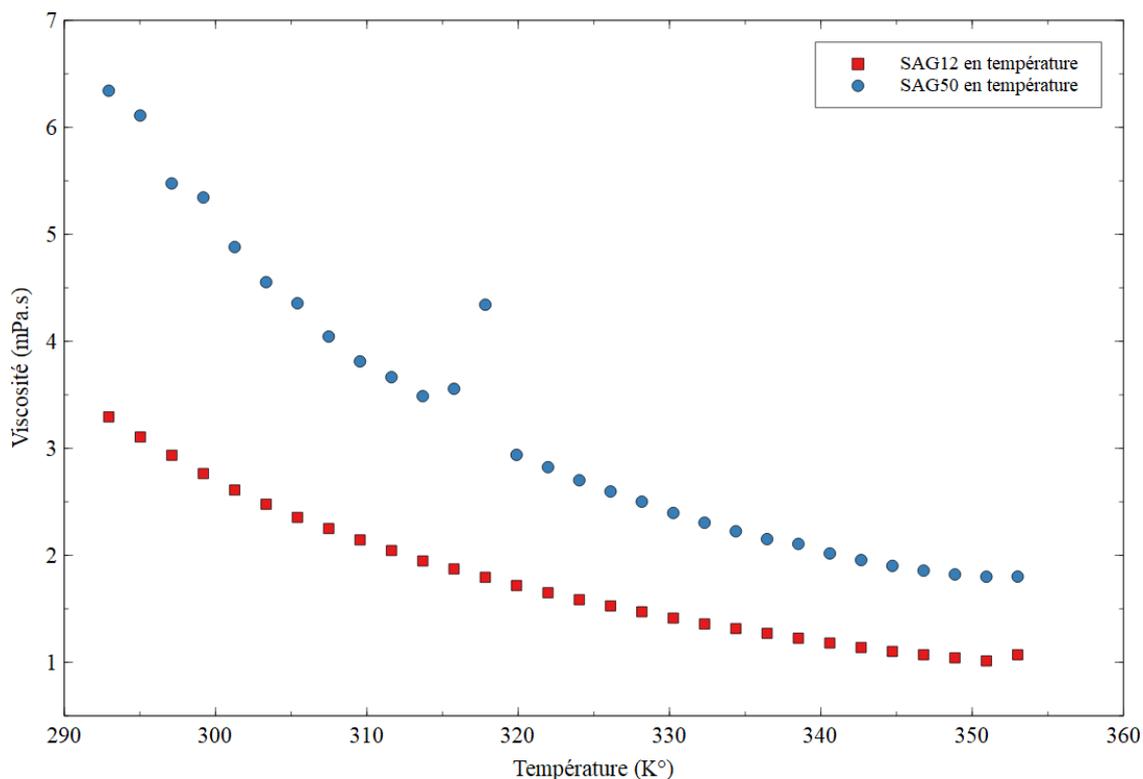


Figure 72 : Comportement rhéologique de l’agarose SAG12 et SAG50 estérifiées respectivement à 12% et à 50% par l’anhydride succinique

Un taux plus élevé en groupements succinates greffés sur les macromolécules d’agarose semble apporter un gain de viscosité relative quelle que soit la température du milieu. A température ambiante, cet écart est à son maximum (*SAG50 environ 2 fois plus visqueux que SAG12*). L’hypothèse à ce stade est qu’il y a probablement plus de gênes stériques et de « frictions » intermoléculaires apportées par groupements latéraux volumineux de cette matière liquide, au cours du déplacement contraint imposé lors de la mesure. En termes de solubilité apparente (lors de la montée en température), contrairement à l’agarose non modifiée dont les suspensions solides ne se solubilisent que très progressivement, la solubilisation des homologues succinates étudiés dans l’eau est très rapide et visible. Dans le cas de l’agarose modifiée dissoute, l’apparition de suspensions solides dans l’eau n’a été constatée qu’à une température inférieure à 15°C.

Concernant la loi de comportement rhéologique de l’agarose modifiée, nous avons constaté et supposé que l’allure des courbes obtenues à la **figure 72** semble caractéristique de la thermoplasticité des polymères usuels dont la loi de thermo-dépendance est de type Arrhenius.

Nous avons vérifié pour ces agaroses modifiées l'expression de cette thermo-dépendance de la viscosité en vue d'évaluer l'énergie d'activation E_a . Plus cette valeur est élevée, plus la chute de viscosité sur la plage des températures considérées est importante. La viscosité de l'agarose η et la température T sont supposées être reliées par une équation semi-empirique de type Arrhenius :

$$\eta(\text{Pa.s}) = \eta_N \exp(E_a/RT)$$

E_a : Energie d'activation (J.mol^{-1}) ; η_N : viscosité newtonienne (Pa.s) ; R =constante gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

La **figure 73** présente l'évolution de la viscosité en fonction de la température du milieu pour l'échantillon SAG12 :

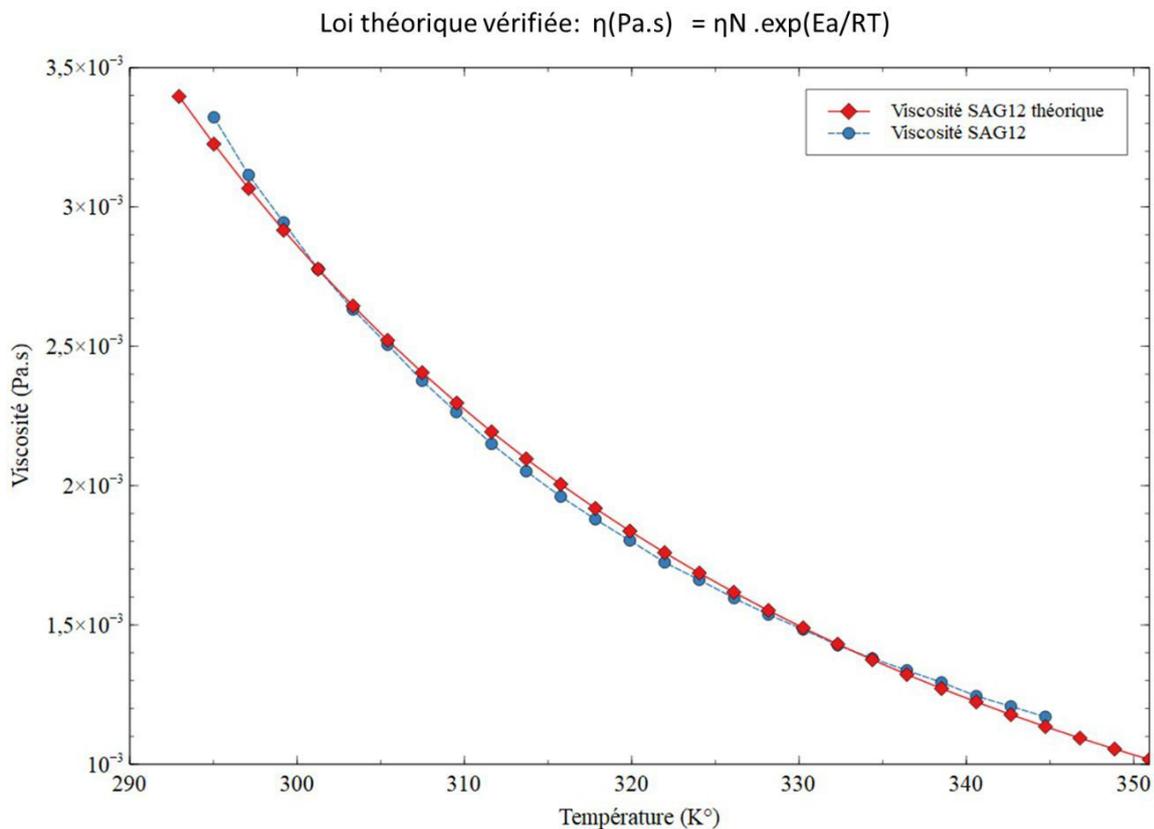


Figure 73 : Comportement rhéologique de l'agarose SAG12 estérifiée à 12% par l'anhydride succinique – Comparaison avec loi de thermo-dépendance de la viscosité selon Arrhenius.

La courbe rhéologique expérimentale obtenue se présente bien sous la forme d'une courbe exponentielle théoriquement du type $\eta = \eta_N \exp(E_a/RT)$. Pour construire cette courbe de viscosité théorique superposée sur ce graphique (**figure 73**), nous avons déduit préalablement

les termes η_N et E_a , en traçant $\ln(\eta)$ en fonction de $1/T$ (Linéarisation de la loi d'Arrhenius). La **figure 74** suivante démontre par cette méthode graphique une excellente linéarité attendue des points expérimentaux. Par analogie, la pente de la droite (ici 2137,9) correspond au terme E/R et l'ordonnée à l'origine (ici -12,983) correspond au terme $\ln(\eta_N)$.

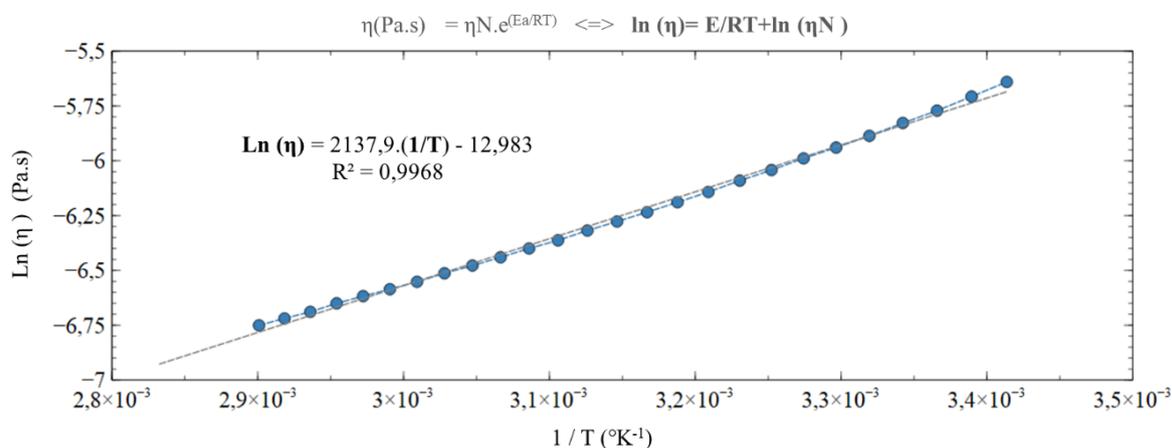


Figure 74 : Détermination des termes E_a et η_N grâce à la forme linéaire de la loi d'Arrhenius vérifiée pour l'échantillon du type SAG12

Ainsi, sur la gamme de température étudiée (lors d'une montée ou d'une descente en température), nous avons pu renseigner les paramètres spécifiques de la loi d'Arrhenius pour des solutions aqueuses SAG12 et SAG50 de succinates d'agarose (fixée à 1% en masse). Les résultats obtenus sont rassemblés au tableau 4.

Tableau 4 : Détermination des termes de la loi d'Arrhenius durant une descente en température (de 80°C à 20°C) pour deux types d'agarose SAG12 et SAG50 (selon pourcentage de fonction succinates présents) placés dans l'eau (1% w/w)

Mesures rhéologiques entre 20 à 80°C ; 1% w/w dans H ₂ O		$\ln(\eta) = f(1/T)$		Loi d'Arrhenius $\eta = \eta_N \exp(E_a/RT)$	
Codification	% de fonctions succinates	Équation de droite obtenue par régression linéaire	Coef. de régression R^2	η_N Pa.s	E_a $J.mol^{-1}.K^{-1}$
SAG12	12	$\ln(\eta) = 2137,9(1/T) - 12,983$	0,9968	$2,299.10^{-6}$	17774
SAG50	50	$\ln(\eta) = 2267,7(1/T) - 12,849$	0,9714	$2,629.10^{-6}$	18853

Contrairement à l'agarose non modifiée exploitée dans nos travaux expérimentaux, les homologues estérifiés étudiés (SAG12 et SAG50) n'ont pas permis de visualiser l'étape de gélification naturelle lors des divers cycles de montée/descente en température. Pour mieux expliciter cette particularité de l'agarose (AG0), la **figure 75** vient souligner un comportement rhéologique marqué par une gélification thermo-dépendante, observable au cours du cycle de chauffage/refroidissement utilisé :

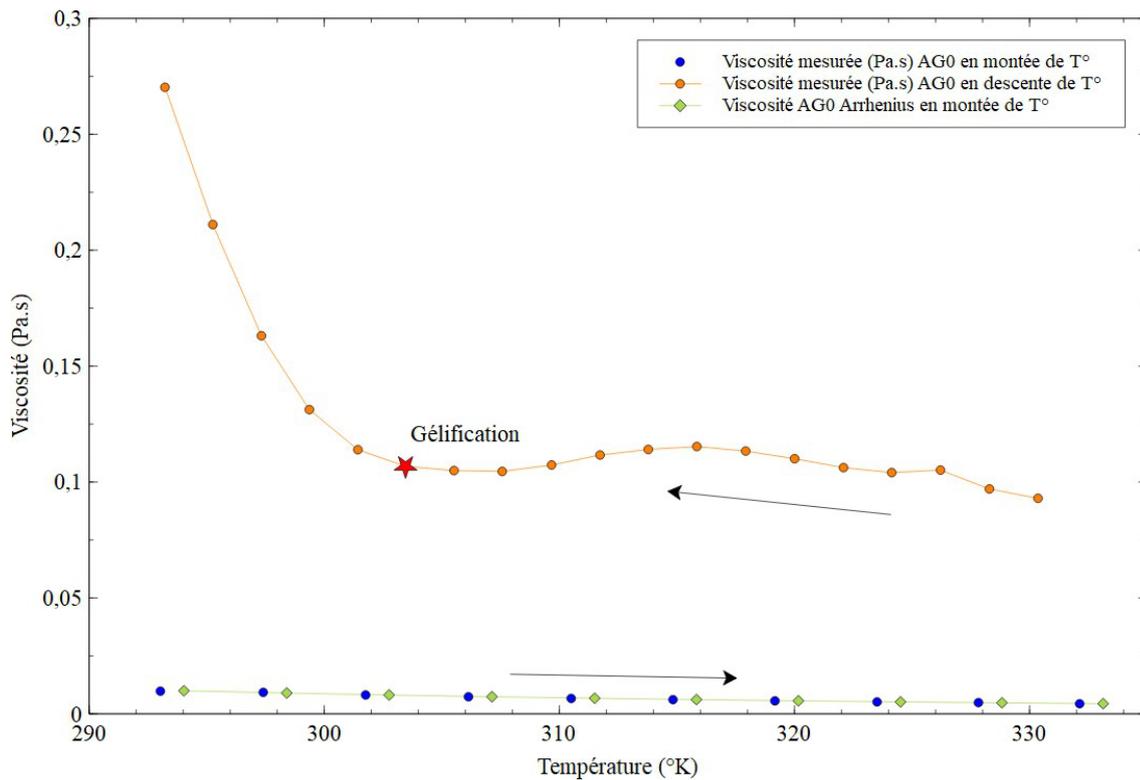


Figure 75 : Comportement rhéologique de l'agarose AG0 dans l'eau (1% en masse) durant une montée en température (de 20°C à 60°C) selon une loi d'Arrhenius et durant la descente en température (consolidation de la gélification)

Dans les mêmes conditions de mesures rhéologiques (1% en masse dans l'eau) que celles pratiquées avec les succinates d'agarose SAG12 et SAG50, l'agarose non modifiée adopte deux comportements très différents au cours du cycle de montée/descente en température :

- *Lors de la montée en température (20°C vers 60°C) : AG0 a le même comportement rhéologique que ses homologues partiellement estérifiées. La loi d'Arrhenius a en effet pu être confirmée (voir **figure 75**). L'équation de viscosité déduite s'écrit :*

$$\eta = 9,56.10^{-6}.exp(16925/RT)$$

- A noter que l'énergie d'activation de AG0 ($E_a=16925 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) a été déduite à partir d'un graphe $\ln(\eta) = f(1/T)$ dont la linéarité est confortée par un excellent coefficient de régression ($R^2=0,9971$) et d'équation $\ln(\eta) = 2035,7(1/T) - 11,558$.

Nous pouvons supposer que dans cette phase de montée en température, le mélange eau/agarose adopte un comportement propre aux thermoplastiques en solution tant que les particules solides ne sont que partiellement dissoutes. La viscosité apparente mesurée est ainsi gouvernée principalement par la fraction de macromolécules dissoutes dans l'eau.

- *Lors de la descente en température (60°C vers 20°C) : en deçà de 60°C et en particulier au cours de la descente, le comportement n'est plus newtonien. L'agarose, dans son état complètement dissous, opère pleinement une stabilisation thermodynamique qui autorise des arrangements 3D plus favorables d'un point de vue conformationnel facilitant la création de multiples liaisons hydrogènes intermoléculaires spécifiquement structurantes. Si nous n'avons pas cherché à mathématiser l'évolution de la viscosité lors de cette descente en température (voir **figure 75**), nous avons relevé une plage remarquable de température très étroite (entre 30°C et 20°C) où se manifeste l'accélération de la gélification (au regard de l'augmentation sensible de la viscosité) jusqu'à obtention de la viscosité maximale de l'agarose.*

Comparativement, les homologues partiellement estérifiés, SAG12 et SAG50 n'ont pas un comportement de gel comme observé avec l'agarose après montée et descente en température. Toutefois, cette étude apporte des constats précieux en termes de possibilités de modulation des propriétés de l'agarose dans l'eau :

- *Modulation du caractère thermoplastique : la maîtrise du nombre de fonctions succinates latérales (taux d'estérification) liées au squelette des chaînes d'agarose permet de moduler sa viscosité dans l'eau et son comportement*

rhéologique, selon une loi d'Arrhenius $\eta=f(T)$ comparable aux thermoplastiques usuels.

- *Modulation du comportement dans l'eau* : la propriété de solubilité de l'agarose modifiée est améliorée dans l'eau grâce à l'apport de fonctions CO₂H libres.
- *Modulation des conformations spatiales* : les groupements succinates fixés sur les OH de l'agarose apportent des suppléments stériques locaux (vis-à-vis d'un simple OH moins volumineux) et masquent en partie les fonctions OH de l'agarose connues pour leur aptitude à générer des liaisons hydrogènes. Nous supposons que ces succinates limitent les possibilités d'arrangements tridimensionnels par liaisons hydrogène à l'origine de la gélification en milieu aqueux. Afin de mieux cerner l'ampleur de cet impact stérique supposé, nous avons entrepris de construire des *modèles macromoléculaires* dont l'étude est présentée au **paragraphe D**.

En conclusion, la démarche initiale visant à évaluer et à moduler les propriétés physico-chimiques de l'agarose nous a conduit à nous focaliser sur la substitution partielle des fonctions alcools de l'agarose par des groupements succinates. Nous avons pu vérifier l'efficacité d'un protocole d'estérification sous chauffage conventionnel, assisté par le couple DMAP/Pyridine au reflux du DMF. Ce protocole a été retenu et optimisé pour avoir un taux de conversion total de la quantité d'agent estérifiant engagée initialement. Après synthèse, les spectres Infra-Rouge obtenus pour le solide isolé démontrent uniquement la présence conjointe de groupements alcools libres propres aux polysaccharides et de groupements succinates attendus, sans présence d'éventuels sous-produits détectés.

Il a été possible de préparer différents types de succinates d'agarose (selon les taux de groupements succinates visés) en modulant la stœchiométrie initiale de l'agent estérifiant. Nous avons pu montrer que la vitesse de réaction évolue avec le carré de la concentration en anhydride succinique selon une loi de vitesse typique d'une réaction bimoléculaire, en suivant l'équation de vitesse $r = k'[AS]^2$. La vitesse initiale r_0 déduite expérimentalement est de l'ordre de $0,127 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ (soit $2,12.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

L'étude comparative des propriétés rhéologiques d'agaroses ainsi modifiées a permis de mettre en évidence des différences significatives selon le taux fixé en succinates. Il est possible

à ce stade de tirer profit des informations expérimentales collectées dans le cadre de travaux plus théoriques de modélisation.

Enfin, la modification de l'agarose par des groupements succinates semble avoir pour effet de réduire considérablement le volume hydrodynamique au profit d'une conformation des macromolécules en globules et/ou de pelotes statistiques. Ces aspects restent à compléter par une étude conformationnelle assistée par ordinateur. Le paragraphe suivant traite de la modélisation macromoléculaire d'agaroses modifiées. Il permettra de mieux comprendre l'impact des modifications conformationnelles induites par les groupements esters latéraux sur les propriétés physico-chimiques. D'autre part, l'accès à des paramètres intrinsèques, comme la viscosité, pourra être évalué selon des méthodes de calculs théoriques, en variant la taille des macromolécules et leur taux de groupements succinates par exemple.

D. Modélisation macromoléculaire

Sur la base des constats expérimentaux décrits précédemment, nous avons souhaité modéliser en trois dimensions la structure des chaînes individuelles de l'agarose en vue d'appréhender les variations morphologiques les plus probables de l'édifice moléculaire d'agarose. Sachant que l'agarose **SAG50** modifiée possède, après réaction d'estérification, deux groupements succinates en moyenne au sein de chaque motif de répétition, nous avons supposé la formule la plus probable pour une chaîne individuelle de ce type, à la **figure 76** :

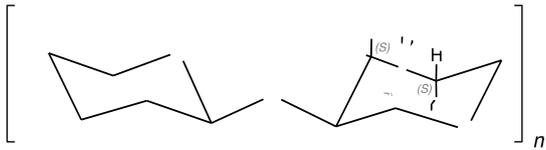
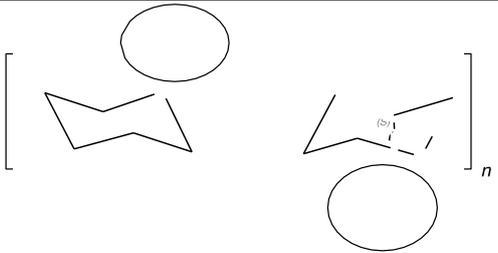
Codification du modèle	AG0-n
Formule générale d'une chaîne d'agarose	
M_n (g.mole ⁻¹)	290n+34
Codification du modèle	SAG50-n
Formule générale d'une chaîne de succinate d'agarose	
M_n (g.mole ⁻¹)	488n + 34

Figure 76 : Formules prises en compte pour la construction 3D des modèles de l'agarose et de l'agarose modifiée ; masse molaire associée d'une chaîne individuelle selon nombre d'unités de répétition (n=1, 4 et 53)

D'un point de vue cinétique, les groupements OH les plus rapidement estérifiés sont les plus « accessibles » lors de l'approche du réactif AS (sous sa forme activée acétylpyridinium). Il s'agit donc de l'alcool primaire en position équatoriale et de l'alcool secondaire sur la face la moins encombrée du second cycle de l'unité de répétition, car ils se situent à l'opposé de la face supérieure encombrée, porteuse du pont -CH₂-C-O-. Dans cette position relative, les deux groupements succinates sont isolés sur chacun des deux maillons cycliques qui constituent l'unité de répétition générant ainsi peu d'encombrement. Dans les travaux de modélisation entrepris, notre choix s'est porté sur l'étude d'oligomères (n=4,8) et de macromolécules à plus haut degré de polymérisation (n=12, 16,32,52) pour évaluer les écarts de propriétés entre l'agarose et l'agarose modifiée à 50%. Pour la construction des structures en 3 dimensions et les calculs d'optimisation correspondants pour certaines propriétés théoriques, nous avons utilisé l'éditeur graphique spécialisé de iChem LabsTM, à savoir **ChemDoodle 3D v6.6** (version macos 13). Les objectifs de ces modélisations entreprises à 25°C ont été principalement de :

- *Minimiser l'énergie potentielle d'une macromolécule individuelle*
- *Estimer la polarisabilité moyenne d'une macromolécule individuelle*
- *Prévoir les écarts de viscosité dynamique entre agaroses modifiées (de type SAG) selon le degré de polymérisation et le taux d'estérification*

Pour cela, le **tableau 5** suivant rassemble des résultats théoriques déduits de calculs entrepris sur des modèles élaborés selon une série de degré de polymérisation choisi n . Il s'agit des valeurs d'énergie potentielle, de polarisabilité et de viscosités relatives (sous la forme du ratio η_{SAG}/η_{SAG0}) pour chaque modèle de macromolécules AG0 et SAG50 étudié :

Tableau 5 : Valeurs d'énergies ($KJ.mol^{-1}$) et de polarisabilité calculée pour des molécules d'agarose et d'agarose estérifiée de même degré de polymérisation (logiciel ChemDoodle 3D de iChem LabsTM)

Degré de polymérisation n	Modèles	Energie potentielle ($kJ.mol^{-1}$)	Polarisabilité moyenne (Å^3)	% Écart relatif $\Delta\eta_{th}$ (Viscosités absolues calculées via méthode Joback-Reid)
4	SAG12-4	1864	-	69,8
	SAG50-4	2702	168	
8	SAG12-8	3792	-	71,8
	SAG50-8	8595	335	
12	SAG12-12	6849	-	73
	SAG50-12	15919	502	
16	SAG12-16	9595	-	73,9
	SAG50-16	21300	669	
52	SAG12-52	28200	-	74,4
	SAG50-52	71133	2169	

Exploitation et interprétations des données théoriques :

- ***Polarisabilité moyenne des macromolécules individuelles :***

La propriété de polarité intervient dans la formation des liaisons de Van der Waals entre le solvant et le soluté. Ces liaisons sont favorisées dans l'eau qui est plus polaire. Qualitativement, le soluté sera donc d'autant plus hydrophile qu'il sera plus polaire et/ou plus

polarisable. Cette approche est quantifiable si l'on évalue les polarisabilités de molécules sur la base de leur formule développée en 2D. La méthode de calcul utilisée s'appuie sur les travaux développés par Kang et Jhon [146]

La **figure 77** suivante met en évidence un état de polarisabilité des macromolécules de SAG50 (supérieur à l'agarose non modifiée AG0) d'autant plus sensible que la masse molaire est grande. Cela est directement lié à la présence de fonctions succinates. L'agarose modifié SAG50 présente donc en théorie un meilleur pouvoir hydrophile que l'agarose et devient d'autant plus polarisable qu'il présente un nombre d'unités de répétition important.

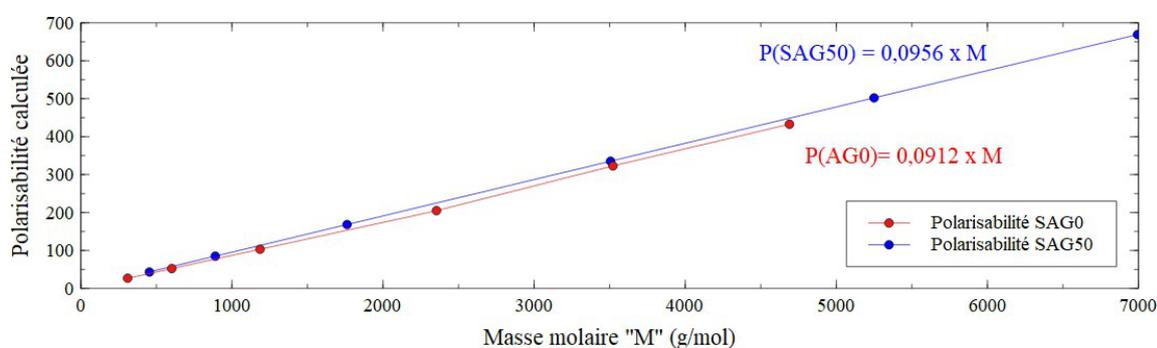


Figure 77 : Évolution des polarisabilités selon la masse molaire des macromolécules, calculées pour AG0 et SAG50.

Expérimentalement constaté, SAG50 est en effet plus facile à solubiliser (à température ambiante) dans l'eau que l'agarose AG0, cette dernière nécessitant de chauffer jusqu'à 90°C pour y parvenir. Mathématiquement, sur la base des lois linéaires $P=f(M)$ obtenues, l'écart relatif de polarisabilité entre SAG50 et AG0 peut s'écrire en fonction du nombre d'unités de répétition (n), comme suit :

$$\Delta P = (0,0956 \cdot M_{SAG50} - 0,0912 \cdot M_{AG0}) / 0,0912 \cdot M_{AG0}$$

$$\Delta P = (0,0956 \cdot (436n+18) - 0,0912 \cdot (292n+18)) / (0,0912 \cdot (292n+18))$$

$$\text{soit } \Delta P = (15,0506n + 3,3624) / (26,6304n + 1,6416)$$

Dans nos travaux expérimentaux, l'agarose présente un nombre d'unités de répétition estimé à $n=52$, ce qui représente un écart relatif ΔP significatif, déduit à **57%**, qui explique les différences relatives de solubilité dans l'eau observées en faveur de l'agarose estérifiée.

- ***Évolution théorique de la viscosité dynamique de l'agarose modifiée :***

La méthode utilisée, dite de Joback-Reid, est une méthode utilisant les informations structurales de base d'une molécule chimique (selon liste de groupes fonctionnels simples) qui permet de calculer diverses propriétés physico-chimiques du composé, dont la viscosité dynamique, en fonction de la somme des paramètres de groupes [147].

Nous avons défini un écart relatif (valeurs reportées à la **figure 77** entre les deux viscosités absolues ainsi calculées à 20°C (293°K) η_{SAG50} et η_{SAG12} pour chaque couple de molécules SAG50 et SAG12 ayant une même valeur de nombre d'unités de répétition donnée

($DP=n$), noté $\Delta\eta''_t$ tel que :

$$\Delta\eta''_t = \frac{\eta''_{SSSSSS11SS}}{\eta''_{SSSSSS1111}} - 1$$

Pour rappel, nous avons déterminé que l'agarose modifiée exploitée expérimentalement présentait un degré de polymérisation moyen de 52. Ainsi, l'écart expérimental $\Delta\eta''_{exp}^{52}$ issu des écarts de mesures de viscosité obtenues à 20°C entre SAG50 et SAG12 a été estimé à 78,1%.

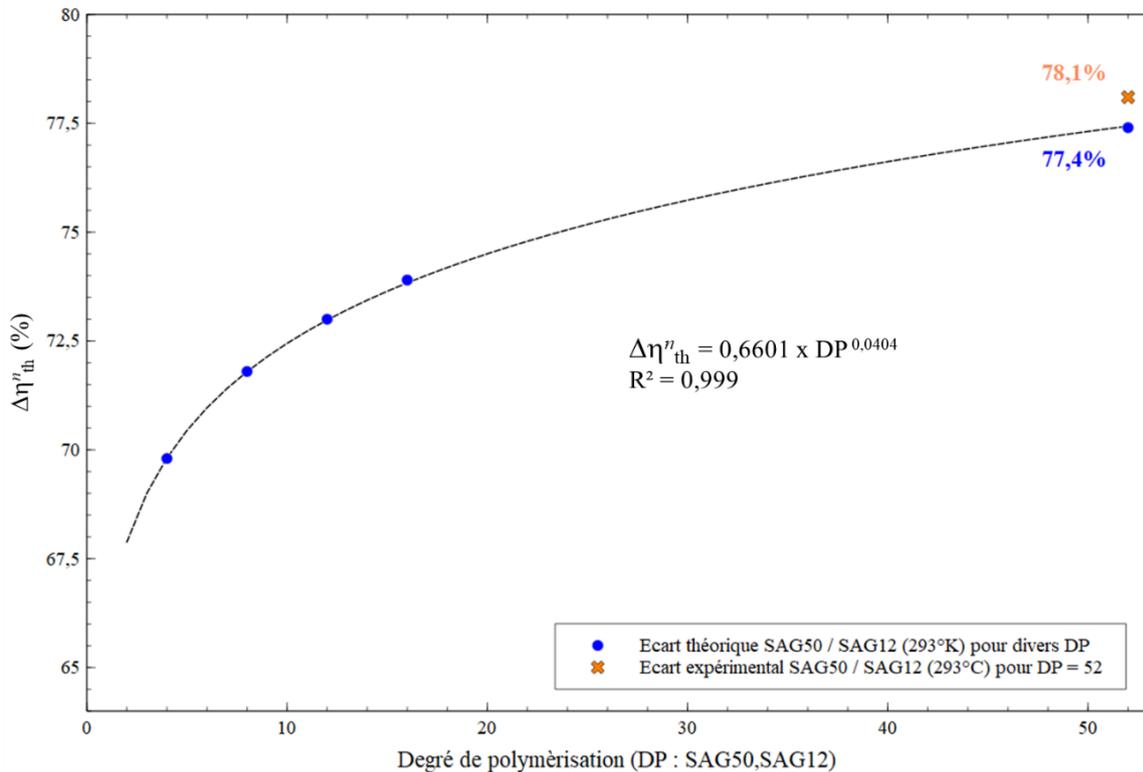


Figure 78 : Évolution théorique de l'écart de viscosité relatif entre agarose SAG50 et SAG12 de même degré de polymérisation

La **figure 78** permet de constater une bonne adéquation (via nos matières premières produites SAG12 et SAG50) entre l'écart expérimental et l'écart estimé par calculs théoriques de viscosité moléculaire selon Joback et Reid (77,4% au lieu de 78,1%). En outre, pour quelques essais calculatoires (DP=4, 8, 12, 16, 52), l'évolution théorique de cet écart relatif de viscosité ($\Delta\eta_r$) en fonction d'un degré de polymérisation donné (commun entre SAG50 et SAG12) apparaît de type exponentiel, sous la forme :

$$\Delta\eta_r \propto k \cdot (DP)^\alpha$$

Si cela démontre un possible ajustement prévisionnel par cette loi empirique de la viscosité selon le DP de l'agarose initialement choisie, la matière première d'agarose commerciale, pour entreprendre ces travaux de thèse (DP=52) étant fixée, un ajustement de viscosité par le taux d'estérification est expérimentalement plus aisé. Nous disposons de peu de mesures rhéologiques pour expliciter une courbe d'évolution $\eta = f(\% \text{ester})$. Toutefois, la **figure 79** permet d'ébaucher le niveau de viscosité relative de l'agarose selon le taux de fonctions succinates (ici 12 et 50%) présent au sein des chaînes d'agarose. Sur cette base, dans

l'hypothèse d'une relation mathématique entre le taux de succinates et la viscosité atteinte, il apparaît possible d'ajuster cette dernière en variant le taux d'estérification. Cela reste toutefois à confirmer expérimentalement.

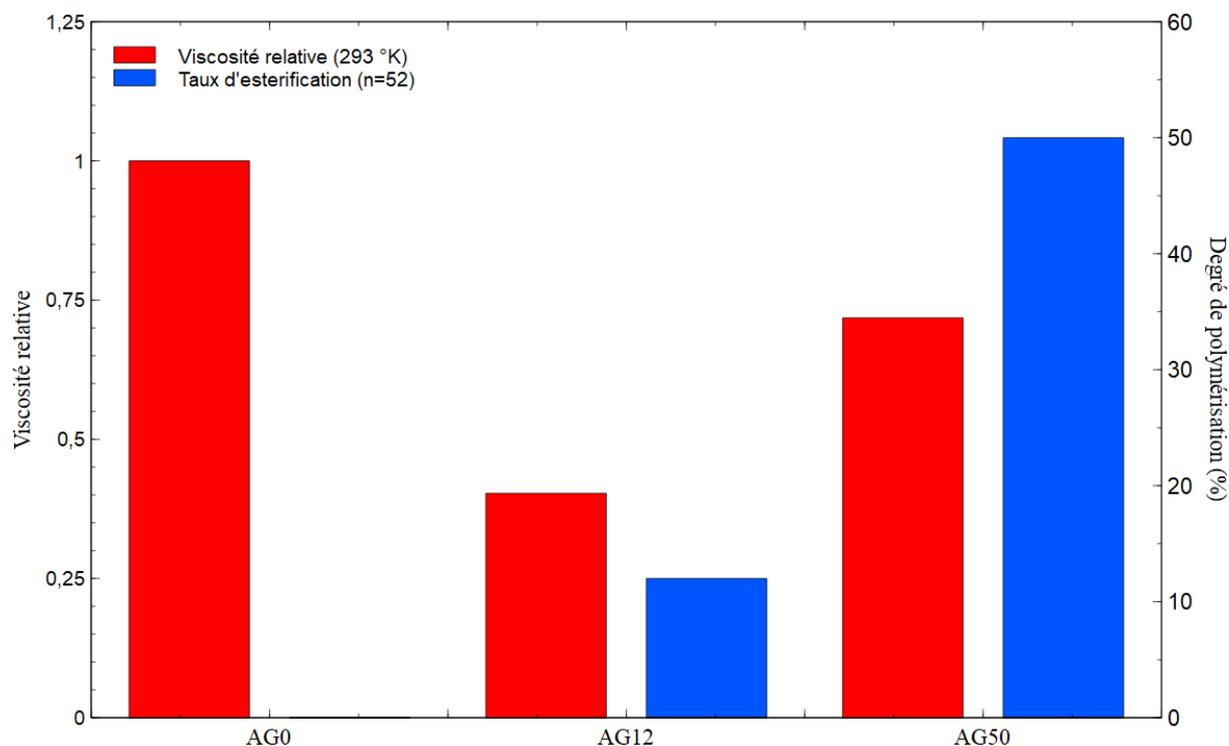


Figure 79 : Viscosité relative de l'agarose selon le taux de fonctions succinates (ici 12 et 50%) incorporé au sein des chaînes d'agarose.

- **Minimiser l'Énergie potentielle d'une macromolécule individuelle :**

Pour rappel, l'énergie potentielle d'une molécule est la résultante des interactions entre les atomes qui la composent. Cette interaction étant une fonction de la distance entre ces atomes, l'énergie potentielle d'une molécule dépend de sa géométrie. Dans le principe général, lorsque les atomes se rapprochent, un phénomène de répulsion augmente fortement l'énergie ; à contrario, lorsque les 2 atomes s'éloignent, l'énergie tend de façon asymptotique vers une valeur qui correspond à la somme des 2 atomes sans interaction. La méthode de calcul choisie met en

jeu un champ de force moléculaire de type Merck - statique (MMFF94). Ce champ de force moléculaire a été spécialement créé pour être applicable à une large gamme de structures organiques et utilisable à l'origine dans des simulations de dynamique moléculaire. Les paramètres utilisés dans ces calculs de simulation intègrent des paramètres de contributions d'étirement des liaisons et des angles, de flexion hors du plan, de torsion et des forces de Van der Waals. La variante "statique" de ce champ de force moléculaire de Merck est plus adaptée à la minimisation d'énergie. Cette méthode permet de représenter les structures dans leur disposition spatiale la plus probable et de laisser la possibilité de prendre en compte les liaisons hydrogène intermoléculaires. Nous avons ainsi entrepris par cette approche diverses modélisations moléculaires pour mieux appréhender les conformations adoptées par l'agarose lorsque certains groupements latéraux sont substitués par des groupements plus volumineux que les hydroxy (-OH), à savoir les groupements succinates (-O-CO-CH₂CH₂COOH).

Pour obtenir la **figure 80**, chacune des macromolécules individuelles a été construite sous la forme de modèles 3D puis engagée dans un calcul de minimisation d'énergie conformationnelle. Pour rappel, les valeurs d'énergie potentielle sont reportées au tableau 5 mais une représentation graphique sera plus explicite pour tirer des conclusions sur l'impact des fonctions succinates intégrées au sein d'une chaîne individuelle de taille donnée.

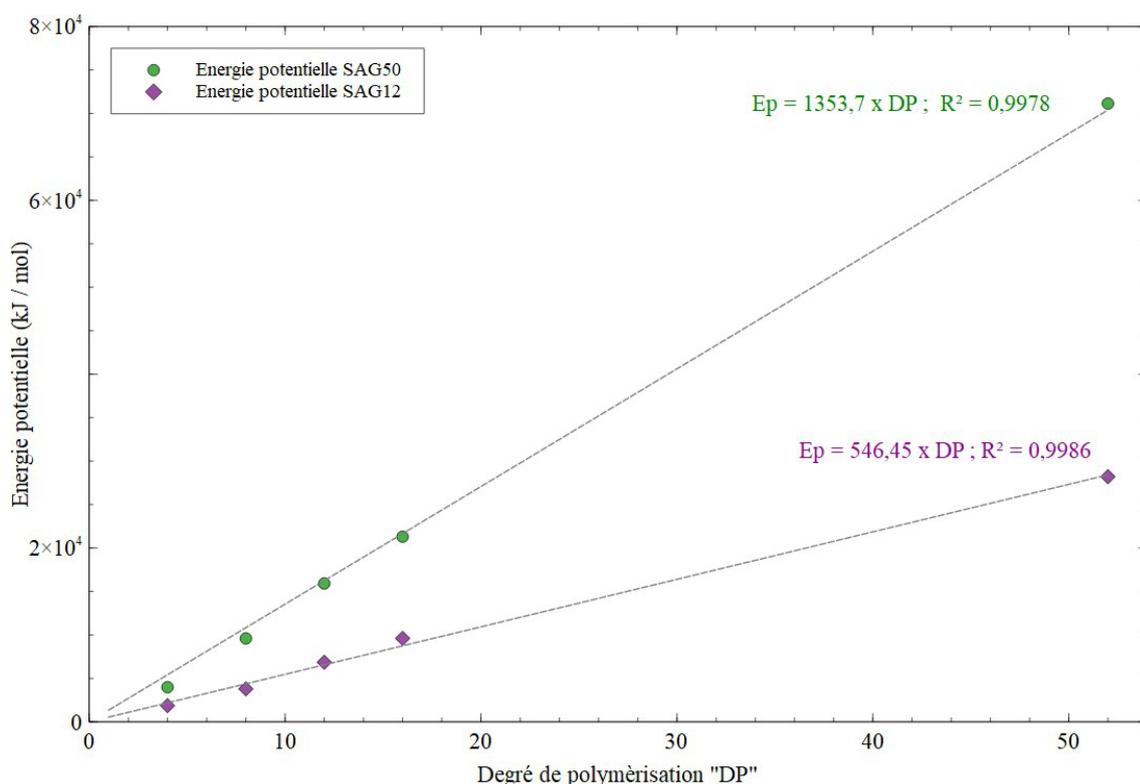


Figure 80 : Énergies potentielles estimées après minimisation de chaînes individuelles d'agarose estérifiées (de type SAG12 et SAG50) selon le degré de polymérisation DP.

Comme attendu, la **figure 80** met ici en évidence une incrémentation quasi-linéaire de l'énergie potentielle théorique d'une macromolécule lorsque le nombre d'unités de répétition augmente. Cette énergie a été systématiquement minimisée pour réduire les interactions incontournables entre les groupements voisins. Concrètement, pour l'agarose commerciale définie avec un DP égal à 52, l'écart d'énergie entre SAG12 et SAG50 est supposé correspondre à l'énergie d'encombrement stérique générée par le supplément en groupements latéraux *succinates*. Lorsqu'on passe de 12 à 50% de groupements succinates incorporés à une chaîne d'agarose, nous constatons que cela se traduit par une augmentation énergétique de près de 150% attribuable par hypothèse à un supplément d'encombrement stérique. Au regard des résultats obtenus, ce supplément énergétique ΔE_{int} , apporté par l'encombrement stérique, s'écrit approximativement : $\Delta E_{int} = EP_{SAG50} - EP_{SAG12} \# 1353,7 * DP - 546,45 * DP = 807,25 * DP$

Par hypothèse, plus il y a de fonctions succinates apportées, plus les macromolécules individuelles adoptent une conformation « déployée » à température ambiante pour limiter

l'encombrement stérique induit par ces groupements latéraux volumineux. En effet, à titre d'exemple, la **figure 81** illustre ce phénomène via une macromolécule d'agarose estérifiée à 50% (SAG50) dont le DP est ici fixé à 16. On y distingue un effet de déploiement moléculaire, prépondérant à l'enroulement, ce qui augmente la surface de contact vis-à-vis d'un solvant et facilite ainsi la solubilisation dans l'eau à température ambiante.

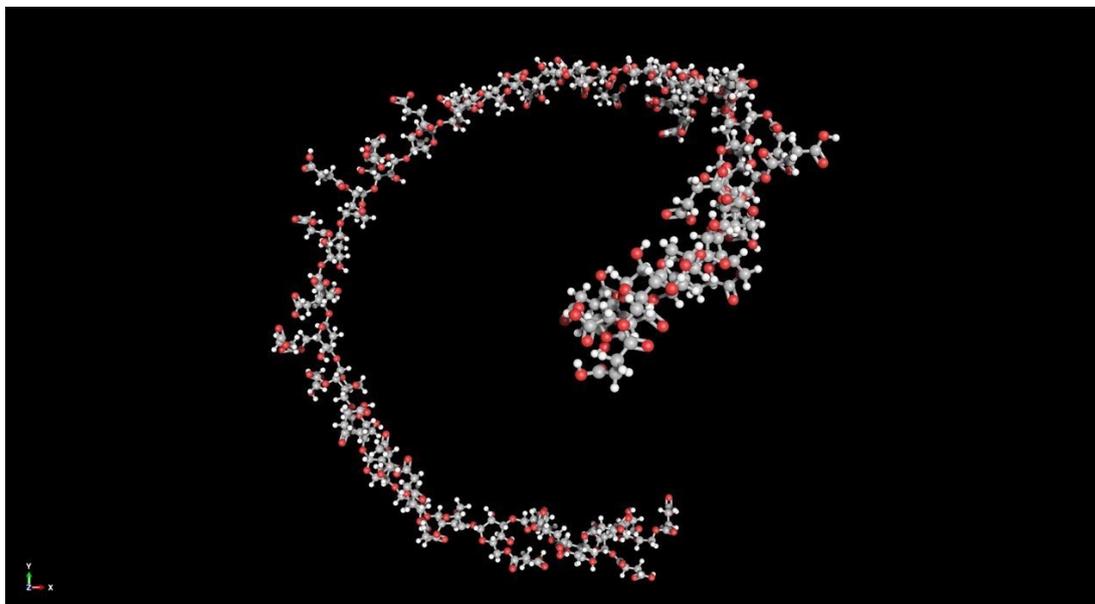


Figure 81 : Conformation la plus stable adoptée par une macromolécule estérifiée de type SAG50
(ici, DP=16)

A contrario, la **figure 82** montre une macromolécule d'agarose non estérifiée qui a plutôt tendance à s'enrouler, ce qui ne facilite pas la solubilisation dans l'eau à température ambiante :

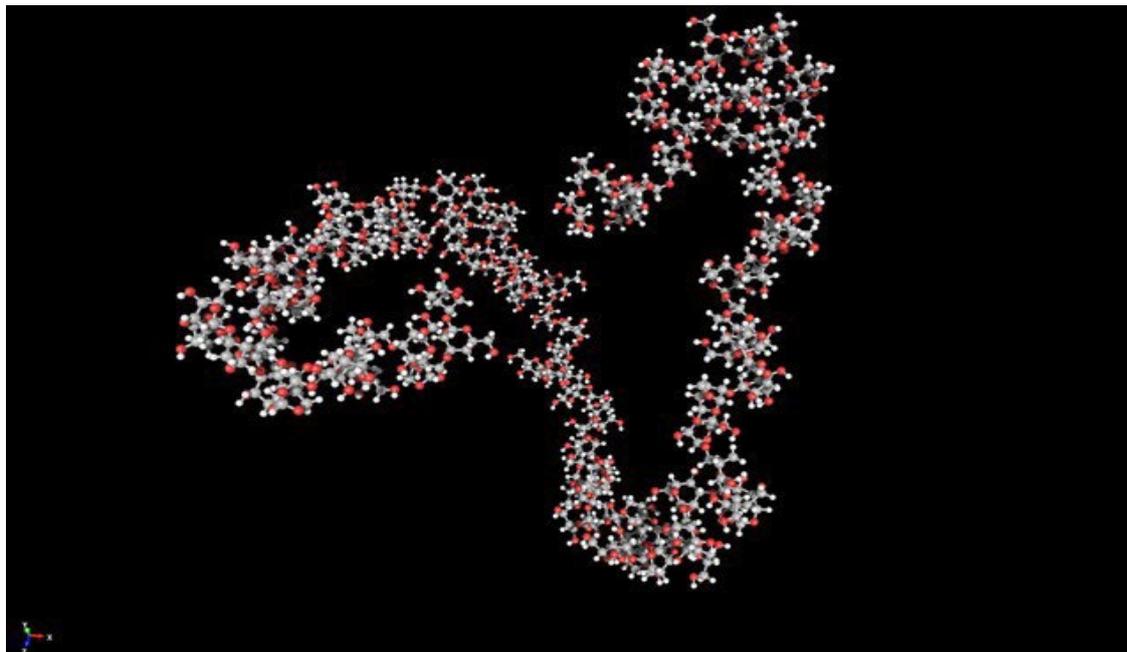


Figure 82 : Conformation la plus stable adoptée par une macromolécule d'agarose AG0 (DP=52)

- **Problématique expérimentale :** faciliter l'aptitude à la gélification des succinates d'agarose.

Nous avons vu que les succinates d'agarose (SAG12 ou SAG50) mis au point présentent l'avantage d'être plus faciles à solubiliser dans l'eau que l'agarose (AG0) et nettement moins visqueux pour envisager un écoulement aisé. Toutefois, ils n'ont pas permis de mettre en œuvre une gélification marquée et mesurable expérimentalement, malgré le fait que les fonctions CO_2H libre sont susceptibles de créer des ponts intermoléculaires par liaisons hydrogènes. La gélification par ce type de mécanisme, propre à l'agarose AG0, ne semble pas s'établir. Ce point est bloquant pour s'engager dans un processus de "gel casting". Notre idée a donc été de vérifier la faisabilité de gélifier le succinate d'agarose, profitant de l'existence des groupements latéraux à terminaison CO_2H , ionisables et normalement propices à des mécanismes de chélation. Sur la base de connaissances sur l'alginate apte à gélifier en présence de certains cations (formateurs de réseau), nous avons tenté une approche expérimentale à l'aide d'un sel d'yttrium. La **figure 83** propose un état structural de deux macromolécules initialement isolées de SAG50, rapprochées par complexation trivalente entre Y^{3+} et ligands CO_2^- issus des succinates latéraux de chaque squelette carboné.

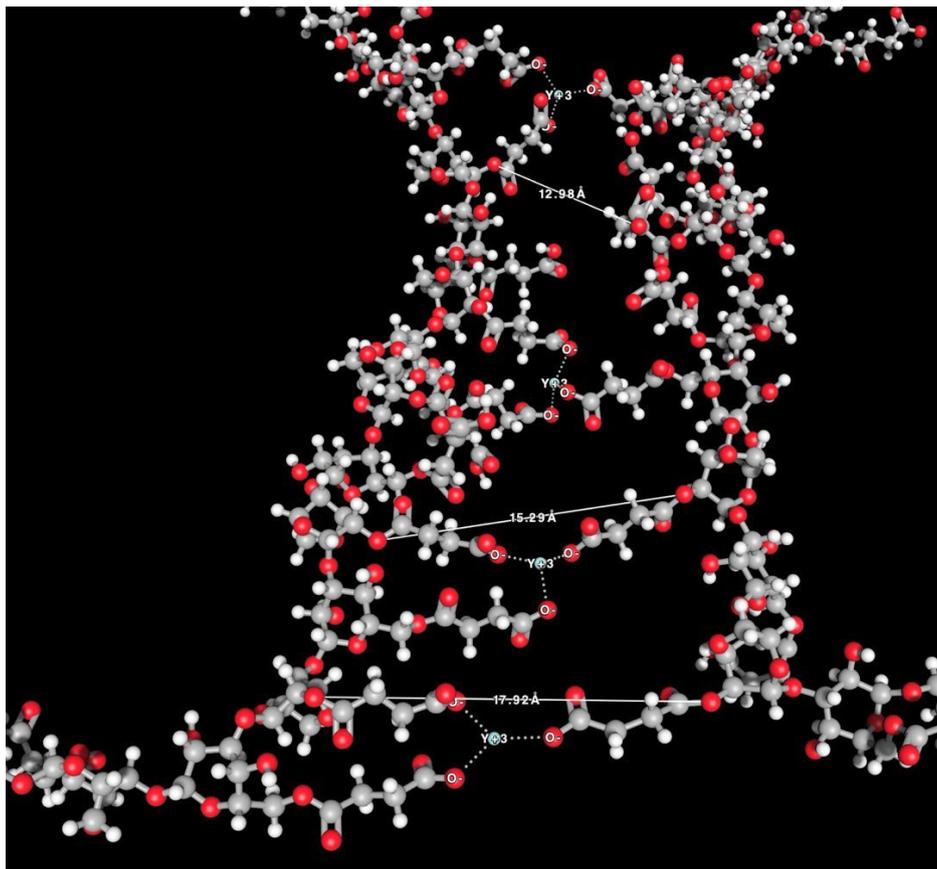


Figure 83 : Simulation d'une chélation aléatoire de deux macromolécules de succinate d'agarose (SAG50) par des cations Yttrium (Y^{3+})

Avant toute expérimentation, nous avons réalisé en amont diverses simulations de réticulation du succinate d'agarose SAG50 par l'yttrium. Afin de faciliter la réticulation recherchée, il est apparu pertinent d'assurer la formation de liaisons ioniques, entre les cations Y^{3+} et les groupements latéraux sous leur forme la plus réactive, à savoir carboxylate ($R-CO_2^-$). Ces derniers correspondent en pratique à des sels de sodium accessibles par simple dissolution dans une solution aqueuse enrichie en base faible (ex : $NaHCO_3$ aq). La **figure 83** illustre le résultat d'une réticulation de deux chaînes initialement déployées, à l'aide de quelques cation Y^{3+} . Ces chaînes parviennent à se rapprocher parallèlement sans se gêner dans leur état énergétique minimisé, la distance entre deux chaînes après complexation restant en moyenne inférieure à 20 Å (ici entre 12 et 18 Å). D'un point de vue structural, il est probable que les macromolécules s'arrangeront de façon prépondérante sous la forme de macro-*échelles* interconnectées où les ponts organométalliques $(-O-CO-CH_2CH_2-COO-)_3Y$ assurent la consolidation des édifices au cours de la gélification.

En pratique, des essais ont été réalisés pour valider l'hypothèse qu'une gélification du succinate d'agarose peut avoir lieu en présence de cations tels Y^{3+} . Le protocole choisi a été le suivant :

Une solution d'agarose modifiée SAG12 à 1% (w/w) a été préparée par dissolution à $60^{\circ}C$ à partir de 0,4g ajouté dans 40 mL d'eau distillée. Le pH de cette solution est de 7,8.

- Premiers tests sur la solution aqueuse de SAG12 : ajout de Y^{3+} à pH=7,8

Une solution d'acétate d'yttrium contenant 25 g/L de cations Y^{3+} est ajoutée à l'aide d'une micropipette de 200 μL (quantité équivalente à 5 mg, soit 281 μmol d'yttrium) à 2 ml de la solution d'agarose SAG12. Les ajouts successifs sont effectués alors que la solution est encore chaude, à une température supérieure à $60^{\circ}C$.

- Seconds tests sur la solution aqueuse de SAG12 : ajout de Y^{3+} à pH=9,5

Les seconds tests ont été réalisés en milieu basique. Ce changement de pH a pour but de permettre une meilleure interaction entre molécules d'agarose modifiées et les cations ajoutés. Une base faible a été choisie afin d'éviter la dégradation éventuelle des macromolécules par saponification par exemple. Ainsi 0,5 g de bicarbonate de sodium a été ajouté préalablement aux 2 ml de solution SAG12, à une température de $60^{\circ}C$ pour atteindre un pH de 9,5. Ensuite, 200 μL de la solution d'acétate d'yttrium sont ajoutés et la solution d'agarose abandonnée jusqu'à retour à température ambiante.

Résultat visuel : Dans chacun des cas (pH=7,8 ou 9,5), aucun changement n'est notable dans la solution au cours du retour naturel à température ambiante. Un refroidissement provoqué jusqu'à $5^{\circ}C$ fait apparaître un précipité blanc dans la solution sans gélification volumique et sans impact sur la viscosité. Ce précipité disparaît systématiquement lorsque la température remonte au-delà de $40^{\circ}C$.

En conclusion, aucune gélification en volume n'a pu être observée expérimentalement et oblige à explorer davantage cette voie en jouant notamment sur les concentrations en réactifs mis en jeu. Le précipité blanc mis en évidence à une température proche de $0^{\circ}C$ est probablement constitué de chaînes d'agarose qui précipitent à cause d'une instabilité thermodynamique dans le milieu. Ces quelques tests montrent que les ajouts d'yttrium n'ont pas permis de déclencher une gélification des esters d'agarose, excluant à ce stade une utilisation pour entreprendre du "gel casting" de matériaux céramiques. Afin de bénéficier des avantages que présente une matrice polymérique usuelle (de type acrylamide par exemple) dans

sa capacité à gélifier à température ambiante et ceux d'une matrice polysaccharide sans toxicité reconnue, nous avons choisi d'étudier l'alginate de sodium. Ce dernier permet de lever le problème d'une thermodépendance constatée pour l'agarose (imposant de travailler à une température supérieure à 60°C) et de contrôler l'activation de la gélification par simple ajout d'un cation approprié. Les résultats obtenus dans le cas d'une utilisation d'alginate à la place de l'agarose sont présentés au chapitre suivant.

Chapitre IV : Elaboration de prothèse dentaire par “gel casting” en utilisant de l’alginate de sodium

A. Mécanisme de gélification

Les alginates sont des polysaccharides anioniques, non ramifiés et d’origine naturelle issus d’algues brunes comme les laminaires ou les fucus [148]. Ils sont couramment utilisés dans l’industrie agroalimentaire, pharmaceutique, biomédicale ou encore dans les textiles. Leur caractère non toxique, leur biocompatibilité, ainsi que leur capacité à stabiliser des émulsions leur donnent un attrait certain. Ils sont constitués de deux oses. En premier, l’acide α -L-guluronique (G) (**figure 84 a**), en second l’acide β -D-mannuronique (M) (**figure 84 b**).

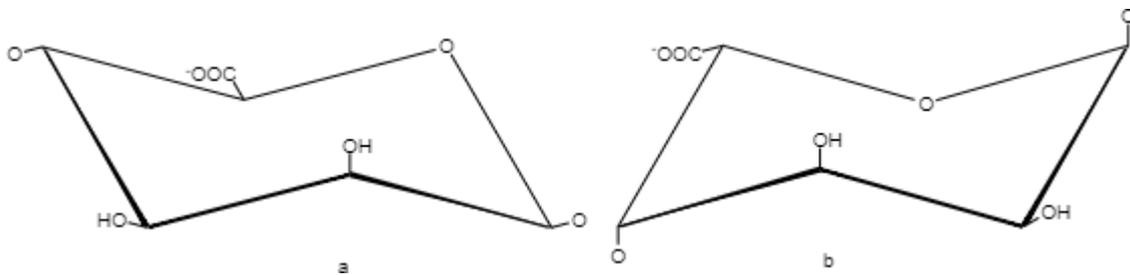


Figure 84 : *a) acide D-mannuronique (M) b) acide L-guluronique (G)*

Ces oses s’organisent dans des proportions et séquences variables selon une chaîne non ramifiée [149]. L’organisation la plus courante est une longue chaîne d’homopolymères constituée d’acide L-guluronique (G) où s’intercalent des zones plus riches en acide D-mannuronique (M) [149] comme indiqué sur la **figure 85**.

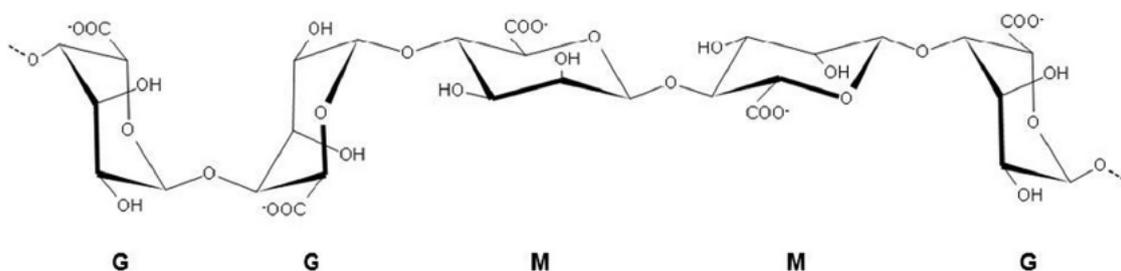


Figure 85 : *Séquence de la chaîne d’un alginate [150].*

Cette structure dépend de nombreux facteurs comme le type d’algue dont les alginates sont extraits, la période de récolte, son âge ou encore son origine géographique.

Les alginates sont majoritairement utilisés pour leur capacité à former des gels lorsqu'ils sont mis en présence de cations [150]. La mise en présence d'alginate avec des cations bivalents ou trivalents induit la formation de complexes de polyélectrolyte [151] et permet la formation de réseau en volume.

L'interaction alginate et Ca^{2+} est le cas d'un cation bivalent le plus étudié. Un premier mécanisme de gélification a été proposé en 1973 par Grant *et al.* [152]. Dans ce mécanisme, les ions Ca^{2+} interagissent avec les groupements G. Lorsque ces groupements sont côte à côte ils permettent de créer une cavité dans laquelle les ions sont retenus par chélation. À ce stade, une seconde cavité « GG » peut se lier avec l'ion et l'ensemble (**figure 86**). Les ions en interaction avec les six atomes d'oxygène de leur groupement G ainsi qu'un atome d'oxygène d'une molécule d'eau forment une structure stable [152]. Cette stabilité permet une association des différentes structures.

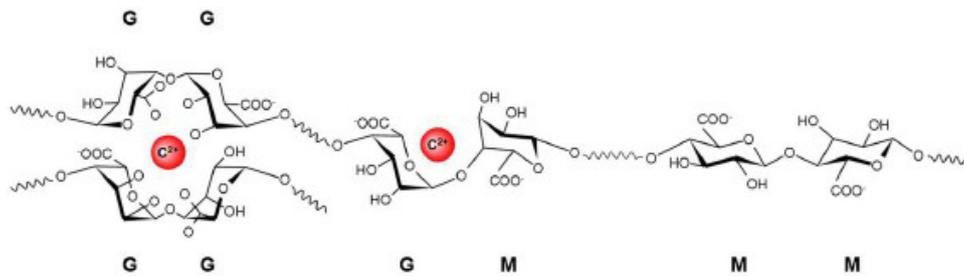


Figure 86 : Structure boîte à œufs des alginates avec des ions Ca^{2+} [150]

L'association des différents groupes « GG » et des différentes chaînes polymériques aboutit par chélation à la formation d'une macrostructure appelée boîte à œufs (**figure 87**). Cette macrostructure occupe un large volume et forme un gel stable.

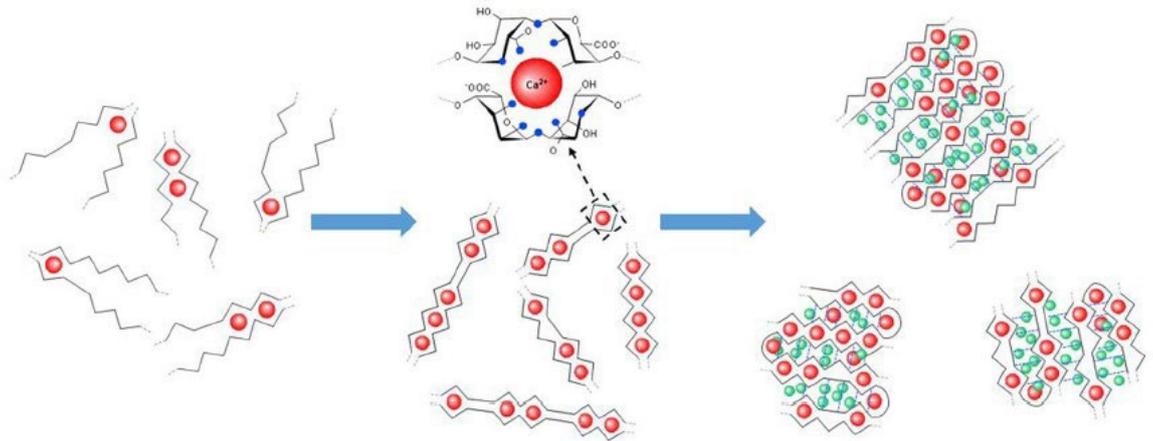
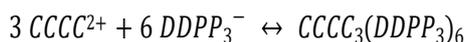


Figure 87 : Formation de la structure boîte à œuf de l’alginate de sodium avec en rouge les ions Ca^{2+} et en vert les ions Na^+ , en bleu les atomes d’oxygènes interagissant par chélation [150]

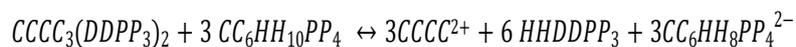
Les ions bivalents comme les ions trivalents permettent la gélification des alginate. Les gels obtenus par ces derniers présentent souvent de meilleures propriétés mécaniques ainsi qu’une plus grande stabilité, car les ions trivalents permettent la formation des structures boîtes à œufs dans trois directions de l’espace contrairement aux ions divalents qui ne le permettent que dans deux directions. Ainsi, les ions Fe^{3+} et les ions Al^{3+} peuvent former des réseaux plus stables [150].

B. Procédé de “gel casting” utilisant l’alginate de sodium dans la littérature

.Il convient de préciser que le mécanisme de gélification par la réaction entre l’alginate de sodium et les cations bivalents ou trivalents est très rapide, ce qui implique une voie détournée pour gélifier le mélange. Ainsi, Wang *et al.* utilisent un agent de chélation intermédiaire pour contrôler la cinétique de gélification et mettre en forme du carbure de silicium [153]. Le schéma du procédé utilisé dans cette étude est donné en **figure 88**. Les auteurs commencent par obtenir une solution d’alginate de sodium par dissolution à chaud pendant 48 heures. Ils ajoutent à cette solution le dispersant et la poudre de carbure de silicium ainsi qu’une solution dans laquelle l’agent de chélation (l’hexamétaphosphate de sodium) et l’agent de consolidation ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ont été préalablement mélangés. L’agent de chélation et celui de consolidation réagissent ensemble en formant un complexe selon l’équation suivante [154].



L'ensemble de ce mélange est ensuite homogénéisé dans une jarre avec des billes pendant 24 heures. À ce stade il est possible d'ajouter de l'acide adipique qui va progressivement dégrader le complexe selon l'équation ci-dessous [154].



Cette réaction libère lentement des cations Ca^{2+} qui réagissent avec l'alginate et permettent la gélification. Le passage par un agent de chélation intermédiaire permet une prise plus contrôlée avec des temps de gélification allant de 30 minutes à 5 heures [153].

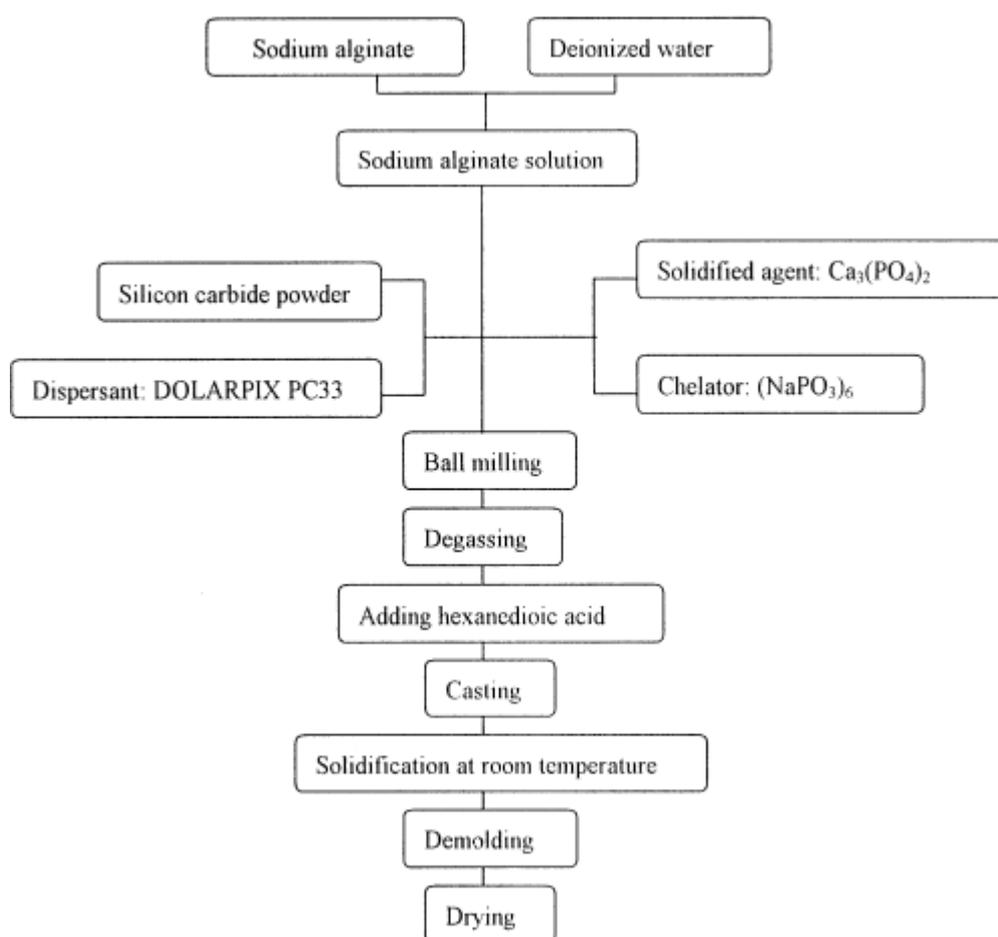


Figure 88 : Schéma du procédé de mise en forme par gel casting à partir d'alginate de sodium et utilisant un agent de chélation intermédiaire [153]

D'autres auteurs, comme Ma *et al.* [155] utilisent les variations de la solubilité en fonction de la température d'un iodate de calcium pour induire la gélification. Ceci permet de

mettre en forme de l'alumine possédant une microstructure décrite comme dense avec une résistance à la flexion de 320 MPa [155].

En conclusion l'alginate de sodium offre, par son mécanisme de gélification chimiquement activée, une grande flexibilité de procédé pour le "gel casting". Ainsi, il est possible de travailler des techniques se rapprochant de celles utilisées pour d'autres agents gélifiants biosourcés comme la gélatine ou l'agarose. Il est également possible de se rapprocher des méthodes utilisées avec l'acrylamide mettant en jeu une gélification activée par l'incorporation au mélange d'un agent « amorçeur » (générateur de radicaux pour l'acrylamide et acide pour attaquer un complexe pour l'alginate). Enfin, il est possible de travailler avec des procédés utilisant la cinétique rapide de la gélification de l'alginate et les mécanismes de diffusion pour élaborer des pièces céramiques par "gel casting".

C. Expérimentation : "gel casting" à partir d'alginate de sodium

1. Caractérisation de l'alginate de sodium

L'alginate de sodium utilisé dans cette étude est produit par la société Sigma-Aldrich. Il se présente sous la forme d'une poudre brune soluble dans l'eau et contient peu d'impuretés. Cette poudre dispersée dans l'éthanol a été observée au microscope optique sous un grossissement de 2,5.

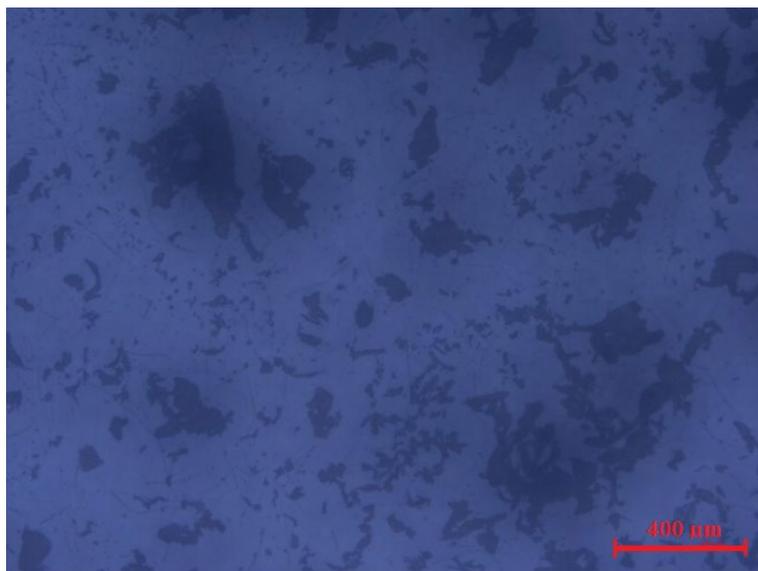


Figure 89 : Particules d'alginate de sodium dispersées dans l'éthanol puis séchées pour observation au microscope optique. Grossissement : x2,5.

L'image donnée en **figure 89** montre qu'il est possible d'observer des particules de forme allongée (longueur de 10 μm à 300 μm et largeur allant de 5 μm à 100 μm). La masse molaire de cette molécule a été déterminée en utilisant la même méthode et le même matériel (colonne, enceinte thermostatée, solvant...) que pour la détermination de la masse molaire de la molécule d'agarose. Le mode opératoire ainsi que les différents paramètres sont donnés dans le chapitre III partie modification de l'agarose. Le chromatogramme de l'alginate de sodium permettant cette détermination est présenté à la **figure 90**.

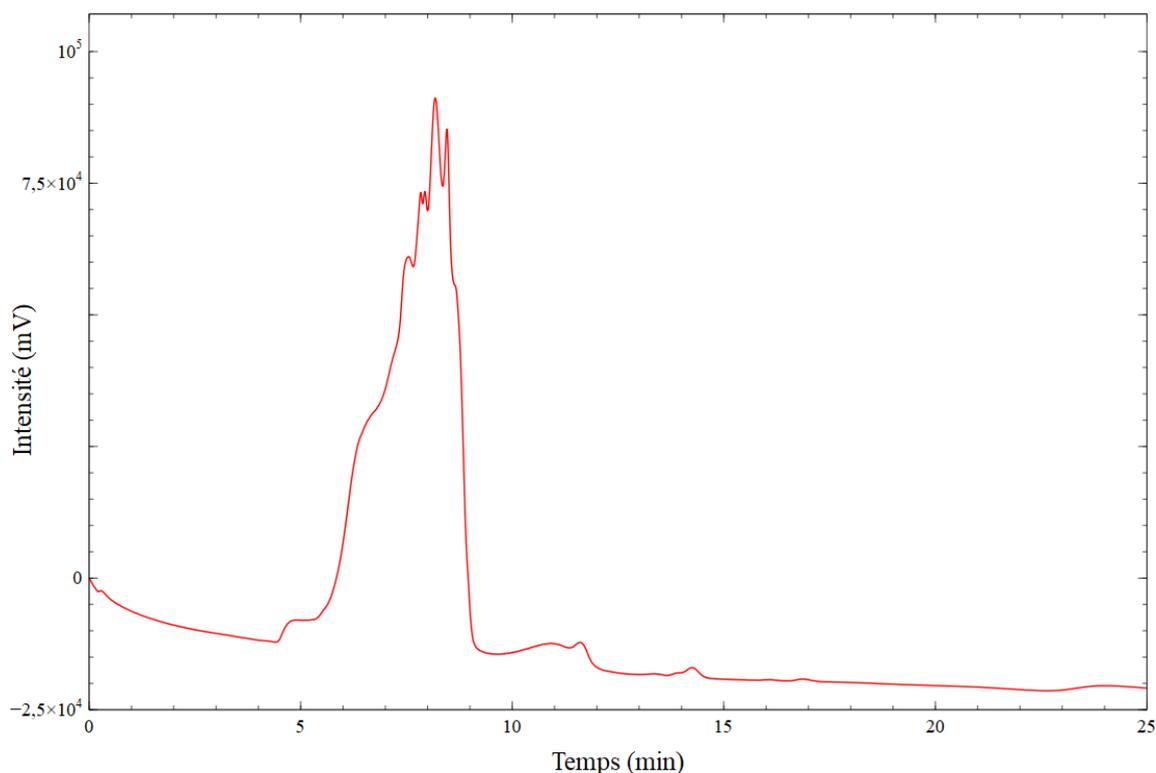


Figure 90 : Chromatogramme de la molécule d'alginate de sodium

Les calculs permettant la détermination de la masse molaire en nombre (M_n) et en poids (M_w) sont décrits en annexe 8.

$$M_n = 111122222 \text{ g.mol}^{-1}$$

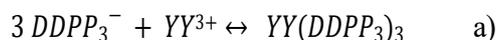
$$M_w = 111112211 \text{ g.mol}^{-1}$$

Sachant que la masse molaire d'une unité d'alginate de sodium est de 195 g.mol^{-1} , nous pouvons en déduire que les chaînes individuelles d'alginate sont constituées d'environ 130 unités de répétition.

2. Procédé n°1 : Utilisation d'agent de complexation intermédiaire

D'après la littérature, ce procédé permet de réguler les cinétiques de réaction de l'alginate pour l'adapter au procédé "gel casting". Cependant, dans le cas de la zircone stabilisée avec 3% molaire d'yttrium, l'exploitation de cations Ca^{2+} pour une mise en forme visée par "gel casting" n'est pas appropriée car la présence de ce cation peut avoir un effet déstabilisant sur la zircone. Il apparaît plus pertinent d'envisager la formation de structures « boîte à œufs » avec l'aide de cations liants comme Y^{3+} pour contourner cet effet déstabilisant. L'idée du présent travail a donc été de s'inspirer des procédés collectés dans la littérature exploitant des complexes intermédiaires, notamment l'acétate d'yttrium dans un rôle de chélatant. Si les réactions décrites dans la littérature à partir d'ions calcium sont connues avec l'alginate de sodium, ce n'est pas le cas à partir de cations d'yttrium. Ainsi, il a été supposé que les réactions mises en jeu s'apparentent à celles mises en évidence par leur homologue à base de calcium, selon deux principales étapes :

- La création d'un complexe intermédiaire par réaction entre l'hexaméthaphosphate de sodium et des ions selon l'équation a)



- La dégradation du complexe formé par l'acide adipique selon l'équation b)



Ces réactions sont supposées conduire à une libération contrôlée d'ions yttrium dans le milieu provoquant une gélification des suspensions contenant de l'alginate. Pour vérifier ces hypothèses, deux types d'essais ont été réalisés : selon la concentration initiale en yttrium (6,7 g/l ou 13,3 g/l) et selon la concentration en acide adipique utilisée pour détruire le complexe formé.

Expérimentalement, l'acétate d'yttrium (1 équivalent) et l'hexaméthaphosphate de sodium (1,10 équivalent) sont mélangés sous agitation grâce à un barreau aimanté dans 10 ml d'eau distillée pendant 30 minutes. Les masses et concentrations associées aux trois mélanges étudiés sont regroupées dans le **tableau 6**:

Tableau 6 : Formulation des mélanges pour la chélation intermédiaire

	Masse d'acétate d'yttrium	[Y ³⁺]	n _{yttrium}	Masse l'héxaméthaphosphate de sodium	[HMPS]	n _{HMPS}
Mélange 1	0,1995 g	6,7 g/L	1,5 mmol	0,1995 g	6,7 g/L	1,5 mmol
Mélange 2	0,3991 g	13,3 g/L	3,0 mmol	0,3991 g	13,3 g/L	3,0 mmol
Mélange 3	0,3991 g	13,3 g/L	3,0 mmol	0,3991 g	13,3 g/L	3,0 mmol

En parallèle, nous avons préparé une suspension céramique (10 ml ; 33% volumique) contenant 0,2 g d'alginate. Après mélange avec la solution de cations, nous avons obtenu 20 ml de suspension céramique (20% volumique), équivalente à 1% massique d'alginate par rapport à la masse d'eau. La répartition des quantités utilisées pour obtenir ces suspensions est donnée dans le **tableau 7**:

Tableau 7 : Formulation d' une suspension céramique à base d' alginate

Poudre TZ-3YSE	Eau distillée	Dispersant (Dolapix CE 64)	Alginate de sodium
30,25 g	10 ml	0,300 g	0,2 g

Après 30 minutes d'agitation, le mélange contenant le complexe devient homogène. L'acide adipique (3,30 équivalents) est ensuite additionné et le milieu réactionnel est agité pendant 30 minutes. Les masses d'acide adipique utilisées pour chacun des mélanges sont données ci-après. En dernière étape (**tableau 8**), le mélange (1, 2 ou 3) obtenu est versé dans le moule et laissé pendant 24 heures à température ambiante. A l'air libres.

Tableau 8 : Quantité d'acide adipique

Mélange concerné par l'acidification	Masse acide adipique	n _{acide}
Mélange 1	0,7234 g	4,9 mmol
Mélange 2	1,4468 g	9,9 mmol
Mélange 3	1,9290 g	13,2 mmol

En bilan, les essais entrepris n'ont pas démontré une gélification lors de l'ajout d'acide adipique dans l'intervalle 0-24 h, quel que soit le mélange. Cela va dans le sens de la formation d'un complexe Y(PO₃)₃ qui tend à neutraliser les ions yttrium, empêchant toute gélification lors de l'ajout d'alginate à cause de l'absence d'ions Y³⁺ libres en solution. Nous nous attendions à

ce que l'ajout d'acide adipique soit capable de dégrader le complexe $Y(PO_3)_3$. A priori, l'acide adipique n'est pas le bon réactif.

En conclusion, il a été possible d'inhiber préalablement le formateur de réseau que constituent les ions yttrium. L'objectif était de ralentir une gélification trop rapide de la suspension. Cependant, la combinaison du complexe $Y(PO_3)_3$ avec l'acide adipique ne permet pas un relargage d'ions libres, formateur de réseau. Des acides avec un pKa plus faible ($pK_{a1\text{acide adipique}}=4,43$; $pK_{a2\text{acide adipique}}= 5,42$) pourraient être de bons candidats de substitution à tester dans de futurs travaux. Ce procédé de mise en forme nécessite de larges ajouts de composés inorganiques qui tendent quantitativement à polluer le matériau final. Des méthodes alternatives utilisant par exemple les variations de solubilité d'un sel en fonction de la température ou utilisant des mécanismes de diffusion permettraient de contrôler la gélification tout en limitant cette pollution évoquée.

3. Procédé n°2 : Diffusion et gélification locale

a. Le procédé : matériel et méthodes

Le procédé n°1 n'ayant pas permis d'aboutir à une mise en forme de pièces céramiques par gel casting., ainsi, plusieurs méthodes alternatives ont été imaginées. Parmi toutes ces nouvelles méthodes, l'utilisation de mécanismes de diffusion nous a semblé très prometteuse grâce notamment à sa facilité de mise en œuvre et sa polyvalence. L'idée de cette technique est décrite dans le schéma (**figure 91**). Tout d'abord, un dépôt d'une solution riche en cations est réalisé sur le substrat. L'eau est éliminée par évaporation, formant des dépôts de sels sur la surface (B) avant d'être mis en contact avec une suspension céramique contenant de l'alginate de sodium (ici en vert). Par dissolution / diffusion (étape C), les cations migrent dans la suspension et réagissent avec l'alginate de sodium qui gélifie très rapidement. Il en résulte la formation d'une peau gélifiée, répliquant la forme de la surface de dépôt (étape D).

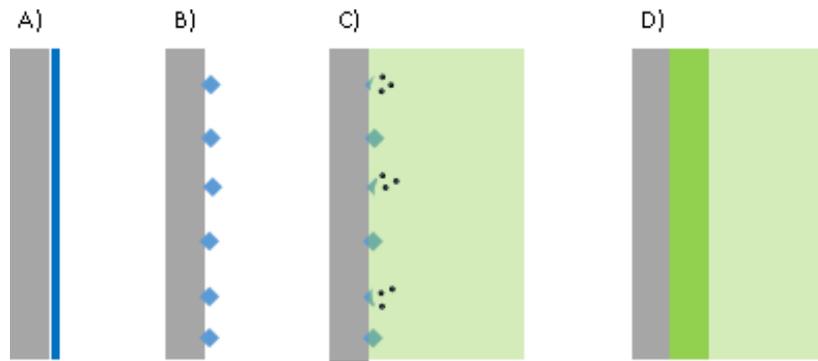


Figure 91 : Schéma des différentes étapes du procédé de mise en forme par diffusion ; A) dépôt solution de cations B) cristallisation après séchage C) ajout de la suspension contenant de l'alginate et dissolution des cristaux D) gélification locale en suivant le front de diffusion des cations

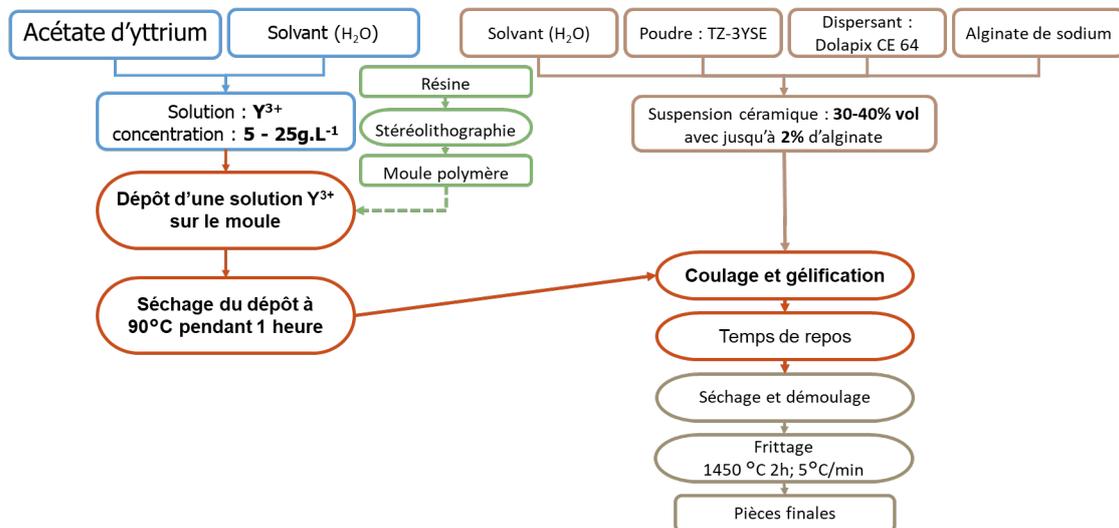


Figure 92 : Schéma du procédé de gel casting à partir d'alginate de sodium et utilisant la diffusion

La **figure 92** décrit les principales étapes de ce procédé mettant en jeu la préparation maîtrisée d'une solution d'acétate d'yttrium et d'une suspension céramique. A partir d'une forme acétate, plusieurs concentrations en yttrium ont été préparées en solution aqueuse : 1, 5, 10, 15, 20 et 25 g/L. Les masses d'acétate d'yttrium pour l'élaboration de 100 ml de chacune des solutions sont données dans le tableau en annexe 9. La solubilité maximum de l'acétate d'yttrium à 20°C se situe autour de 35g/L en yttrium.

Par ailleurs, les suspensions contenant de l'alginate sont obtenues par mélange au broyeur planétaire d'une solution à base d'alginate de sodium, de dispersant et de poudre céramique. Des études rhéologiques ont été menées sur ces solutions et suspensions contenant de l'alginate. Les viscosités de cinq solutions contenant (0,50%, 1,00% 1,25% 1,50% et 2,00%)

ont été déterminées lesquelles ont permis d'observer une évolution à 20°C entre viscosité et concentration en alginate (**figure 93**).

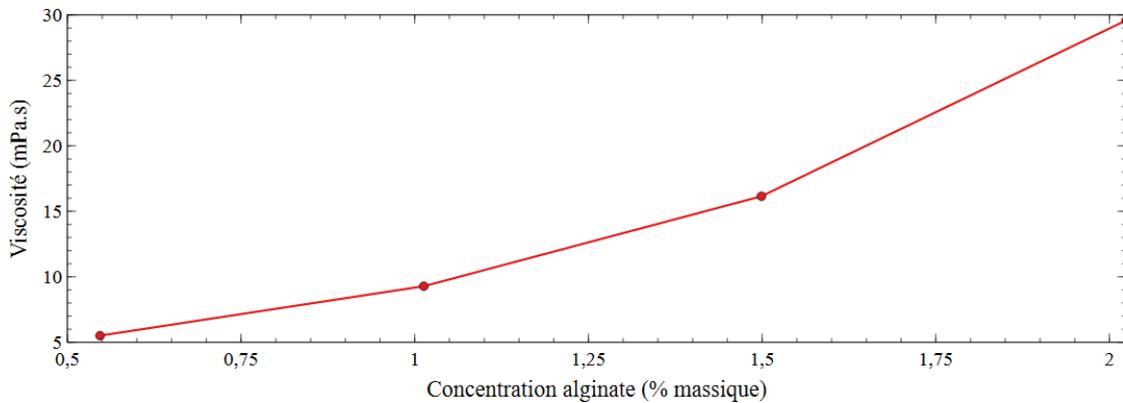


Figure 93 : Viscosité d'une solution d'alginate de sodium à 20°C en fonction de la concentration en alginate

L'augmentation de la viscosité évolue logiquement selon une concentration croissante en alginate et démontre un contrôle simple et reproductible de la viscosité initiale à 20°C. Pour les suspensions céramiques, une évolution comparable a été notée lorsque la teneur en solide augmente. Cela signifie que les fortes concentrations en alginate associées à la présence d'une poudre conduisent à une augmentation importante de la viscosité, compliquant ainsi le coulage de la suspension. Les différents essais ont montré qu'une viscosité acceptable (expérimentalement inférieure à 1000 mPa.s) pouvait être atteinte avec une concentration en alginate inférieure à 1,5% par rapport à la masse d'eau, avec une teneur en solide inférieure à 35% volumique. Les viscosités des suspensions à base d'alginate présentent sensiblement les mêmes valeurs que celles à base d'agarose pour des formulations similaires.

En pratique, la solution d'yttrium et la suspension céramique sont combinées pour élaborer des pièces céramiques par gel casting. Un volume précis d'yttrium est ainsi versé dans les moules. A l'aide d'un pinceau, la solution obtenue est étalée à la surface du moule afin de permettre la formation d'un dépôt homogène. Le dépôt sec se forme au sein d'une étuve maintenue à 80°C pendant 1 heure. Après séchage complet, les moules sont récupérés pour être remplis de la suspension céramique. Le dépôt d'yttrium va donc se dissoudre dans la suspension, diffuser et réagir avec l'alginate de sodium présent. Cela forme une couche permettant la réplique de la forme du moule. Par ce procédé il est possible de travailler avec des moules en une ou deux parties (cas de l'agarose). Cependant, les résultats qui seront présentés sont

issus d'essais réalisés avec un seul moule afin d'éviter les problèmes de fissuration dus au phénomène de retrait.

b. Résultats : élaboration de coques par gel casting

En appliquant le protocole décrit précédemment, plusieurs essais ont été réalisés afin de déterminer l'influence des concentrations en yttrium et en alginate sur la qualité des pièces obtenues, ainsi que l'influence du temps de mise en contact de la suspension avec la solution réactive de cations.

Tout d'abord, pour apprécier le rôle de la concentration en yttrium, des échantillons ont été réalisés à partir de quatre solutions à base d'yttrium (0,50%, 0,75%, 1,00% et 1,50%) et de quatre solutions de concentrations en alginate (10, 15, 20 et 25 g/l). Les valeurs d'épaisseur des échantillons obtenus après séchage et frittage sont présentées en fonction des concentrations en matières premières à la **figure 94** (en bleu pour l'yttrium et en rouge pour l'alginate). Pour ces échantillons, le temps de mise en contact entre la suspension et les cations a été fixé à 30 minutes.

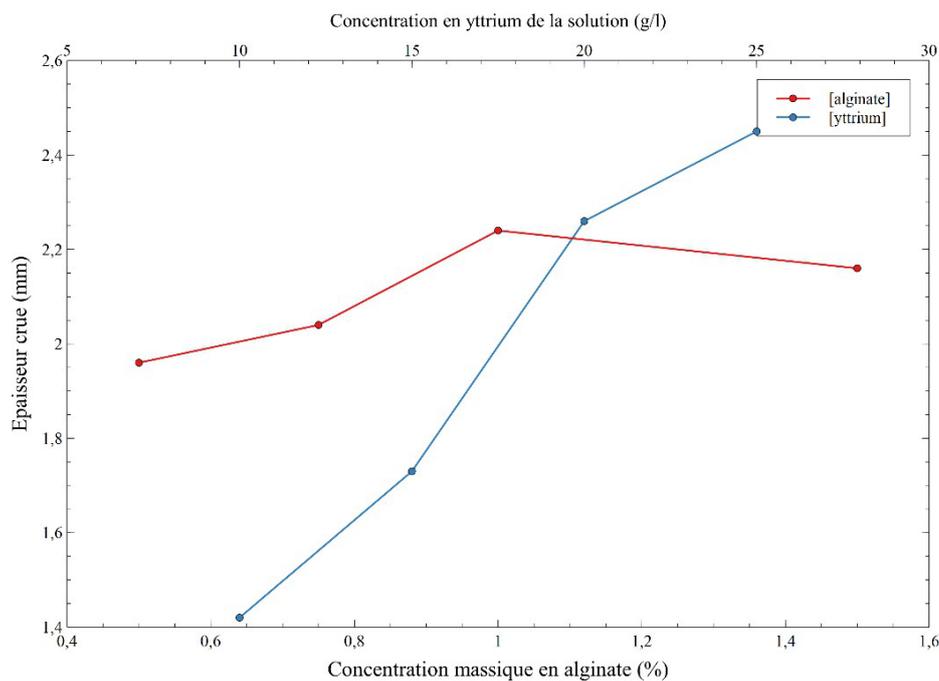


Figure 94 : Évolution de l'épaisseur des échantillons obtenus selon procédé n°2 et après frittage selon la concentration initiale choisie en agarose ou yttrium.

La **figure 94** montre simplement que la concentration en alginate a peu d'influence sur l'épaisseur de peau atteinte (1,4 à 1,9 mm) lorsqu'elle est comprise entre 0,5% et 2,0%. À l'inverse la concentration en yttrium des solutions joue un rôle manifeste sur l'augmentation de l'épaisseur des pièces. Pour une gamme de concentration en agarose plus importante, lorsque

que celle-ci passe de 10 g/l à 25 g/l, l'épaisseur augmente significativement passant de 1,2 à 2,1 mm. Ce résultat semble cohérent car la diffusion est favorisée lorsqu'on augmente la concentration initiale de notre matrice polymérique en solution. Pour des temps plus importants (>30 min), nous pouvons légitimement supposer une influence positive également sur l'épaisseur atteinte. Afin de le vérifier, des essais ont été entrepris à différents temps d'évolution à partir d'une suspension céramique à 30% volumique contenant 1% d'alginate gélifiée avec une solution réactive à 20 g/l.

Plusieurs échantillons sont ainsi préparés en variant le temps de mise en contact entre la suspension et les cations. Les résultats sont regroupés dans le graphique en **figure 95**.

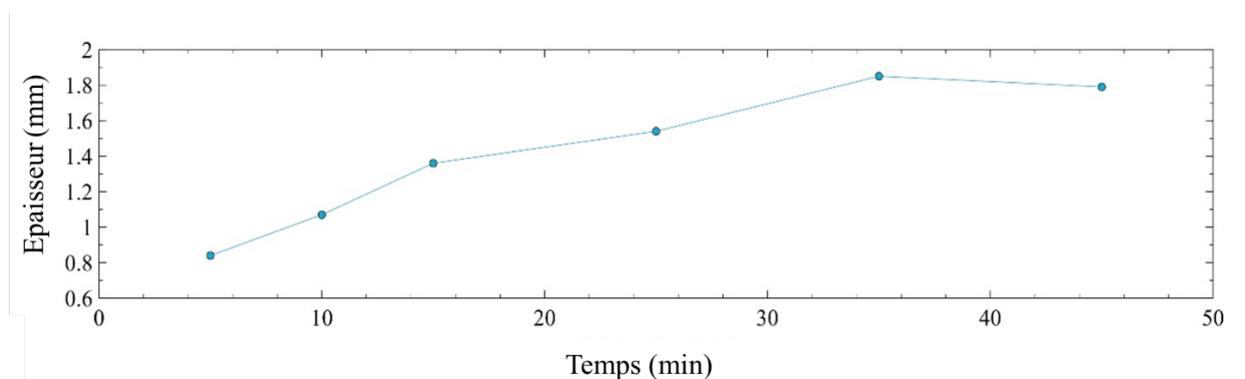


Figure 95 : Procédé n°2, épaisseur de pièces après frittage en fonction du temps de mise en contact entre la suspension et les cations

La **figure 95** démontre bien une augmentation de l'épaisseur des pièces frittées dépendante et corrélée au temps de présence de la suspension choisie dans le protocole d'élaboration. Il est donc possible de contrôler l'épaisseur des pièces en contrôlant le temps et/ou la concentration initiale en yttrium. Grâce à ce procédé et aux différents paramètres, il a été possible d'élaborer des pièces céramiques en forme de couronne dentaire. Une pièce obtenue par cette méthode est illustrée par les photographies des **figures 96a et 96b**.

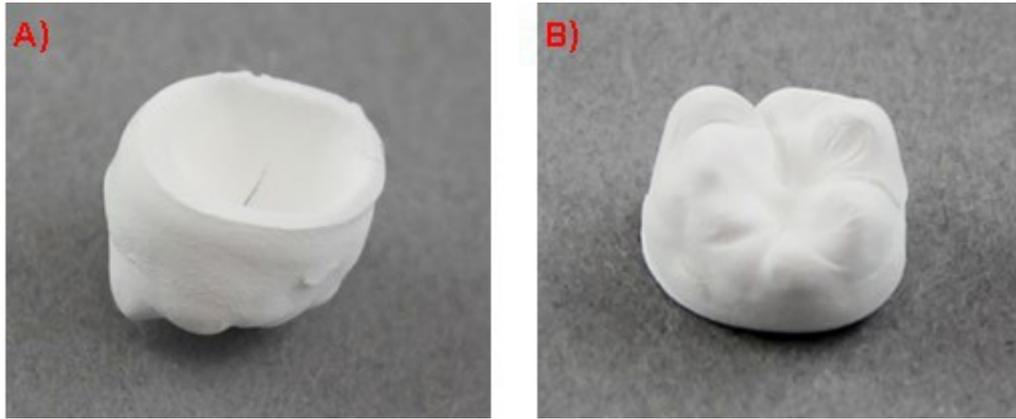


Figure 96 : Procédé n°2 ; pièce crue, densité relative après frittage 97% obtenue après un frittage à 1450 °C avec un palier de 2 heures **A)** intérieur de la couronne dentaire **B)** extérieur de la couronne dentaire

Ces photographies témoignent de la faisabilité de répliquer la forme des moules, cependant des petits défauts de mise en forme sont à préciser, se manifestant par de la fissuration et de la texturation. Les fissures formées sont probablement liées à la forme complexe des pièces et favorisées par le phénomène de retrait tandis que la texturation observée est supposée liée à la présence de dépôt de sel d'yttrium avant la gélification.

Par ailleurs, ces ajouts d'yttrium à une zircone déjà stabilisée entraînent une augmentation de concentration en yttrium au sein du matériau. Une étude des phases cristallographiques par diffraction des rayons X sur un échantillon obtenu par le procédé n°2 a mis en évidence la présence d'une phase plus riche en yttrium passant de 3% molaire à 5% molaire (**figure 97**)

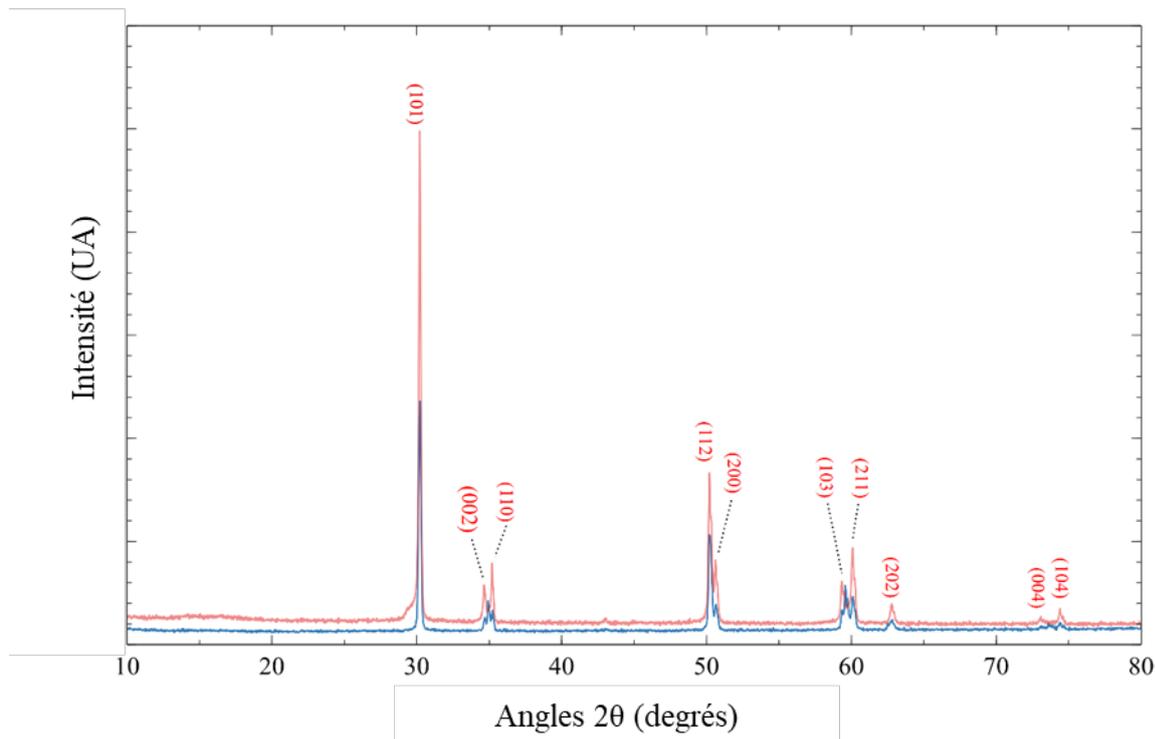


Figure 97 : diffractogramme des rayons X d'un échantillon obtenu par gel casting avec le procédé n°2 (en rouge la fiche ICDS : 01-075-9646 [156])

En conclusion, l'alginate est un gélifiant adapté au gel casting et bénéficiant de mécanismes chimiquement activés et contrôlables. Plusieurs méthodes pratiques peuvent être utilisées avec l'alginate de sodium, nous en avons testé deux : la première basée sur la capture préalable d'ion yttrium n'a pas permis l'obtention de pièces à cause de l'incapacité à dégrader le complexe $Y(PO_3)_3$ par l'acide adipique. La seconde à l'inverse présente des résultats très prometteurs, en termes de mise en forme et de possibilités d'optimisation. Cependant, ces deux techniques nécessitent encore des travaux et essais. En perspective, il serait intéressant d'étudier de façon plus approfondie les différentes associations agent complexant / acide afin de permettre dans un premier temps une gélification du mélange et dans un second temps de réduire les pollutions générées par les différents additifs. Enfin, des champs exploratoires plus exotiques pourraient être entrepris, comme la gélification induite par un glaçon contenant des cations plongés dans une suspension contenant de l'alginate de sodium. En effet, la fonte du glaçon libérerait lentement des cations permettant un contrôle de la cinétique et pouvant permettre la réplique de la forme du glaçon jouant le rôle de template.

Conclusion

Les travaux expérimentaux entrepris au cours de cette thèse ont permis de tester et de valider une stratégie d'élaboration innovante de pièces céramiques de formes complexes, excluant toute opération d'usinage et privilégiant l'exploitation de polymères naturels plutôt que synthétiques. Pour situer le caractère porteur de cette investigation, une étude bibliographique préalable a permis de mettre en évidence que la fabrication de couronnes dentaires céramiques implique aujourd'hui majoritairement des méthodes soustractives, malgré l'émergence de procédés alternatifs de type additif. A ce jour, quelle que soit la méthode utilisée, des verrous restent en effet à lever tels que le coût pour les méthodes additives ou le risque d'endommagement lors des étapes d'usinage. Au regard des travaux répertoriés dans la littérature, le couplage entre techniques de fabrication additive indirectes et de gel casting apparaît très prometteur dans le cas de la confection de pièces céramiques. Nous avons principalement orienté notre stratégie expérimentale au profit de la confection de couronnes dentaires en céramiques ZrO_2 , avec l'objectif de réduire la toxicité des polymères synthétiques exploités jusqu'alors.

L'utilisation de l'agarose en tant que polymère de substitution nous a conduit à caractériser et à évaluer sa capacité à gélifier dans l'eau, à disperser correctement des poudres fines d'oxyde de zirconium et à se prêter aisément à des opérations thermiques de déliantage. En pratique, les pièces céramiques, obtenues après coulage-moulage-séchage du mélange d'agarose formulé puis traitement thermique des pièces démoulées, a permis d'atteindre des densités finales supérieures à 95%, à partir de moules fabriqués en polymère par stéréolithographie. Cependant, ces pièces présentent une fissuration importante. Cet inconvénient compromet une utilisation potentielle comme prothèse dentaire pour des raisons d'exigences attendues en termes de propriétés mécaniques dans le domaine. Une des pistes que nous avons souhaité approfondir pour limiter ces fissurations est de réduire le retrait, établi après déliantage et frittage des pièces obtenues par gel-casting, en supposant que l'augmentation de la teneur en poudres céramiques dans les suspensions permettrait d'y répondre. Cependant, il faut prendre en compte parallèlement l'impact de cet enrichissement en poudres sur la viscosité globale du mélange dont la coulabilité conditionne fortement la capacité à réaliser correctement des pièces par gel-casting.

Ainsi, des travaux de modification de l'agarose ont été entrepris dans l'objectif d'obtenir une agarose de moindre viscosité et d'autoriser des taux de charges céramiques plus élevés au

sein des mélanges. Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier une modification partielle par substitution nucléophile des groupements hydroxyle de l'agarose par des groupements succinate. Expérimentalement, nous sommes bien parvenus à diminuer fortement la viscosité de l'agarose. Toutefois, les esters d'agarose synthétisés avec différents taux de substitution à 12 et 50% ne sont pas aptes à gélifier. Sur la base d'analyses chromatographiques (via volumes d'élution) et de modélisations macromoléculaires (via minimisation des énergies conformationnelles), ces agaroses modifiées adoptent dans l'eau une conformation différente de celle de l'agarose non modifiée. La présence excessive de fonctions succinates latérales impose une conformation spatiale moins déployée, des macromolécules individuelles se repliant plus volontiers sur elles-mêmes à température ambiante, et limitant ainsi les possibilités de former des liaisons hydrogènes intermoléculaires comme dans le cas de l'agarose non modifiée. Ajuster le taux de fonctions succinates fixées par chaîne polymère est aussi un moyen de moduler le nombre de fonctions OH libre. Si le nombre de OH libres est insuffisant, la gélification basée sur la formation de liaisons hydrogènes est compromise. Des essais restent donc à entreprendre pour des taux d'estérification très inférieurs à 12% pour s'en assurer, ce qui nécessite de revoir le protocole d'estérification.

Une seconde voie de gélification a également été testée. Cette voie consiste à déclencher un mécanisme de chélation de l'ester d'agarose par une solution de cations d'yttrium. Si cette voie n'a pas permis une gélification dans le cadre de nos propres essais, elle ouvre ici des perspectives de gélification à température ambiante.

En résumé, ces études ont permis de valider un procédé dont l'originalité est d'associer des moules obtenus par stéréolithographie et une matrice visqueuse à base d'agarose. Il est ainsi envisageable de réaliser des pièces de géométrie complexe (forme de molaire par exemple) par une technique indirecte dérivée du gel-casting. En outre, il a été montré la possibilité de contrôler les propriétés rhéologiques de la matrice naturelle d'agarose par une modification partielle préalable des fonctions hydroxyles en fonctions succinates.

D'un point de vue académique, nous nous sommes intéressés aux mécanismes chimiques mis en jeu et à une interprétation moléculaire des propriétés. Des calculs de modélisation *ab initio* (cas de l'agarose et des succinates d'agarose synthétisés) ont permis de corréler les conformations moléculaires théoriquement adoptées et certains comportements physico-chimiques observés (solubilité, viscosité...).

D'un point de vue mécanique, nous avons pu révéler l'impact de notre procédé de fabrication par gel-casting sur les propriétés des pièces finales. Il apparaît que les pièces à cru présentent principalement des défauts sous la forme de fissures constatées après séchage/démoulage. Des études analytiques complémentaires permettraient de mieux comprendre le comportement du réseau polymérique vis-à-vis de la surface des poudres au cours du séchage (suivi par Tomographie X par exemple) pour améliorer la formulation et espérer limiter les fissurations.

Enfin, cette thèse a également permis d'évaluer le potentiel d'un autre type de gélifiant naturel, l'alginate de sodium et de le valoriser. En effet, son mécanisme réactionnel permet une grande versatilité dans les procédés de mise en œuvre. Cette versatilité, en partie confirmée par les essais réalisés au cours de cette thèse, est fortement décrite dans la littérature scientifique. L'alginate de sodium est connu pour sa capacité à former des hydrogels en présence de certains cations. Après avoir expérimenté plusieurs protocoles, l'une des voies testées a permis la formation de coques en céramique selon des mécanismes supposés de diffusion, et a permis la mise en forme de pièces complexes.

En termes de perspectives de recherche, des travaux complémentaires exploitant cette matière biosourcée commercialisée, l'alginate de sodium, élargirait le champ des investigations possibles basées sur le gel casting. En l'occurrence, l'utilisation d'alginate, en tant que matrice chargée, associée à des moules souples permettrait probablement de réduire davantage le phénomène de fissuration, récurrent dans nos essais sur l'agarose. En tirant profit de l'aptitude de l'alginate à diffuser progressivement des ions mis à son contact, il est possible de provoquer sa gélification au moment le plus opportun à l'aide d'une solution de cations formateurs de réseau. Il est alors possible d'envisager l'obtention, à température ambiante, de couches figées d'épaisseur contrôlée ou encore de pièces massives. Dans ce dernier cas, l'idée pourrait être la suivante : un bloc de « glace », préformé en amont et figeant le mélange formulé (alginate, dispersants et poudres oxydes), déclencherait aisément une gélification progressive dès son immersion dans une solution de cations à 20°C, tout en conservant la forme initiale au cours de la montée naturelle en température (gélification entre 0°C et 20°C). Enfin, des études sur la nature et la répartition massique initiale des différents acteurs chimiques (cations / agent complexant / acide dégradant) ouvrent un champ considérable d'adaptations potentielles et d'optimisation du procédé.

Annexes

Annexe 1 : Détermination de la masse molaire moyenne de l'agarose, matériel et méthodes

Matériel :

- Phase mobile : Eau 100% ; débit : 0,8mL/min ; longueur d'onde du détecteur UV : 200nm;
- Colonne remplie : type ACCLAIM SEC-1000 en résine (Hydrophilic Polymethacrylate resin) avec des billes sphériques de 7 μ m avec des pores de 1000 angströms (pouvoir de séparation de 1000- 1 000 000 g/mol) ; diamètre/longueur de colonne : 7,8mm/300mm.

Méthode :

La **figure A1** représente la droite d'étalonnage obtenue en corrélant typiquement $\text{Log}(M_i)$ et temps de rétention à l'aide d'échantillons standards de PVA de masses molaires M_i connues. La courbe d'étalonnage obtenue est parfaitement linéaire ($\text{Log}(M_i) = -0,0206 \cdot t_{r,i} + 4,563$) avec un coefficient de régression proche de 1.

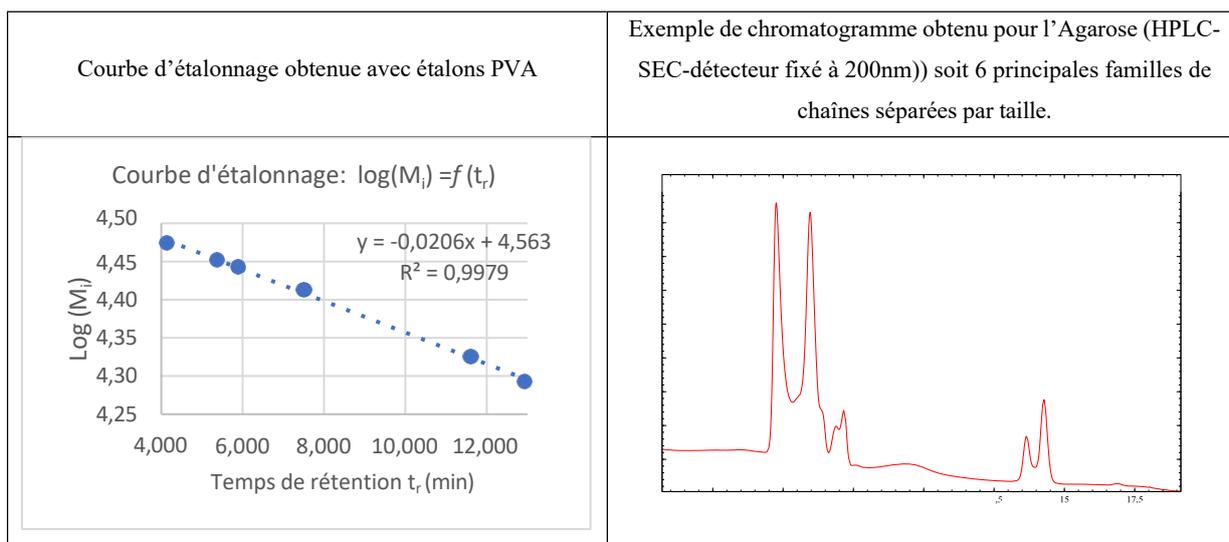


Fig. A1 : Étalonnage et analyse chromatographique d'exclusion stérique (méthode SEC-HPLC) pour la détermination des masses molaires moyennes d'un échantillon d'agarose

La **figure A1** présente également le chromatogramme de l'agarose obtenu, après séparation par taille en HPLC, via une colonne remplie poreuse d'exclusion stérique. Six familles principales de chaînes d'agarose sont ici mises en évidence. Pour chaque pic chromatographique i représentatif d'une famille de chaînes d'agarose ayant le même degré de polymérisation (donc même masse molaire M_i), défini par un temps de rétention t_r et une intensité de signal h_i , il a été possible de déduire les masses molaires de chaque famille détectée pour un échantillon d'agarose. Nous sommes partis du principe que l'intensité h_i de chaque pic chromatographique est proportionnelle à la concentration massique du polymère détecté au sein de la cellule de mesure (en sortie de colonne). Cela correspond à $N_i \cdot M_i$ grammes dans le volume fixe de la cellule. Les relations suivantes ont donc été utilisées pour évaluer les valeurs de masses molaires moyennes en nombre M_{n} et en poids M_{ww} de l'agarose :

$$M_n = \frac{\sum N N_{ii} \cdot M M_{ii}}{\sum N N_{ii}} = \frac{\sum h h_{ii}}{\sum \frac{h h_{ii}}{M_{ii}}}$$

$$M_{ww} = \frac{\sum N N_{ii} \cdot M M_{ii}^2}{\sum N N_{ii} \cdot M M_{ii}} = \frac{\sum h h_{ii} \cdot M M_{ii}}{\sum h h_{ii}}$$

Avant d'appliquer ces formules générales, toutes les masses molaires M_i déduites de la droite d'étalonnage sont à corriger préalablement (car l'étalonnage a été fait à partir de PVA pour estimer des masses molaires d'agarose). La formule de correction de ces masses molaires a été établie selon le principe de Flory : le produit de la viscosité intrinsèque et de la masse molaire ($[\eta] \cdot M$) est directement proportionnel au volume hydrodynamique V_H . Ainsi, les macromolécules d'agarose et de PVA ayant le même volume hydrodynamique ont le même volume d'éluion (ou même temps de rétention). Cette égalité de volume peut s'écrire ainsi :

$$[\eta]_{AG} \cdot \overline{MM}_{AG} = [\eta]_{PVA} \cdot \overline{MM}_{PVA}$$

$[\eta]_i$ viscosité intrinsèque d'un polymère donné

\overline{MM}_i masse molaire viscosimétrique d'un polymère donné

D'autre part, la viscosité intrinsèque $[\eta]$ est reliée $[\eta]$ à la masse molaire moyenne viscosimétrique M_v et s'écrit selon *Mark-Houwink-Sakurada (MHS)* : $[\eta] = K \cdot \overline{MM}^\alpha$

où les coefficients K et α varient avec le couple solvant/polymère considéré et la température de la solution. L'exposant α rend compte de la conformation adoptée par la macromolécule dans le solvant. Lorsque α est proche de 0,5 par exemple, les molécules flexibles sont assimilées à des pelotes statistiques. Il existe des tables donnant les valeurs de K et α . Dans l'eau comme éluant, à 25°C, les relations de MHS prises en référence sont les suivantes :

<i>Selon C. Rochas et al. (1989) [157]:</i>	Agarose :	$[\eta]_{AG} = 7.10^{-4} \cdot \overline{MM}_A^{0,72}$
<i>Selon J.C.J.F. Tacx and al (2000) [158]:</i>	PVA :	$[\eta]_{PVA} = 6,51.10^{-4} \cdot \overline{MM}_{PVA}^{0,628}$

En intégrant les relations de MHS dans l'égalité $[\eta]_{AG} \cdot \overline{MM}_{AG} = [\eta]_{PVA} \cdot \overline{MM}_{PVA}$, on obtient:

$$7.10^{-4} \cdot \overline{MM}_{AG}^{0,72} \cdot \overline{MM}_{AG} = 6,51.10^{-4} \cdot \overline{MM}_{PVA}^{0,628} \cdot \overline{MM}_{PVA}$$

$$7.10^{-4} \cdot \overline{MM}_{AG}^{1,72} = 6,51.10^{-4} \cdot \overline{MM}_{PVA}^{1,628}$$

$$\ln(7.10^{-4} \cdot \overline{MM}_{AG}^{1,72}) = \ln(6,51.10^{-4} \cdot \overline{MM}_{PVA}^{1,628})$$

$$\ln(\overline{MM}_{AG}) = [\ln(6,51.10^{-4}) - \ln(7.10^{-4})] / 1,72 + [1,628/1,72] \cdot \ln(\overline{MM}_{PVA})$$

$$\text{soit } \ln(\overline{MM}_{AG}) = 0,946 \cdot \ln(\overline{MM}_{PVA}) - 0,0422$$

L'équation correctrice simplifiée à utiliser est donc : **$\ln(\overline{MM}_{AG}) = 0,946 \cdot \ln(\overline{MM}_{PVA}) - 0,0422$**

Cette équation permet de corriger préalablement toutes les valeurs de M_i individuelles issues de la droite d'étalonnage PVA avant de calculer la masse molaire moyenne de l'agarose recherchée. Le tableau suivant (**Tableau A1**) présente les principales étapes de calcul qui ont permis d'estimer les masses molaires moyennes en nombre et en poids de l'échantillon d'agarose analysé.

Tableau A1: Étapes de calcul visant à déterminer les masses molaires moyennes en nombre et en poids de l'agarose

Données expérimentales		Dédution de M_i (via droite étalonnage)		Étapes de Calcul (Après corrections des M_i)				
SEC Agarose		$\text{Log}(M_i) = -0,0206.t_r + 4,563$		$\ln(\overline{MM}_{AG}) = 0,946.\ln(\overline{MM}_{PVA}) - 0,0422$				
t_r (min)	h_i	$\text{Log}(M_i)$	$M_i \hat{U} \overline{MM}_{PVA}$	$\ln(\overline{MM}_{AG})$	$\overline{MM}_{AG} \hat{U} M_i$	h_i/M_i	$h_i * M_i$	
4,126	646	4,47	29766	9,70266	16361	0,039483 9	10569266	
5,370	8903	4,45	28335	9,65605	15616	0,570119 4	139029483	
5,891	6266	4,44	27736	9,63584	15303	0,409447 4	95892054	
7,511	2825	4,41	25872	9,57002	14328	0,197155 3	40478872	
11,61 2	88	4,33	21154	9,37956 6	11844	0,00743	1042261	
12,93 2	364	4,29	19636	9,30912 3	11038	0,032976 2	4017929	
$\sum h_{ii} =$ 19092				$\sum h_{ii} \hat{U} \overline{MM}_{AG} =$ 1,2566123				$\sum h_{ii} \cdot M_i =$ 291029869

Annexe 2 : Paramètres d'impression des résines photopolymérisables

DC11-462 :

Epaisseur de couche	50 µm
Temps d'exposition par couche	6,0 s
Puissance	Elevée
Temps d'attente entre deux couches	2,0 s
Temps d'exposition 5 premières couches	25,0 s
Puissance 5 premières couches	Elevée
Vitesse d'arrachement	6

Flexible green :

Epaisseur de couches	50 µm
Temps d'exposition par couche	5,0 s
Puissance	Elevée
Temps d'attente entre deux couches	2,0 s
Temps d'exposition 6 premières couches	20,0 s
Puissance 6 premières couches	Elevée
Vitesse d'arrachement	5

IM HDT WS:

Epaisseur de couches	50 µm
Temps d'expositions par couche	15,0 s
Puissance	Elevée
Temps d'attente entre deux couches	4,0 s
Temps d'exposition 4 premières couches	60,0 s
Puissance 4 premières couches	Elevée
Vitesse d'arrachement	3

Annexe 3 : Valeurs des essais de flexion 3 points

Charge (N)	Épaisseur (mm)	Largeur (mm)	σ (MPa)
1% agarose n°1			
665,1	3,0	4,0	405,5
678,3	3,0	4,0	415,2
821,2	3,0	4,0	507,3
1041,0	3,0	4,0	643,1
		Moyenne :	492,8
1% agarose n°2			
674,0	3,0	4,0	421,3
611,3	3,0	4,0	382,1
799,9	3,0	4,0	502,4
601,9	3,0	4,0	388,7
920,7	3,0	3,9	588,1
830,5	3,0	4,0	539,5
591,4	3,0	3,9	380,3
350,3	3,0	4,0	227,6
		Moyenne :	428,7
0,1% Agarose n°2			
1228,0	3,0	3,9	790,1
1490,0	3,0	3,9	958,6
1311,0	3,0	3,9	850,4
1020,0	3,0	3,9	664,4
1041,0	3,0	3,9	674,2
943,0	3,0	3,8	618,0
839,9	3,0	3,9	557,3
		Moyenne :	730,4

Annexe 4 : Détermination de la masse molaire moyenne de l'alginate de sodium.

Selon K.N. Ramsackal and al (2000) : Alginate de sodium : $[\eta]_{PVA} = 6,51 \cdot 10^{-4} \cdot \overline{MM}_{PVA}^{0,628}$

La méthode et le matériel sont les mêmes que ceux utilisés pour la détermination de la masse molaire de l'agarose. En suivant les même étapes, les valeurs regroupées dans la figure A3 peuvent être obtenues.

Données expérimentales		Dédution de M_i (via droite étalonnage)		Étapes de Calcul (Après corrections des M_i)			
SEC Alginate		$\text{Log}(M_i) = -0,0206 \cdot t_r + 4,563$		$\ln(\overline{MM}_{AL}) = 0,946 \cdot \ln(\overline{MM}_{PVA}) - 0,0422$			
t_r (min)	h_i	$\text{Log}(M_i)$	$M_i \hat{=} \overline{MM}_{PVA}$	$\ln(\overline{MM}_{AL})$	$\overline{MM}_{AL} \hat{=} M_i$	h_i/M_i	$h_i \cdot M_i$
4,895	4428	4,46	29042	9,6796	15988	0,1525	128599096
5,106	4497	4,46	28795	9,6715	15859	0,1562	129492449
7,547	74594	4,41	25938	9,5726	14366	2,8758	1934843545
7,837	86894	4,40	25599	9,5602	14189	3,3944	2224391509
7,934	87137	4,40	25485	9,5560	14129	3,4191	2220719403
8,181	104995	4,39	25196	9,5452	13977	4,1671	2645484160
8,454	99181	4,39	24877	9,5331	13810	3,9869	2467302453
10,904	3577	4,34	22009	9,4173	12299	0,1625	78727129
10,983	3627	4,34	21917	9,4133	12250	0,1655	79492231
11,599	4651	4,32	21196	9,3816	11868	0,2194	98581792
14,247	1823	4,27	18097	9,2321	10220	0,1007	32990070
16,882	428	4,22	15013	9,0553	8564	0,0285	6425373
23,842	1135	4,07	6867	8,3154	4086	0,1653	7793480
24,049	1185	4,07	6624	8,2814	3950	0,1789	7849710
24,108	1187	4,07	6555	8,2715	3911	0,1811	7780991
$\sum h_i =$ 479339				$\sum h_i \cdot \overline{MM}_i =$ 19,3539		$\sum h_i \cdot MM_{ii} =$ 12070473391	

Figure A3 : Étapes de calcul visant à déterminer les masses molaires moyennes en nombre et en poids de l'agarose

Annexe 9 : Formulation des solutions d'acétate d'yttrium

$[Y^{3+}]$ g/L	1	5	10	15	20	25
$[Y^{3+}]$ mol/L	1,1E-02	5,6E-02	1,1E-01	1,7E-01	2,2E-01	2,8E-01
Masse Acétate d'yttrium (g)	0,30	1,50	2,99	4,49	5,98	7,48
[AY] (g/L)	2,99	14,96	29,92	44,89	59,85	74,81

Références

- [1] A. Morin, I. Lopez, J.-L. Coeuriot, et P. Millet, « Dents artificielles et prothèse amovible », *EMC - Odontologie*, vol. 1, n° 1, p. 1-12, mars 2005, doi: 10.1016/j.emcodo.2004.12.003.
- [2] « Norme : ISO 1942:2009 Médecine bucco-dentaire — Vocabulaire ».
- [3] J.-M. Rignon-Bret et C. Rignon-Bret, *Prothèse amovible complète, prothèse immédiate, prothèses supraradiculaire et implantaire*.
- [4] Association française d'implantologie, *L'implantologie*.
- [5] B. Guillaume, « Dental implants: A review », *Morphologie*, vol. 100, n° 331, p. 189-198, déc. 2016, doi: 10.1016/j.morpho.2016.02.002.
- [6] H. Lambert, J.-C. Durand, B. Jacquot, et M. Fages, « Dental biomaterials for chairside CAD/CAM: State of the art », *J Adv Prosthodont*, vol. 9, n° 6, Art. n° 6, 2017, doi: 10.4047/jap.2017.9.6.486.
- [7] N. Somers et M. Lasgorceix, « Overview of Substitutes for Bone Replacement: Natural and Synthetic Products », in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Elsevier, 2021, p. 473-492. doi: 10.1016/B978-0-12-818542-1.00052-7.
- [8] L. L. Hench, « Bioceramics: From Concept to Clinic », *J American Ceramic Society*, vol. 74, n° 7, p. 1487-1510, juill. 1991, doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x.
- [9] V. Campana *et al.*, « Bone substitutes in orthopaedic surgery: from basic science to clinical practice », *J Mater Sci: Mater Med*, vol. 25, n° 10, p. 2445-2461, oct. 2014, doi: 10.1007/s10856-014-5240-2.
- [10] T. T. Roberts et A. J. Rosenbaum, « Bone grafts, bone substitutes and orthobiologics: The bridge between basic science and clinical advancements in fracture healing », *Organogenesis*, vol. 8, n° 4, p. 114-124, oct. 2012, doi: 10.4161/org.23306.
- [11] L. L. Hench, R. J. Splinter, W. C. Allen, et T. K. Greenlee, « Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials », *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 5, n° 6, p. 117-141, nov. 1971, doi: 10.1002/jbm.820050611.
- [12] R. A. Bhatt et T. D. Rozental, « Bone Graft Substitutes », *Hand Clinics*, vol. 28, n° 4, p. 457-468, nov. 2012, doi: 10.1016/j.hcl.2012.08.001.
- [13] M. Vallet-Regí, « Evolution of bioceramics within the field of biomaterials », *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, n° 1-2, p. 174-185, janv. 2010, doi: 10.1016/j.crci.2009.03.004.
- [14] R. M. Meffert, B. Langer, et M. E. Fritz, « Dental Implants: A Review », *Journal of Periodontology*, vol. 63, n° 11, p. 859-870, nov. 1992, doi: 10.1902/jop.1992.63.11.859.
- [15] T. Peltola, M. Päätsi, H. Rahiala, I. Kangasniemi, et A. Yli-Urpo, « Calcium phosphate induction by sol-gel-derived titania coatings on titanium substrates in vitro », *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 41, n° 3, p. 504-510, sept. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(19980905)41:3<504::AID-JBM22>3.0.CO;2-G.
- [16] W. R. Lacefield, « Current Status of Ceramic Coatings for Dental Implants », *Implant Dentistry*, vol. 7, n° 4, p. 315-322, 1998, doi: 10.1097/00008505-199807040-00010.
- [17] J. Yazdani, E. Ahmadian, S. Sharifi, S. Shahi, et S. Maleki Dizaj, « A short view on nanohydroxyapatite as coating of dental implants », *Biomedicine & Pharmacotherapy*, vol. 105, p. 553-557, sept. 2018, doi: 10.1016/j.biopha.2018.06.013.
- [18] R. W. K. Li, T. W. Chow, et J. P. Matinlinna, « Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: State of the art », *Journal of Prosthodontic Research*, vol. 58, n° 4, p. 208-216, oct. 2014, doi: 10.1016/j.jpor.2014.07.003.
- [19] J. P. Matinlinna, « Processing and bonding of dental ceramics », in *Non-Metallic Biomaterials for Tooth Repair and Replacement*, Elsevier, 2013, p. 129-160. doi: 10.1533/9780857096432.2.129.

- [20] A. Keshvad, T. Hooshmand, F. Asefzadeh, F. Khalilinejad, M. Alihemmati, et R. Van Noort, « Marginal Gap, Internal Fit, and Fracture Load of Leucite-Reinforced Ceramic Inlays Fabricated by CEREC inLab and Hot-Pressed Techniques: Marginal Adaptation of Machined and Pressed Leucite Ceramic Inlays », *Journal of Prosthodontics*, vol. 20, n° 7, p. 535-540, oct. 2011, doi: 10.1111/j.1532-849X.2011.00745.x.
- [21] R. Giordano, « Materials for chairside CAD/CAM-produced restorations », *The Journal of the American Dental Association*, vol. 137, p. 14S-21S, sept. 2006, doi: 10.14219/jada.archive.2006.0397.
- [22] G. Sjögren, M. Molin, et J. W. V. van Dijken, « A 10-year prospective evaluation of CAD/CAM-manufactured (Cerec) ceramic inlays cemented with a chemically cured or dual-cured resin composite », *Int J Prosthodont*, vol. 17, n° 2, p. 241-246, 2004.
- [23] A. Bindl et W. H. Mormann, « Survival rate of mono-ceramic and ceramic-core CAD/CAM-generated anterior crowns over 2-5 years », *Eur J Oral Sci*, vol. 112, n° 2, p. 197-204, avr. 2004, doi: 10.1111/j.1600-0722.2004.00119.x.
- [24] S. Zimmer, O. Göhlich, S. Rüttermann, H. Lang, W. H.-M. Raab, et C. R. Barthel, « Long-term Survival of Cerec Restorations: A 10-year Study », *Operative Dentistry*, vol. 33, n° 5, p. 484-487, sept. 2008, doi: 10.2341/07-142.
- [25] A. Attia, K. M. Abdelaziz, S. Freitag, et M. Kern, « Fracture load of composite resin and feldspathic all-ceramic CAD/CAM crowns », *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 95, n° 2, p. 117-123, févr. 2006, doi: 10.1016/j.prosdent.2005.11.014.
- [26] G. W. Ho et J. P. Matinlinna, « Insights on Ceramics as Dental Materials. Part I: Ceramic Material Types in Dentistry », *Silicon*, vol. 3, n° 3, p. 109-115, juill. 2011, doi: 10.1007/s12633-011-9078-7.
- [27] W. Apholt, A. Bindl, H. Lüthy, et W. H. Mörmann, « Flexural strength of Cerec 2 machined and jointed InCeram-Alumina and InCeram-Zirconia bars », *Dental Materials*, vol. 17, n° 3, p. 260-267, mai 2001, doi: 10.1016/S0109-5641(00)00080-4.
- [28] M. Andersson et A. Odén, « A new all-ceramic crown: A dense-sintered, high-purity alumina coping with porcelain », *Acta Odontologica Scandinavica*, vol. 51, n° 1, p. 59-64, janv. 1993, doi: 10.3109/00016359309041149.
- [29] P. A. Brunton, P. Smith, J. F. McCord, et N. H. F. Wilson, « Procera all-ceramic crowns: a new approach to an old problem? », *restorative dentistry*, vol. 186, n° 9, 1999.
- [30] M. J. Heffernan, S. A. Aquilino, A. M. Diaz-Arnold, D. R. Haselton, C. M. Stanford, et M. A. Vargas, « Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: Core materials », *THE JOURNAL OF PROSTHETIC DENTISTRY*, vol. 88, n° 1, 2002.
- [31] P. Odman et B. Andersson, « Procera AllCeram crowns followed for 5 to 10.5 years: a prospective clinical study », *Int J Prosthodont*, vol. 14, n° 6, p. 504-509, 2001.
- [32] P.-R. Liu et M. E. Essig, « Panorama of dental CAD/CAM restorative systems », *Compend Contin Educ Dent*, vol. 29, n° 8, p. 482, 484, 486-488 passim, oct. 2008.
- [33] S. Lawson, « Environmental degradation of zirconia ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 15, n° 6, p. 485-502, janv. 1995, doi: 10.1016/0955-2219(95)00035-S.
- [34] C. Sanon, J. Chevalier, T. Douillard, M. Cattani-Lorente, S. S. Scherrer, et L. Gremillard, « A new testing protocol for zirconia dental implants », *Dental Materials*, vol. 31, n° 1, p. 15-25, janv. 2015, doi: 10.1016/j.dental.2014.09.002.
- [35] D. J. Green, R. H. J. Hannink, et M. V. Swain, *Transformation Toughening of Ceramics*, 1^{re} éd. CRC Press, 2018. doi: 10.1201/9781351077408.
- [36] M. Gseibat, P. Sevilla, C. Lopez-Suarez, V. Rodriguez, J. Pelaez, et M. J. Suarez, « Performance of posterior third-generation monolithic zirconia crowns in a complete digital workflow: A three-year prospective clinical study », *Journal of Dental Sciences*, p. S1991790223002623, août 2023, doi: 10.1016/j.jds.2023.08.018.

- [37] F. Beuer, J. Schweiger, et D. Edelhoff, « Digital dentistry: an overview of recent developments for CAD/CAM generated restorations », *Br Dent J*, vol. 204, n° 9, p. 505-511, mai 2008, doi: 10.1038/sj.bdj.2008.350.
- [38] J. Sun et F.-Q. Zhang, « The Application of Rapid Prototyping in Prosthodontics: Rapid Prototyping in Prosthodontics », *Journal of Prosthodontics*, vol. 21, n° 8, p. 641-644, déc. 2012, doi: 10.1111/j.1532-849X.2012.00888.x.
- [39] M. S. Bilgin, E. N. Baytaroğlu, A. Erdem, et E. Dilber, « A review of computer-aided design/computer-aided manufacture techniques for removable denture fabrication », *Eur J Dent*, vol. 10, n° 02, p. 286-291, avr. 2016, doi: 10.4103/1305-7456.178304.
- [40] A. Bindl, H. Lüthy, et W. H. Mörmann, « Fracture load of CAD/CAM-generated slot-inlay FPDs », *Int J Prosthodont*, vol. 16, n° 6, p. 653-660, 2003.
- [41] I. Sailer, L. J. Gauckler, et C. H. F. Hämmerle, « Five-Year Clinical Results of Zirconia Frameworks for Posterior Fixed Partial Dentures », *The International Journal of Prosthodontics*, vol. 20, n° 4, 2007.
- [42] E. T. P. Bergamo *et al.*, « Zirconia-reinforced lithium silicate crowns: Effect of thickness on survival and failure mode », *Dental Materials*, vol. 35, n° 7, p. 1007-1016, juill. 2019, doi: 10.1016/j.dental.2019.04.007.
- [43] A. O. Andreev, M. S. Kosenko, V. N. Petrovskiy, et V. D. Mironov, « Prototyping of Dental Structures Using Laser Milling », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 691, p. 012007, févr. 2016, doi: 10.1088/1742-6596/691/1/012007.
- [44] N. R. F. A. Silva, L. Witek, P. G. Coelho, V. P. Thompson, E. D. Rekow, et J. Smay, « Additive CAD/CAM Process for Dental Prostheses: Robocasting for Dental Prostheses », *Journal of Prosthodontics*, vol. 20, n° 2, p. 93-96, févr. 2011, doi: 10.1111/j.1532-849X.2010.00623.x.
- [45] H. Huang, « Machining characteristics and surface integrity of yttria stabilized tetragonal zirconia in high speed deep grinding », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 345, n° 1-2, p. 155-163, mars 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00466-5.
- [46] L. Yin, S. Jahanmir, et L. K. Ives, « Abrasive machining of porcelain and zirconia with a dental handpiece », *Wear*, vol. 255, n° 7-12, p. 975-989, août 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00195-9.
- [47] L. Yin, X. F. Song, Y. L. Song, T. Huang, et J. Li, « An overview of in vitro abrasive finishing & CAD/CAM of bioceramics in restorative dentistry », *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 46, n° 9, p. 1013-1026, juill. 2006, doi: 10.1016/j.ijmachtools.2005.07.045.
- [48] M. Guazzato, K. Proos, L. Quach, et M. Vincent Swain, « Strength, reliability and mode of fracture of bilayered porcelain/zirconia (Y-TZP) dental ceramics », *Biomaterials*, vol. 25, n° 20, p. 5045-5052, sept. 2004, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.036.
- [49] Y. Ling, I. Lewis, et J. Said, « Effects of Fluids on the Simulated Clinical-Dental Machining of a Glass Ceramic », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, n° 1, p. 173-75, 2004.
- [50] W. Amsellem, H. Yazdani Sarvestani, V. Pankov, Y. Martinez-Rubi, J. Gholipour, et B. Ashrafi, « Deep precision machining of SiC ceramics by picosecond laser ablation », *Ceramics International*, vol. 49, n° 6, p. 9592-9606, mars 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.11.129.
- [51] A. Nagimova et A. Perveen, « A review on Laser Machining of hard to cut materials », *Materials Today: Proceedings*, vol. 18, p. 2440-2447, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.092.
- [52] F.-B. Tan, J.-L. Song, C. Wang, Y.-B. Fan, et H.-W. Dai, « Titanium clasp fabricated by selective laser melting, CNC milling, and conventional casting: a comparative in vitro

- study », *Journal of Prosthodontic Research*, vol. 63, n° 1, p. 58-65, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jpor.2018.08.002.
- [53] Z. Ma *et al.*, « The mechanism and machinability of laser-assisted machining zirconia ceramics », *Ceramics International*, vol. 49, n° 11, Art. n° 11, juin 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.02.059.
- [54] P. Cuenin, « Moulage – Noyautage », *Mise en forme des métaux et fonderie*, avr. 1994, doi: 10.51257/a-v1-m3512.
- [55] R. Wick-Joliat, M. Tschamper, R. Kontic, et D. Penner, « Water-soluble sacrificial 3D printed molds for fast prototyping in ceramic injection molding », *Additive Manufacturing*, vol. 48, p. 102408, déc. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.102408.
- [56] K. Asgar, « Casting Metals in Dentistry: Past - Present - Future », *Adv Dent Res.*, vol. 2, n° 1, p. 33-43, août 1988, doi: 10.1177/08959374880020011701.
- [57] B. C. Mutsuddy et R. G. Ford, *Ceramic injection molding*.
- [58] T. Ferreira, « Manufacturing Dental Implants using Powder Injection Molding », vol. 2, n° 1, 2016.
- [59] J. Wang, *Some critical issues for injection molding*.
- [60] *Principe de l'injection plastique*. 09 January.
- [61] G. Thomé *et al.*, « Osseointegration of a novel injection molded 2-piece ceramic dental implant: a study in minipigs », *Clin Oral Invest*, vol. 25, n° 2, p. 603-615, févr. 2021, doi: 10.1007/s00784-020-03513-z.
- [62] W. Xu *et al.*, « Mechanical properties, in vitro corrosion resistance and biocompatibility of metal injection molded Ti-12Mo alloy for dental applications », *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 88, p. 534-547, déc. 2018, doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.08.038.
- [63] N. S. Yüzbaşı et T. Graule, « Colloid Casting Processes: Slip Casting, Centrifugal Casting, and Gel Casting », in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Elsevier, 2021, p. 146-153. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11767-9.
- [64] Y. Hotta, T. Banno, et K. Oda, « Physical properties of slip casting of high pure Al₂O₃ slurry using porous Al₂O₃-glass mold ».
- [65] S. Ohkawa, K. Ishii, M. Uo, T. Sugawara, et F. Watari, « Slip Casting of Titanium Powder for Dental Prosthetic Appliances », *Mater. Trans.*, vol. 45, n° 4, p. 1132-1139, 2004, doi: 10.2320/matertrans.45.1132.
- [66] T. Minamizato, « Slip-cast zirconia dental roots with tunnels drilled by laser process », *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 63, n° 6, p. 677-684, 1990.
- [67] « Additive Manufacturing – General Principles – Terminology ISO/ASTM 52900:2015 ». International Organization for Standardization.
- [68] G. Macêdo, L. Pelcastre, et J. Hardell, « High temperature friction and wear of post-machined additively manufactured tool steel during sliding against AlSi-coated boron steel », *Wear*, vol. 523, p. 204753, juin 2023, doi: 10.1016/j.wear.2023.204753.
- [69] S. Nohut, S. Geier, I. Kraveva, M. Schwentenwein, et R. Bermejo, « Lithography-based additive manufacturing of porosity graded alumina », *Additive Manufacturing Letters*, vol. 3, p. 100060, déc. 2022, doi: 10.1016/j.addlet.2022.100060.
- [70] J. Deckers, « Additive Manufacturing of Ceramics: A Review », *J. Ceram. Sci. Tech.*, n° 04, 2014, doi: 10.4416/JCST2014-00032.
- [71] Y. Lakhdar, C. Tuck, J. Binner, A. Terry, et R. Goodridge, « Additive manufacturing of advanced ceramic materials », *Progress in Materials Science*, vol. 116, p. 100736, févr. 2021, doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100736.
- [72] T. Moritz, « 4 - Additive manufacturing of ceramic components », *Additive Manufacturing*.

- [73] T. Moritz et S. Maleksaeedi, « Additive manufacturing of ceramic components », in *Additive Manufacturing*, Elsevier, 2018, p. 105-161. doi: 10.1016/B978-0-12-812155-9.00004-9.
- [74] A. Licciulli, C. E. Corcione, A. Greco, V. Amicarelli, et A. Maffezzoli, « Laser stereolithography of ZrO₂ toughened Al₂O₃ », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, n° 15-16, Art. n° 15-16, déc. 2004, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.024.
- [75] A. Németh *et al.*, « Clear guidance to select the most accurate technologies for 3D printing dental models – A network meta-analysis☆ », *Journal of Dentistry*, vol. 134, p. 104532, juill. 2023, doi: 10.1016/j.jdent.2023.104532.
- [76] A. Thakare, S. Ramesh, V. Patil, S. Meenakshi, R. Ramu, et R. Byakodi, « Comparative evaluation of internal and marginal fit of interim crowns fabricated by CAD/CAM milling and two different 3D printing systems - An in vitro study », *Materials Today: Proceedings*, vol. 62, p. A1-A9, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.12.149.
- [77] Z. Zhai, C. Qian, T. Jiao, et J. Sun, « In vitro fracture and fatigue resistance of monolithic zirconia crowns fabricated by stereolithography », *The Journal of Prosthetic Dentistry*, p. S0022391323001270, mars 2023, doi: 10.1016/j.prosdent.2023.02.017.
- [78] M. Ma, M. Zhao, H. Deng, Z. Liu, L. Wang, et L. Ge, « Facile and versatile strategy for fabrication of highly bacteriostatic and biocompatible SLA-Ti surfaces with the regulation of Mg/Cu coimplantation ratio for dental implant applications », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 223, p. 113180, mars 2023, doi: 10.1016/j.colsurfb.2023.113180.
- [79] C. Zhang, Z. Jiang, L. Zhao, W. Guo, et X. Gao, « Stability, rheological behaviors, and curing properties of 3Y–ZrO₂ and 3Y–ZrO₂/GO ceramic suspensions in stereolithography applied for dental implants », *Ceramics International*, vol. 47, n° 10, p. 13344-13350, mai 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.01.191.
- [80] M. Dehurtevent, L. Robberecht, J.-C. Hornez, A. Thuault, E. Deveaux, et P. Béhin, « Stereolithography: A new method for processing dental ceramics by additive computer-aided manufacturing », *Dental Materials*, vol. 33, n° 5, Art. n° 5, mai 2017, doi: 10.1016/j.dental.2017.01.018.
- [81] M. Revilla-León, A. Supaphakorn, A. B. Barmak, V. Rutkunas, et J. C. Kois, « Influence of print orientation on the intaglio surface accuracy (trueness and precision) of tilting stereolithography definitive resin-ceramic crowns », *The Journal of Prosthetic Dentistry*, p. S0022391323001865, avr. 2023, doi: 10.1016/j.prosdent.2023.03.020.
- [82] Y. Lakhdar, C. Tuck, J. Binner, A. Terry, et R. Goodridge, « Additive manufacturing of advanced ceramic materials », *Progress in Materials Science*, vol. 116, p. 100736, févr. 2021, doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100736.
- [83] L. Jiao, Z. Chua, S. Moon, J. Song, G. Bi, et H. Zheng, « Femtosecond Laser Produced Hydrophobic Hierarchical Structures on Additive Manufacturing Parts », *Nanomaterials*, vol. 8, n° 8, p. 601, août 2018, doi: 10.3390/nano8080601.
- [84] G. Macoretta et B. D. Monelli, « SLM process parameters effects on the fatigue strength of AMed Inconel 718 », *Procedia Structural Integrity*, vol. 37, p. 632-643, 2022, doi: 10.1016/j.prostr.2022.01.132.
- [85] C.-Y. Chi *et al.*, « Preparation and in-vitro evaluation of Fe₂O₃-doped DP-bioglass in combination with 3D-printing and selective laser sintering process (3DP-SLS) for alveolar bone augmentation », *Ceramics International*, vol. 47, n° 9, p. 12725-12734, mai 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.01.132.
- [86] M. Figliuzzi, F. Mangano, et C. Mangano, « A novel root analogue dental implant using CT scan and CAD/CAM: selective laser melting technology », *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, vol. 41, n° 7, p. 858-862, juill. 2012, doi: 10.1016/j.ijom.2012.01.014.

- [87] W. Peng, L. Xu, J. You, L. Fang, et Q. Zhang, « Selective laser melting of titanium alloy enables osseointegration of porous multi-rooted implants in a rabbit model », *BioMed Eng OnLine*, vol. 15, n° 1, p. 85, déc. 2016, doi: 10.1186/s12938-016-0207-9.
- [88] S. L. Hyzy *et al.*, « Novel hydrophilic nanostructured microtexture on direct metal laser sintered Ti-6Al-4V surfaces enhances osteoblast response *in vitro* and osseointegration in a rabbit model: ENHANCED OSSEOINTEGRATION OF LASER SINTERED TI-6AL-4V », *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 104, n° 8, p. 2086-2098, août 2016, doi: 10.1002/jbm.a.35739.
- [89] L. Ferrage, G. Bertrand, et P. Lenormand, « Dense yttria-stabilized zirconia obtained by direct selective laser sintering », *Additive Manufacturing*, vol. 21, p. 472-478, mai 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.02.005.
- [90] J. Kang et Q. Ma, « The role and impact of 3D printing technologies in casting », *China Foundry*, vol. 14, n° 3, p. 157-168, mai 2017, doi: 10.1007/s41230-017-6109-z.
- [91] S. S. Bobby et S. Singamneni, « Influence of Moisture in the Gypsum Moulds Made by 3D Printing », *Procedia Engineering*, vol. 97, p. 1618-1625, 2014, doi: 10.1016/j.proeng.2014.12.312.
- [92] M. Seidenstuecker *et al.*, « Inversely 3D-Printed β -TCP Scaffolds for Bone Replacement », *Materials*, vol. 12, n° 20, p. 3417, oct. 2019, doi: 10.3390/ma12203417.
- [93] R. Liska, F. Schwager, C. Maier, R. Cano-Vives, et J. Stampfl, « Water-soluble photopolymers for rapid prototyping of cellular materials », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, n° 6, p. 2286-2298, sept. 2005, doi: 10.1002/app.22025.
- [94] M. Alger, *Polymer Science Dictionary*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2017. doi: 10.1007/978-94-024-0893-5.
- [95] L. Montanaro, B. Coppola, P. Palmero, et J.-M. Tulliani, « A review on aqueous gelcasting: A versatile and low-toxic technique to shape ceramics », *Ceramics International*, vol. 45, n° 7, p. 9653-9673, mai 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.12.079.
- [96] A. Yamauchi, « Gels Introduction », in *Gels Handbook*, Elsevier, 2001, p. 4-12. doi: 10.1016/B978-012394690-4/50075-X.
- [97] Y. Sun, S. Shimai, X. Peng, G. Zhou, H. Kamiya, et S. Wang, « Fabrication of transparent Y₂O₃ ceramics via aqueous gelcasting », *Ceramics International*, vol. 40, n° 6, p. 8841-8845, juill. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.106.
- [98] A. Liu *et al.*, « Transmittance enhancement of La_{0.4}Gd_{1.6}Zr₂O₇ transparent ceramic by aqueous AM gel-casting with pretreated powder », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 884, p. 161125, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161125.
- [99] E. Adolfsson, « Gelcasting of Zirconia Using Agarose », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, n° 6, p. 6, 2006.
- [100] A. J. Millán, M. I. Nieto, et R. Moreno, « Near-net shaping of aqueous alumina slurries using carrageenan », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, n° 3, p. 297-303, mars 2002, doi: 10.1016/S0955-2219(01)00283-7.
- [101] O. Lyckfeldt et J. M. F. Ferreira, « Processing of porous ceramics by 'starch consolidation' », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, n° 2, p. 131-140, janv. 1998, doi: 10.1016/S0955-2219(97)00101-5.
- [102] S. Dhara et P. Bhargava, « Egg White as an Environmentally Friendly Low-Cost Binder for Gelcasting of Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, n° 12, p. 3048-3050, déc. 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01137.x.
- [103] J.-M. Tulliani, C. Bartuli, E. Bemporad, V. Naglieri, et M. Sebastiani, « Preparation and mechanical characterization of dense and porous zirconia produced by gel casting with gelatin as a gelling agent », *Ceramics International*, vol. 35, n° 6, Art. n° 6, août 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.02.017.

- [104] M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. J. Ogle, et G. Westmoreland, « Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, n° 3, p. 581-591, janv. 2005, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02377.x.
- [105] S. M. Olhero, G. Tari, M. A. Coimbra, et J. M. F. Ferreira, « Synergy of polysaccharide mixtures in gelcasting of alumina », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, n° 4, p. 423-429, avr. 2000, doi: 10.1016/S0955-2219(99)00182-X.
- [106] J.-M. Tulliani, M. Lombardi, P. Palmero, M. Fornabaio, et L. J. Gibson, « Development and mechanical characterization of novel ceramic foams fabricated by gel-casting », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, n° 9, p. 1567-1576, août 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.038.
- [107] I. Santacruz, M. I. Nieto, et R. Moreno, « Alumina bodies with near-to-theoretical density by aqueous gelcasting using concentrated agarose solutions », *Ceramics International*, vol. 31, n° 3, Art. n° 3, janv. 2005, doi: 10.1016/j.ceramint.2004.06.007.
- [108] E. Adolfsson, « Gelcasting of Zirconia Using Agarose », *J American Ceramic Society*, vol. 89, n° 6, Art. n° 6, juin 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01040.x.
- [109] W. Liu, Y. X. Wang, et Z. X. Xiong, « Near-Net Shaping of Microwave Ceramics by Gel-Casting with Carrageenan », *KEM*, vol. 336-338, p. 1031-1034, avr. 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.336-338.1031.
- [110] U. N. S. Hareesh, R. Anantharaju, P. Biswas, K. Rajeswari, et R. Johnson, « Colloidal Shaping of Alumina Ceramics by Thermally Induced Gelation of Methylcellulose: Colloidal Shaping of Alumina Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, n° 3, Art. n° 3, mars 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04188.x.
- [111] X. Xu, Z. Wen, J. Lin, N. Li, et X. Wu, « An aqueous gel-casting process for γ -LiAlO₂ ceramics », *Ceramics International*, vol. 36, n° 1, Art. n° 1, janv. 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.07.017.
- [112] A. A. Najafzadeh Khoei, A. Habibolahzadeh, F. Qods, et H. Baharvandi, « Fabrication of tungsten carbide foam through gel-casting process using nontoxic sodium alginate », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 43, p. 115-120, mars 2014, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.11.011.
- [113] Y. Chen, Z. Xie, J. Yang, et Y. Huang, « Alumina casting based on gelation of gelatine », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, n° 2, Art. n° 2, févr. 1999, doi: 10.1016/S0955-2219(98)00201-5.
- [114] X. He *et al.*, « Gelcasting of alumina ceramics using an egg white protein binder system », p. 7, 2011.
- [115] Á. Végvári, « Homogenous gels for electrophoresis and electro- chromatography in the capillary and microchip modes ».
- [116] O. O. Omatete, M. A. Janney, et S. D. Nunn, « Gelcasting: From laboratory development toward industrial production », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, n° 2-3, p. 407-413, janv. 1997, doi: 10.1016/S0955-2219(96)00147-1.
- [117] M. A. Janney et P. A. Menchhofer, « Gelcasting of Alumina », *Journal of the American Ceramic Society*, p. 7, 1991.
- [118] K. Cai, Y. Huang, et J. Yang, « Alumina gelcasting by using HEMA system », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, n° 7, p. 1089-1093, mai 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.024.
- [119] Y. Chen, Z. Xie, J. Yang, et Y. Huang, « Alumina casting based on gelation of gelatine », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, n° 2, p. 271-275, févr. 1999, doi: 10.1016/S0955-2219(98)00201-5.
- [120] A. J. Millán, M. I. Nieto, et R. Moreno, « Near-net shaping of aqueous alumina slurries using carrageenan », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, n° 3, p. 297-303, mars 2002, doi: 10.1016/S0955-2219(01)00283-7.

- [121] G. R. Ziegler et E. A. Foegeding, « The Gelation Of Proteins », in *Advances in Food and Nutrition Research*, Elsevier, 1990, p. 203-298. doi: 10.1016/S1043-4526(08)60008-X.
- [122] C. E. Campiglio, N. Contessi Negrini, S. Farè, et L. Draghi, « Cross-Linking Strategies for Electrospun Gelatin Scaffolds », *Materials*, vol. 12, n° 15, p. 2476, août 2019, doi: 10.3390/ma12152476.
- [123] L. Montanaro, B. Coppola, P. Palmero, et J.-M. Tulliani, « A review on aqueous gelcasting: A versatile and low-toxic technique to shape ceramics », *Ceramics International*, vol. 45, n° 7, p. 9653-9673, mai 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.12.079.
- [124] I. Yamada *et al.*, « The GlyCosmos Portal: a unified and comprehensive web resource for the glycosciences », *Nat Methods*, vol. 17, n° 7, p. 649-650, juill. 2020, doi: 10.1038/s41592-020-0879-8.
- [125] E. Jaspard, « Cours Biochimie : Les glucides ». Université d'Angers.
- [126] R. Bayer et M. Knarr, « Thermal precipitation or gelling behaviour of dissolved methylcellulose (MC) derivatives—Behaviour in water and influence on the extrusion of ceramic pastes. Part 1: Fundamentals of MC-derivatives », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 5, p. 1007-1018, mai 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.025.
- [127] W. S. Denham et H. Woodhouse, « CLXXXVI.—The methylation of cellulose », *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 103, n° 0, p. 1735-1742, 1913, doi: 10.1039/CT9130301735.
- [128] L. Li, P. M. Thangamathesvaran, C. Y. Yue, K. C. Tam, X. Hu, et Y. C. Lam, « Gel Network Structure of Methylcellulose in Water », *Langmuir*, vol. 17, n° 26, p. 8062-8068, déc. 2001, doi: 10.1021/la010917r.
- [129] A. Haque et E. R. Morris, « Thermogelation of methylcellulose. Part I: molecular structures and processes », *Carbohydrate Polymers*, vol. 22, n° 3, p. 161-173, janv. 1993, doi: 10.1016/0144-8617(93)90137-S.
- [130] R. Bayer et M. Knarr, « Thermal precipitation or gelling behaviour of dissolved methylcellulose (MC) derivatives—Behaviour in water and influence on the extrusion of ceramic pastes. Part 1: Fundamentals of MC-derivatives », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 5, p. 1007-1018, mai 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.025.
- [131] C. Chevillard et M. A. V. Axelos, « Phase separation of aqueous solution of methylcellulose », *Colloid Polym Sci*, vol. 275, n° 6, p. 537-545, juin 1997, doi: 10.1007/s003960050116.
- [132] R. Bodvik *et al.*, « Aggregation and network formation of aqueous methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose solutions », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 354, n° 1-3, p. 162-171, févr. 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.09.040.
- [133] P. W. Schmidt *et al.*, « Molecular Weight Dependence of Methylcellulose Fibrillar Networks », *Macromolecules*, vol. 51, n° 19, p. 7767-7775, oct. 2018, doi: 10.1021/acs.macromol.8b01292.
- [134] P. W. Schmidt *et al.*, « Molecular Weight Dependence of Methylcellulose Fibrillar Networks », *Macromolecules*, vol. 51, n° 19, Art. n° 19, oct. 2018, doi: 10.1021/acs.macromol.8b01292.
- [135] J. R. Lott, J. W. McAllister, S. A. Arvidson, F. S. Bates, et T. P. Lodge, « Fibrillar Structure of Methylcellulose Hydrogels », *Biomacromolecules*, vol. 14, n° 8, p. 2484-2488, août 2013, doi: 10.1021/bm400694r.
- [136] Y. Tsuchiya et K. C. Hong, « Agarose and agarpectin in gelidium and gracilaria agar », in *Proceedings of the Fifth International Seaweed Symposium, Halifax, August 25–28, 1965*, Elsevier, 1966, p. 315-321. doi: 10.1016/B978-0-08-011841-3.50050-1.
- [137] E.-H. Song, J. Shang, et D. M. Ratner, « Polysaccharides », in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, 2012, p. 137-155. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00246-6.

- [138] M. Rinaudo, « Gelation of Polysaccharides », *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 4, n° 2, p. 210-215, avr. 1993, doi: 10.1177/1045389X9300400210.
- [139] S. Arnott, A. Fulmer, et W. E. Scott, « The Agarose Double Helix and Its Function in Agarose Gel Structure », p. 17.
- [140] T. Morita, T. Narita, S. Mukai, M. Yanagisawa, et M. Tokita, « Phase behaviors of agarose gel », *AIP Advances*, vol. 3, n° 4, p. 042128, avr. 2013, doi: 10.1063/1.4802968.
- [141] A. J. Millán, R. Moreno, et M. I. Nieto, « Thermogelling polysaccharides for aqueous gelcasting—part I: a comparative study of gelling additives », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, n° 13, p. 2209-2215, déc. 2002, doi: 10.1016/S0955-2219(01)00532-5.
- [142] K. P. Plucknett et C. D. Munro, « Biopolymer-Based Gel Casting of Ferroelectric Ceramics: Biopolymer-Based Gel Casting of Ferroelectric Ceramics », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, n° 6, p. 684-698, juin 2014, doi: 10.1002/adem.201400084.
- [143] E. Adolfsson, « Gelcasting of Zirconia Using Agarose », *J American Ceramic Society*, vol. 89, n° 6, Art. n° 6, juin 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01040.x.
- [144] H.-L. Hsu, W.-T. Hsu, et J. Leu, « Effects of environmentally benign solvents in the agarose gel electrolytes on dye-sensitized solar cells », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 17, p. 5904-5909, juill. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.04.117.
- [145] L. Picton et D. Le Cerf, « Chromatographie d'exclusion stérique multi-détection : détermination des grandeurs macromoléculaires », 2017.
- [146] Y. K. Kang et M. S. Jhon, « Additivity of atomic static polarizabilities and dispersion coefficients », *Theoret. Chim. Acta*, vol. 61, n° 1, p. 41-48, 1982, doi: 10.1007/BF00573863.
- [147] K. G. Joback et R. C. Reid, « Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions », *Chemical Engineering Communications*, vol. 57, n° 1-6, p. 233-243, juill. 1987, doi: 10.1080/00986448708960487.
- [148] S. Bouquelet, « Cours Polysaccharides alimentaires ». Université des Sciences et Technologie de Lille, avril 2016.
- [149] L. Cao, W. Lu, A. Mata, K. Nishinari, et Y. Fang, « Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review », *Carbohydrate Polymers*, vol. 242, p. 116389, août 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116389.
- [150] C. Hu, W. Lu, A. Mata, K. Nishinari, et Y. Fang, « Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 177, p. 578-588, avr. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086.
- [151] H. V. Sæther, H. K. Holme, G. Maurstad, O. Smidsrød, et B. T. Stokke, « Polyelectrolyte complex formation using alginate and chitosan », *Carbohydrate Polymers*, vol. 74, n° 4, p. 813-821, nov. 2008, doi: 10.1016/j.carbpol.2008.04.048.
- [152] G. T. Grant, E. R. Mon, et S. D. A. Rees, « Biological interactions between polysaccharides and divalent cations : the egg-box model », *FEBS LETTERS*, p. 4.
- [153] X. Wang, Z.-P. Xie, Y. Huang, et Y.-B. Cheng, « Gelcasting of silicon carbide based on gelation of sodium alginate », *Ceramics International*, vol. 28, n° 8, p. 865-871, janv. 2002, doi: 10.1016/S0272-8842(02)00066-4.
- [154] H. Akhondi, E. Taheri-Nassaj, et A. Taavoni-Gilan, « Gelcasting of alumina–zirconia–yttria nanocomposites with Na-alginate system », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 484, n° 1-2, p. 452-457, sept. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.04.124.
- [155] J. Ma, Z. Xie, H. Miao, B. Zhang, X. Lin, et Y. Cheng, « Gelcasting of alumina ceramic components in nontoxic Na-alginate–CaIO₃–PVP systems », *Materials & Design*, vol. 26, n° 4, p. 291-296, juin 2005, doi: 10.1016/j.matdes.2004.06.011.
- [156] F. Namavar *et al.*, « Thermal stability of nanostructurally stabilized zirconium oxide », *Nanotechnology*, vol. 18, n° 41, p. 415702, oct. 2007, doi: 10.1088/0957-4484/18/41/415702.

- [157] C. Rochas et M. Lahaye, « Average molecular weight and molecular weight distribution of agarose and agarose-type polysaccharides », *Carbohydrate Polymers*, vol. 10, n° 4, p. 289-298, janv. 1989, doi: 10.1016/0144-8617(89)90068-4.
- [158] J. C. J. F. Tacx, H. M. Schoffeleers, A. G. M. Brands, et L. Teuwen, « Dissolution behavior and solution properties of polyvinylalcohol as determined by viscometry and light scattering in DMSO, ethyleneglycol and water », *Polymer*, vol. 41, n° 3, p. 947-957, févr. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00220-7.

Résumé du projet de thèse : Ce mémoire de thèse découle d'une recherche collaborative initiée en octobre 2020, dont le thème s'articule autour de l'élaboration de pièces céramiques techniques à géométrie complexe par des procédés innovants. Associant les compétences du CERAMATHS de Maubeuge-France et du BCRC de Mons-Belgique, cette thèse appliquée a été co-financée par l'agglomération de Maubeuge-Val-de-Sambre (CAMVS) et le BCRC et s'inscrit dans une démarche d'Éco-conception visant notamment la fabrication de couronnes dentaires en ZrO₂. La stratégie établie consiste à associer des techniques additives aux procédés de gel-casting, par moulage de gels polymériques biosourcés minéralisables après traitement thermique conventionnel. Il s'agit de lever des problèmes récurrents propres aux opérations d'usinage de pièces à géométrie complexe (production de déchets, apparition de microfissures ...). De nombreux essais et mesures expérimentales sont présentées, ainsi que des calculs de modélisations moléculaires, afin de comprendre les mécanismes chimiques mis en jeu au cours des étapes de transformation et de corréliser mesures physico-chimiques et calculs prévisionnels.

Le mémoire de thèse s'articule donc en quatre chapitres principaux : Le chapitre II présente les prothèses dentaires d'une manière générale et une description des diverses techniques de fabrication issues de la littérature. Se focalisant principalement sur la confection de pièces céramiques, ce chapitre bibliographique permet de comparer et de classer les procédés entre eux, en précisant les techniques de mise forme additive directe et indirecte, soustractive et formative. Un focus sur le procédé de gel casting permet d'aborder les avantages potentiels d'une voie exploitant un gel chargé en poudres céramiques. En justifiant la démarche expérimentale retenue, cette bibliographie permettra de confronter les difficultés actuelles de mise en œuvre de pièces céramiques complexes avec les exigences du domaine dentaire.

Nous verrons dans le chapitre III que l'Agarose est utilisable en tant que matrice polymérique sacrificielle apte à disperser des poudres céramiques avant traitement thermique et densification. Ce chapitre est ainsi consacré à la caractérisation des matières premières, puis à la confection de pièces céramiques combinant une méthode additive (conception de moules) et une méthode Gel Casting exploitant l'Agarose. D'une part, l'agarose en solution y est présentée d'un point de vue préparatoire, comportemental et physico-chimique. D'autre part, la fabrication des moules par stéréolithographie est également décrite. Le chapitre IV précise les stratégies et les travaux entrepris pour modifier les propriétés générales de l'agarose. Divers succinates d'agarose ont été synthétisés et caractérisés expérimentalement dans ce sens. Des résultats sont présentés pour qualifier le comportement rhéologique, avec des interprétations confortées par des calculs de modélisation macromoléculaire. Le chapitre V concerne la mise en œuvre d'une gélification chimiquement activée afin d'exploiter les propriétés de l'alginate de sodium plutôt que celles de l'agarose. Dans ce chapitre, deux voies différentes sont étudiées sur la base de variations stœchiométriques du milieu réactionnel initial, ainsi que des résultats prometteurs de mise en forme.

La conclusion générale précise un bilan qualitatif et des perspectives sur notre procédé qui associe des moules obtenus par stéréolithographie et une matrice visqueuse à base de polymères naturels tels que l'agarose et l'alginate de sodium

Résumé du projet de thèse en anglais: This thesis results from collaborative research initiated in October 2020, the theme of which revolves around the development of technical ceramic pieces with complex geometry using innovative processes. Combining the skills of CERAMATHS of Maubeuge-France and the BCRC of Mons-Belgium, this applied thesis was co-financed by the agglomeration of Maubeuge-Val-de-Sambre (CAMVS) and the BCRC and is part of an approach of Eco-design aimed in particular at the manufacture of dental crowns in ZrO₂. The established strategy consists of combining additive techniques with gel-casting processes, by molding biosourced polymer gels that can be mineralized after conventional heat treatment. This involves addressing recurring problems specific to machining operations on parts with complex geometry (production of waste, appearance of microcracks, etc.). Numerous tests and experimental measurements are presented, as well as molecular modeling calculations, in order to understand the chemical mechanisms involved during the transformation stages and correlate physicochemical measurements and forecast calculations. The thesis is therefore divided into four main chapters: Chapter II presents dental prostheses in general and a description of the various manufacturing techniques taken from the literature. Focusing mainly on the making of ceramic pieces, this bibliographical chapter allows us to compare and classify the processes between them, specifying the techniques of direct and indirect additive, subtractive and formative shaping. A focus on the gel casting process allows us to address the potential advantages of a route using a gel loaded with ceramic powders. By justifying the experimental approach adopted, this bibliography will make it possible to confront the current difficulties of implementing complex ceramic parts with the requirements of the dental field. We will see in the chapter III that Agarose can be used as a sacrificial polymer matrix capable of dispersing ceramic powders before heat treatment and densification. This chapter is thus devoted to the characterization of raw materials, then to the manufacture of ceramic parts combining an additive method (mold design) and a Gel Casting method using Agarose. On the one hand, agarose in solution is presented from a preparatory, behavioral and physicochemical point of view. Furthermore, the manufacturing of molds by stereolithography is also described. Chapter IV specifies the strategies and work undertaken to modify the general properties of agarose. Various agarose succinates have been synthesized and experimentally characterized in this direction. Results are presented to qualify the rheological behavior, with interpretations supported by macromolecular modeling calculations. Chapter V concerns the implementation work of chemically activated gelation in order to exploit the properties of sodium alginate rather than those of agarose. In this chapter, two different pathways are studied based on stoichiometric variations of the initial reaction medium, as well as promising shaping results. The general conclusion specifies a qualitative assessment and perspectives on our process which combines molds obtained by stereolithography and a viscous matrix based on natural polymers such as agarose and sodium alginate.