

École polytechnique de Louvain

Qualification d'un procédé d'impression 3D résine pour la fabrication de guides chirurgicaux en laboratoire de proximité clinique

Caractérisation dimensionnelle, mécanique et
physico-chimique

Auteurs: **Antonio GARÇÃO, Ekavy SOMSOUTH**

Promoteur: **Benoît HERMAN**

Lecteurs: **Sophie DEMOUSTIER, Arthur VAN GEERSDAELE**

Année académique 2025–2026

Master [120] : ingénieur civil mécanicien

Remerciements

Avant d'entrer dans le vif du sujet, nous tenions à remercier toutes les personnes sans qui ce travail n'aurait pas été possible.

Nos remerciements vont d'abord à notre promoteur, Monsieur Benoît HERMAN, pour avoir rendu ce projet possible. Le déblocage des fonds nécessaires à l'acquisition de l'imprimante et de la résine, ses précieux conseils tout au long du travail, le fil conducteur qu'il a su maintenir, son ouverture aux discussions ainsi que les nombreuses idées qu'il nous a soufflées ont été déterminants dans l'aboutissement de ce mémoire.

Nous remercions Arthur VAN GEERSDAELE pour sa compréhension, ses conseils avisés, son accompagnement régulier et sa disponibilité tout au long de cette année.

Un grand merci à Simon DE JAEGER pour son accueil, son aide quotidienne et son soutien sans faille durant l'ensemble de nos campagnes d'impression au *MakingPro*.

Nous remercions Madame DONEUX pour son accueil au sein du *LEMSC* et sa disponibilité, qui ont rendu possibles les essais mécaniques en traction et en flexion. Nos remerciements vont également à Justin TOUSSAINT pour son aide précieuse lors de ces essais, ainsi qu'à Quentin MESTREZ pour son aide et sa disponibilité durant les essais de flexion.

Nous remercions enfin Madame BEBELMAN pour son accueil aux laboratoires de la plateforme *MICA*, sur le site de l'UCLouvain à Woluwé.

À toutes ces personnes, nous adressons **notre plus sincère gratitude**.

Avertissement

Conformément aux lignes directrices de l'École Polytechnique de Louvain sur l'usage responsable des outils d'intelligence artificielle générative, nous précisons que de tels outils ont été mobilisés dans le cadre de ce travail selon trois usages distincts.

D'une part, comme **assistance linguistique**, pour la reformulation, la clarification, l'amélioration stylistique et la correction grammaticale et orthographique de portions de texte rédigées par nos soins. Ces outils n'ont en aucun cas contribué au contenu scientifique, à l'analyse, à la réflexion ou à la production d'idées.

D'autre part, comme **aide à la programmation**, pour le développement de scripts de post-traitement des données expérimentales (essais mécaniques, spectres Raman, analyse géométrique). Les scripts ont été vérifiés et validés par nos soins, et les méthodes de calcul utilisées restent celles posées dans le corps du mémoire.

Enfin, de manière ponctuelle, comme **aide à la mise en forme de certaines illustrations**, pour l'amélioration de la netteté de figures et la traduction de légendes d'une langue à l'autre. Le contenu informatif de ces illustrations n'a pas été modifié.

Conformément au principe de responsabilité énoncé par l'EPL, nous assumons l'entière responsabilité du contenu et de la forme de ce travail, y compris des passages ayant fait l'objet d'une assistance par ces outils.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Contexte	1
1.2	Exigences réglementaires	1
1.3	Question de recherche et objectifs	3
1.4	Plan du mémoire	4
2	État de l’art	5
2.1	La résine photopolymérisable	5
2.1.1	Bases de chimie	5
2.1.2	Mécanismes et cinétique de photopolymérisation	8
2.2	Technologies d’impression par photopolymérisation en cuve (VP)	21
2.2.1	Cartographie des technologies 3D et positionnement VP	21
2.2.2	Principe général de la photopolymérisation en cuve (VP)	24
2.2.3	Stéréolithographie (SLA)	26
2.2.4	Digital Light Processing (DLP)	27
2.2.5	Liquid Crystal Display (LCD)	28
2.2.6	Two-Photon polymerisation (TPP/2PP)	30
2.3	Cadre normatif de la biocompatibilité	32
2.3.1	Risques biologiques liés aux espèces résiduelles	32
2.3.2	Degré de conversion comme indicateur de sécurité biologique	34
3	Matériaux et procédés	36
3.1	Matériaux et équipements d’impression	36
3.1.1	Loctite MED3394	36
3.1.2	Anycubic Photon Mono M7 Max	39
3.1.3	Elegoo Mercury XS Bundle	40
3.2	Protocoles expérimentaux et instruments de tests	43
3.2.1	Étalon de référence et première approche	43
3.2.2	Procédure expérimentale	45
3.2.3	Protocole — Précision dimensionnelle	46
3.2.4	Protocole — Propriétés mécaniques	51
3.2.5	Protocole — Stérilisation	57
3.2.6	Protocole — Détermination du degré de conversion	58
4	Résultats et discussion	62
4.1	Degré de conversion — résultats Raman	63
4.2	Propriétés mécaniques	66
4.2.1	Essais en traction	66

4.2.2	Essais en flexion	69
4.2.3	Effet de la stérilisation par autoclave	73
4.3	Géométrie et précision dimensionnelle	74
5	Conclusion	83
5.1	Synthèse des résultats	83
5.2	Réponse à la question de recherche	84
5.3	Perspectives de recherche	87
	Glossaire	89
A	Fiche technique complète de la Loctite MED3394 White Sterilizable	91
B	Codes Python	94
B.1	Analyse en traction — extraction de E , σ_r et ténacité (ISO 527)	94
B.2	Analyse en flexion — module et ténacité (ISO 178, Euler-Bernoulli)	105
B.3	Calcul du degré de conversion par spectroscopie Raman	118
B.4	Histogrammes de déviation dimensionnelle (guides multi-pièces)	125

Résumé

L'essor des technologies d'impression 3D par photopolymérisation en cuve, combiné à la disponibilité croissante de résines à vocation médicale, ouvre la voie à une production sur site de dispositifs chirurgicaux personnalisés au sein des établissements de santé. La concrétisation de cette perspective sous la forme d'un laboratoire de proximité clinique (PoC3DPL, *Point of Care 3D Printing Laboratory*) suppose toutefois de démontrer que le couple résine/imprimante 3D de bureau, mis en œuvre dans un *workflow* maîtrisé, satisfait aux exigences de sécurité, de performance et de précision attendues d'un dispositif médical.

Ce mémoire s'attache à caractériser un tel *workflow*, articulé autour de la résine *Loctite MED3394 White Sterilizable* et de l'imprimante LCD *Anycubic Photon Mono M7 Max*. La démarche s'inscrit dans le cadre du Règlement (UE) 2017/745 (MDR) et mobilise les normes harmonisées applicables (ISO 10993, ISO/ASTM 52900:2021, ISO 527, ISO 178:2019) comme grille d'analyse, sans prétendre à une démarche de qualification industrielle.

Trois axes complémentaires structurent la caractérisation expérimentale. Le degré de conversion est évalué par spectroscopie Raman pour différents temps de post-curing et orientations d'impression. Les propriétés mécaniques sont mesurées en traction et en flexion 3 points, sur éprouvettes neuves et stérilisées par autoclave, selon trois orientations d'impression. La précision dimensionnelle est évaluée par scan optique tridimensionnel sur des pièces de calibration et un guide chirurgical représentatif.

Les résultats montrent qu'un plateau de conversion supérieur à 90 % est atteint en quelques minutes de post-curing, que les modules mesurés en traction et en flexion sont cohérents entre eux et avec les valeurs annoncées par le fabricant, et que le procédé conduit à des géométries dont les écarts restent compatibles avec une application chirurgicale. La comparaison entre les deux modes de sollicitation mécanique met en évidence le rôle des interfaces inter-couches dans la sensibilité à l'orientation d'impression. L'effet de la stérilisation par autoclave, plus marqué en traction qu'en flexion, constitue un point d'attention pour l'application clinique.

L'ensemble valide la pertinence du *workflow* étudié pour un usage en PoC3DPL, tout en identifiant les conditions opératoires critiques et les pistes d'investigation complémentaires nécessaires à une qualification ultérieure.

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte

En l’espace de deux décennies, la photopolymérisation en cuve (*vat photopolymerization*, VP) s’est imposée comme une technologie de fabrication biomédicale à part entière. L’exemple emblématique est celui de l’audioprothèse : depuis le début des années 2000, la production en masse de coques sur mesure par stéréolithographie a quasiment éliminé les procédés conventionnels du secteur en moins de deux ans, bénéficiant aujourd’hui à plus de dix millions de patients¹. À une échelle plus individualisée, la VP est devenue un standard pour la fabrication de guides chirurgicaux d’implantologie dentaire, où les imprimantes SLA et DLP atteignent une précision cliniquement acceptable².

Comme nous le verrons par la suite, cette maturité industrielle ne doit pas masquer les verrous techniques persistants. Les résines biomédicales présentent une conversion incomplète, un retrait volumique et une anisotropie selon l’orientation d’impression, qui affectent à la fois la fidélité géométrique de la pièce et ses propriétés mécaniques. S’y ajoutent les exigences propres au domaine : biocompatibilité (ISO 10993), stérilisabilité, stabilité dimensionnelle et mécanique post-traitement. Les normes de caractérisation (ISO 178, ISO 527) ont été conçues pour des matériaux conventionnels et leur application aux résines photopolymérisées reste imparfaitement documentée, en particulier vis-à-vis de l’orientation d’impression.

1.2 Exigences réglementaires

Avant d’aborder la caractérisation expérimentale, il faut situer ce travail dans le cadre réglementaire qui régit l’usage clinique des dispositifs médicaux. Cette section n’en propose pas un exposé exhaustif : elle pose les repères nécessaires pour interpréter nos choix méthodologiques et nos conclusions.

¹Materialise, “How Personalization Has Changed the Hearing Aid Industry,” disponible sur : <https://www.materialise.com/en/inspiration/cases/phonak-3d-printed-hearing-aid>. Consulté le 25 mai 2026.

²Guillermo Pradiés, Belén Morón-Conejo, Francisco Martínez-Rus, María Paz Salido, and Santiago Berrendero, “Current applications of 3D printing in dental implantology: A scoping review mapping the evidence,” *Clinical Oral Implants Research*, vol. 35, no. 8, pp. 1011–1032, 2024, doi:10.1111/clr.14198.

Trois niveaux d'exigences

Trois niveaux d'exigences se superposent dans le domaine des dispositifs médicaux imprimés en 3D :

1. la *réglementation*, issue du droit en vigueur et contraignante ;
2. les *normes*, qui constituent des moyens reconnus pour démontrer la conformité à cette réglementation, mais ne sont pas obligatoires en elles-mêmes ;
3. les *référentiels techniques internes*, c'est-à-dire les procédures et validations mises en place par l'organisation pour démontrer la maîtrise de son procédé.

Cette hiérarchie compte. Une norme harmonisée n'est ni une obligation légale, ni un substitut à une démonstration de conformité ; correctement appliquée, elle fournit une présomption de conformité aux exigences réglementaires.

Le Règlement (UE) 2017/745

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre du Règlement (UE) 2017/745, désigné par l'acronyme MDR (*Medical Device Regulation*). Entré en application en mai 2021, il remplace les directives antérieures et renforce les exigences en matière de sécurité, de surveillance après commercialisation et de traçabilité. Il s'applique à toute entité plaçant un dispositif sur le marché européen.

Le MDR classe les dispositifs selon leur niveau de risque (classes I, IIa, IIb et III), ce qui détermine la rigueur des procédures d'évaluation applicables. Les guides chirurgicaux non invasifs ou en contact transitoire avec les tissus relèvent typiquement des classes I ou IIa. Indépendamment de la classe, tout dispositif doit satisfaire aux *exigences générales de sécurité et de performance* formulées à l'annexe I du règlement, dont font partie la biocompatibilité, la stérilisation et les performances mécaniques.

L'article 5.5 et l'exemption établissement de santé

Le MDR prévoit un régime particulier (article 5 [29], paragraphe 5) pour les dispositifs fabriqués et utilisés au sein d'un même établissement de santé, sans transfert vers une autre entité. Cette disposition, appelée *Health Institution Exemption*, est centrale dans le contexte d'un laboratoire de proximité clinique : elle permet à un établissement de produire sur site des dispositifs répondant à un besoin clinique non couvert par le marché, en bénéficiant d'allègements vis-à-vis du marquage CE habituel.

L'allègement n'est pas une dispense. Il exige notamment un système de gestion de la qualité approprié, une justification documentée du besoin clinique et l'absence de production industrielle. Une guidance du *Medical Device Coordination Group* (MDCG) précise les attendus opérationnels de ce régime. C'est ce cadre qui rend possible l'existence d'un PoC3DPL au sein du système réglementaire européen.

Normes pertinentes

Plusieurs normes harmonisées sont mobilisées dans ce mémoire comme référentiel méthodologique, parmi lesquelles :

- **ISO 10993-1:2018** - évaluation biologique des dispositifs médicaux (*Biological evaluation of medical devices*), incluant les essais de cytotoxicité, sensibilisation et irritation.

- **ISO 13485:2016** - exigences relatives aux systèmes de gestion de la qualité pour les dispositifs médicaux (*Medical devices – Quality management systems*).
- **ISO 178:2019** - détermination des propriétés en flexion des matériaux plastiques.
- **ISO 527-1:2019** - principes généraux pour la détermination des propriétés en traction des plastiques.
- **ISO 527-2:2025** - conditions d'essai en traction applicables aux plastiques moulés et extrudés.
- **ISO 20753:2023** - spécifications relatives aux éprouvettes d'essai pour matériaux plastiques.
- **ISO/ASTM 52900:2021** - terminologie et vocabulaire associés à la fabrication additive.
- **ISO/ASTM 52920:2023** - exigences applicables aux sites de production en fabrication additive, utiles dans le cadre d'une production décentralisée de dispositifs médicaux.
- ...

Cadrage de la démarche

Ce mémoire ne revendique pas la conformité au MDR : une telle revendication relèverait d'un travail de qualification industrielle qui sort du cadre académique. Notre objectif est d'examiner si la caractérisation d'une résine commerciale, mise en œuvre dans les conditions d'un laboratoire de proximité clinique, peut être structurée de manière cohérente avec les exigences normatives applicables. Les normes ci-dessus servent ici de grille d'analyse pour identifier les paramètres critiques à caractériser, non de procédure que nous suivrions à la lettre.

1.3 Question de recherche et objectifs

L'essor récent des technologies d'impression 3D par photopolymérisation en cuve, combiné à la disponibilité de résines photopolymérisables à vocation médicale, ouvre la voie à une production sur site de dispositifs chirurgicaux personnalisés. Dans ce contexte, la question centrale de ce travail est la suivante :

Dans quelle mesure un workflow de fabrication additive par photopolymérisation, associant une résine commerciale médicale et une imprimante à usage personnel, peut-il être caractérisé et paramétré pour une potentielle production de dispositifs chirurgicaux dans un laboratoire de proximité clinique (PoC3DPL, Point of Care 3D Printing Laboratory) ?

Cette question se décline en trois axes complémentaires, qui structurent l'ensemble de la démarche expérimentale développée dans ce mémoire :

1. **Degré de conversion** : dans quelle mesure les paramètres d'impression et de post-traitement permettent-ils d'atteindre un degré de conversion suffisant pour garantir la stabilité chimique du matériau ?
2. **Propriétés mécaniques** : Les performances mécaniques obtenues sont-elles conformes aux données du fabricant, et la stérilisation les affecte-t-elle ?

3. **Précision dimensionnelle** : le procédé permet-il d’atteindre les tolérances géométriques requises pour un guide chirurgical fonctionnel ?

Nous le rappelons, l’objectif n’est pas de revendiquer une conformité réglementaire complète, mais d’évaluer de manière structurée dans quelle mesure ce matériau, mis en œuvre dans les conditions d’un PoC3DPL, satisfait aux critères pertinents issus des normes en vigueur, notamment l’ISO 10993 pour la biocompatibilité, l’ISO 178:2019 et l’ISO 527-2:2025 pour les propriétés mécaniques.

1.4 Plan du mémoire

Ce mémoire s’articule autour de cinq chapitres (en comptant l’Introduction) dont la progression suit naturellement la démarche scientifique adoptée : des fondements théoriques vers la caractérisation expérimentale, puis l’interprétation des résultats au regard du contexte clinique visé.

Le **Chapitre 2** pose les bases théoriques et technologiques nécessaires à la compréhension du travail expérimental. Il présente d’abord la chimie des résines photopolymérisables ; classification des polymères, mécanismes de photopolymérisation radicalaire, rôle des photoinitiateurs et cinétique de réaction, avant de dresser une cartographie des technologies d’impression 3D par photopolymérisation en cuve (SLA, DLP, LCD et procédés émergents). Le chapitre se clôt sur le cadre normatif de la biocompatibilité, en établissant le lien entre degré de conversion, irritation et cytotoxicité, qui constitue le fil conducteur reliant chimie, procédé et sécurité biologique.

Le **Chapitre 3** décrit les matériaux, les équipements et les protocoles expérimentaux mis en œuvre. La résine Loctite MED3394 White Sterilizable, l’imprimante Anycubic Photon M7 Max et la station de post-traitement Elegoo Mercury XS Bundle y sont présentés en détail. Le plan de fabrication global est ensuite exposé, suivi des protocoles relatifs au degré de conversion par spectroscopie Raman, aux propriétés mécaniques en traction et flexion, à la précision dimensionnelle et à l’influence de la stérilisation par autoclave.

Le **Chapitre 4** présente et discute l’ensemble des résultats obtenus. Les mesures de degré de conversion sont analysées en fonction des paramètres de post-curing, puis mises en relation avec les propriétés mécaniques mesurées pour trois orientations d’impression, ainsi que les effets de la stérilisation. Le lien entre conversion chimique et biocompatibilité potentielle est ensuite discuté, avant une discussion générale sur l’adaptabilité du procédé au contexte d’un laboratoire de proximité clinique. Ensuite, vient une discussion sur la précision géométrique atteinte.

Le **Chapitre 5** synthétise les principaux résultats, apporte une réponse structurée à la question de recherche et identifie les limites de l’étude ainsi que les perspectives d’investigation futures, notamment en matière de caractérisation biologique approfondie et d’optimisation du procédé.

Chapitre 2

État de l'art

2.1 La résine photopolymérisable

2.1.1 Bases de chimie

Les résines utilisées en impression 3D appartiennent à la famille des polymères. Un polymère est une macromolécule constituée d'une chaîne de motifs moléculaires répétitifs, appelés monomères, liés entre eux par des liaisons covalentes. Le polyéthylène, illustré à la Figure 2.1, en constitue un exemple élémentaire : il résulte de la polymérisation de l'éthylène par ouverture de sa double liaison carbone-carbone.

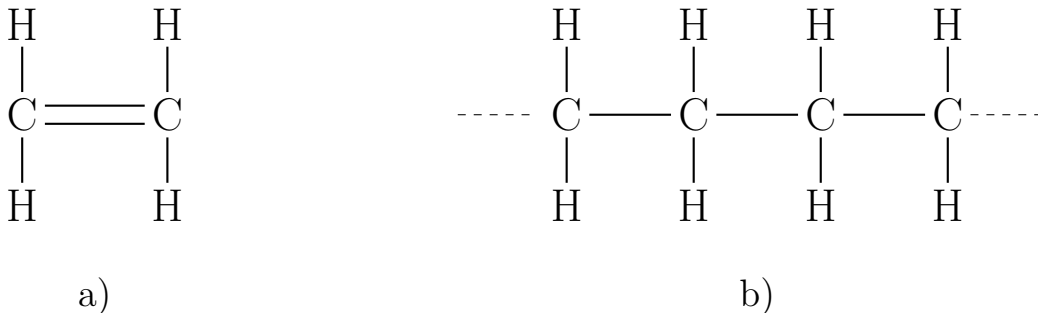


Figure 2.1: Transformation schématique de l'éthylène (a) en chaîne de polyéthylène (b) par polymérisation.

Les propriétés mécaniques et thermiques d'un polymère dépendent étroitement de l'organisation spatiale de ses chaînes macromoléculaires et de la nature des interactions qui les relient. Cette dépendance constitue le fondement de la classification thermomécanique présentée ci-après, dont la compréhension est nécessaire pour situer les résines photopolymérisables dans le paysage plus large des matériaux polymères.

Classification thermomécanique des polymères

Deux grandeurs caractéristiques permettent de décrire le comportement thermomécanique des polymères :

- T_g : la température de transition vitreuse, en dessous de laquelle un polymère amorphe adopte un comportement de solide vitreux, rigide et cassant.

- T_m : la température de fusion, au-delà de laquelle certains polymères présentent un comportement liquide.

La Figure 2.2 illustre l'évolution du module de Young en fonction de la température pour les principales familles de polymères.

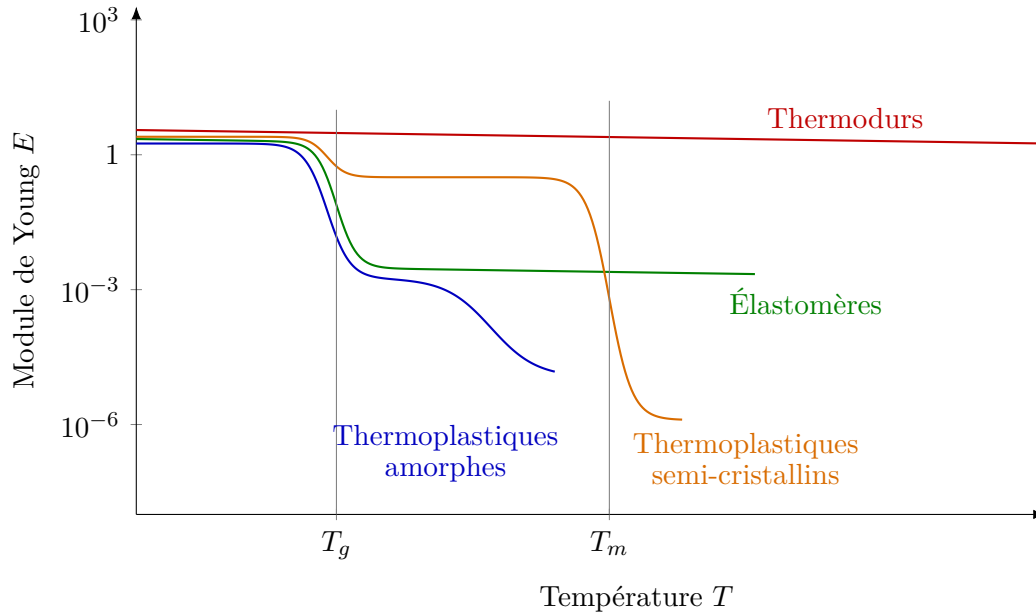


Figure 2.2: Évolution schématique du module de Young en fonction de la température pour différentes familles de polymères.

Les thermodurs sont des polymères dont les chaînes macromoléculaires sont reliées entre elles par des liaisons covalentes fortes, formant un réseau tridimensionnel densément réticulé, comme illustré à la Figure 2.3. Cette architecture confère au matériau un comportement solide à toute température : sous l'effet de la chaleur, un thermodur ne ramollit pas mais se décompose ou se carbonise. Il est donc à la fois insoluble et infusible. La résine photopolymérisable, une fois réticulée sous irradiation lumineuse, appartient à cette famille.

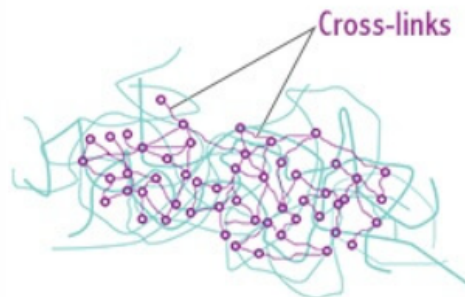


Figure 2.3: Représentation schématique du réseau macromoléculaire d'un thermodur.¹

¹Image adaptée de : Advanced EMC Technologies, "The Differences Between Thermoplastics and Thermosets", disponible sur : <https://advanced-emc.com/the-differences-between-thermoplastics-and-the-thermosets/> (consulté le 20 mai 2026).

Les élastomères présentent une structure réticulée analogue à celle des thermodurs, mais avec une densité de réticulation nettement plus faible. Les chaînes y sont reliées par des liaisons covalentes peu fréquentes ; typiquement des ponts soufrés (mono- ou polysulfures), comme représenté à la Figure 2.4. Leur température de transition vitreuse est généralement inférieure à la température ambiante, ce qui leur confère leur caractère souple et élastique. Ils sont également insolubles et infusibles, mais présentent un module de Young bien inférieur à celui des thermodurs, avec une variation de module plus marquée au voisinage de T_g (voir Figure 2.4).

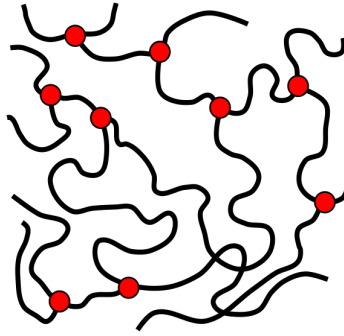


Figure 2.4: Représentation schématique du réseau macromoléculaire d'un élastomère.²

Les thermoplastiques se distinguent fondamentalement des deux familles précédentes par l'absence de liaisons covalentes inter-chaînes : leurs macromolécules sont maintenues entre elles par des interactions physiques faibles ; forces de Van der Waals, interactions dipôle-dipôle, ponts hydrogène. Il en résulte un comportement réversible en température, les chaînes reprenant de la mobilité au-delà de T_g . On distingue deux sous-familles.

Les **thermoplastiques amorphes** présentent une organisation macromoléculaire désordonnée (Figure 2.5). En dessous de T_g , le matériau se comporte comme un solide vitreux rigide ; au-delà, il adopte un comportement de fluide visqueux. La faiblesse des interactions inter-chaînes explique leur solubilité dans certains solvants organiques.



Figure 2.5: Illustration des chaînes macromoléculaires d'un thermoplastique amorphe.³

²Image adaptée de : Gellner Industrial LLC, "What Is a Polymer?", disponible sur : <https://www.gellnerindustrial.com/blog/what-is-a-polymer/> (consulté le 20 mai 2026).

³Image adaptée de : Advanced EMC Technologies, "The Differences Between Thermoplastics and Thermosets", disponible sur : <https://advanced-emc.com/the-differences-between-thermoplastics-and-the-thermosets/> (consulté le 20 mai 2026).

Les **thermoplastiques semi-cristallins** présentent quant à eux une microstructure mixte, constituée de lamelles cristallines organisées dispersées au sein de zones amorphes (Figure 2.6). En dessous de T_g , l'ensemble du matériau est rigide. Entre T_g et T_m , les zones amorphes deviennent mobiles tandis que les lamelles cristallines assurent encore la cohésion mécanique. Au-delà de T_m , les cristallites fondent et le matériau se comporte comme un liquide visqueux.

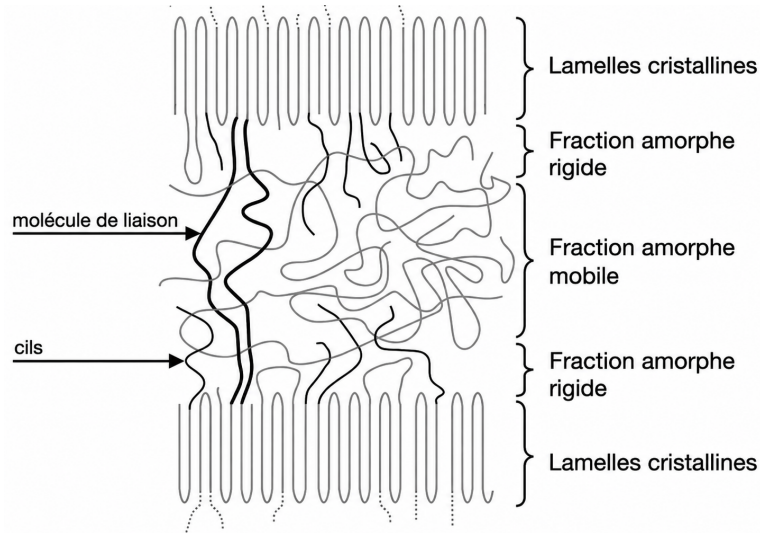


Figure 2.6: Illustration de la microstructure d'un thermoplastique semi-cristallin.⁴

Cette classification constitue le cadre conceptuel dans lequel s'inscrit la résine étudiée dans ce travail. La photopolymérisation par irradiation UV conduit en effet à la formation d'un réseau thermodur réticulé à partir d'un mélange liquide de monomères et d'oligomères ; une transition dont les mécanismes physico-chimiques sont détaillés dans la section suivante.

2.1.2 Mécanismes et cinétique de photopolymérisation

La photopolymérisation est au centre des techniques d'impression que nous étudions dans ce travail. Bien que nous abordions plusieurs procédés d'impression 3D, une étude plus approfondie est effectuée dans la section 2.2.

La photopolymérisation est un procédé de polymérisation déclenché par une irradiation lumineuse, généralement dans le domaine ultraviolet ou visible, permettant la transformation d'une résine liquide en un réseau polymère solide.

Ce mécanisme repose sur l'activation de photoinitiateurs présents dans la formulation, lesquels absorbent l'énergie lumineuse et génèrent des espèces réactives (radicalaires ou cationiques) capables d'initier la réaction de polymérisation.

La *Figure 2.7* illustre le mécanisme de photopolymérisation radicalaire typique des résines acrylates utilisées dans les procédés d'impression 3D par photopolymérisation en cuve.

Sous irradiation lumineuse (UV ou visible), un photoinitiateur absorbe l'énergie et génère des espèces radicalaires réactives.

⁴Image adaptée de : V. Meslier, *Influence of different ageing conditions on the delamination behaviour of photovoltaic modules*, thèse de doctorat, Université PSL – MINES Paris, 2024, Fig. 1.1, p. 16. Disponible sur : <https://pastel.hal.science/tel-05027404> (consulté le 20 mai 2026).

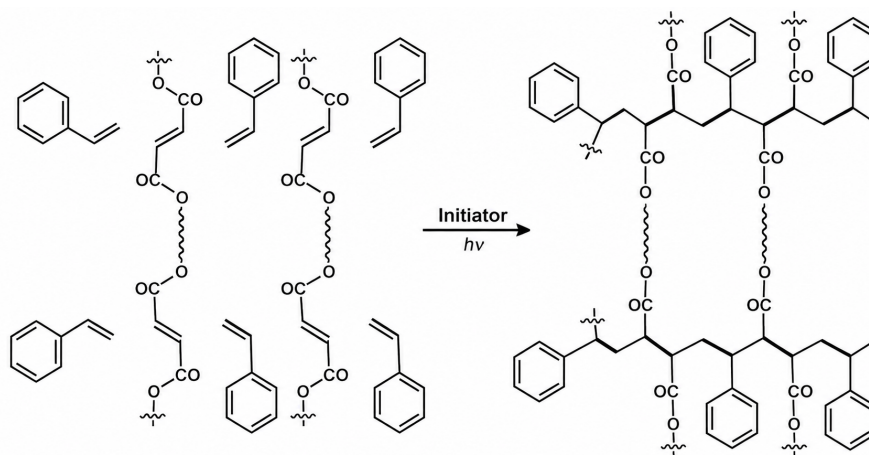


Figure 2.7: Exemple de photopolymérisation⁵

Ces radicaux initient alors l'ouverture des doubles liaisons carbone-carbone ($C=C$) présentes dans les monomères et oligomères acrylates. La réaction se propage ensuite par addition successive de nouvelles unités monomériques, conduisant à la croissance de chaînes polymères.

Dans le cas présent, les oligomères multifonctionnels possèdent plusieurs groupements acrylates, ce qui favorise la formation de liaisons entre chaînes distinctes. Il en résulte un réseau tridimensionnel réticulé (*crosslinked polymer network*), responsable de la transition rapide de la résine liquide vers un matériau solide.

Ce phénomène de réticulation contrôle directement les propriétés mécaniques finales du polymère, notamment sa rigidité, sa résistance et son comportement viscoélastique. Dans le contexte des technologies d'impression 3D par photopolymérisation en cuve (*vat photopolymerization*), telles que la stéréolithographie (SLA), le Digital Light Processing (DLP) ou encore les procédés LCD, la solidification est réalisée couche par couche. L'exposition contrôlée de la résine à une source lumineuse permet ainsi la fabrication additive de structures tridimensionnelles présentant une résolution géométrique élevée. La cinétique de photopolymérisation, ainsi que les propriétés finales du matériau obtenu, dépendent fortement de paramètres tels que la longueur d'onde, l'intensité lumineuse, le temps d'exposition, ainsi que la composition chimique de la résine. Dans le cas des résines destinées à des applications chirurgicales, ces phénomènes jouent un rôle majeur dans la maîtrise des propriétés mécaniques, de la biocompatibilité et du degré de conversion après post-traitement.

Composition générale des résines

La composition des résines photopolymérisables constitue un des socles permettant de comprendre la photopolymérisation. En général, elles sont composées de :

- monomères,
- oligomères,
- photoinitiateurs,

⁵Image adaptée de : "Photopolymer", Wikipédia, disponible sur : <https://en.wikipedia.org/wiki/Photopolymer> (consulté le 20 mai 2026).

- autres additifs fonctionnels.

Les monomères (liquides) permettent de former un polymère après photopolymérisation, grâce à l'énergie lumineuse.

Les oligomères sont des molécules de plus grande taille que les monomères, auxquelles ils vont se greffer durant la photopolymérisation ; ils jouent donc le rôle de molécules liantes.

Pour ce qui est des photoinitiateurs, ils permettent d'amorcer la photopolymérisation en se décomposant en radicaux libres sous irradiation lumineuse.

D'autres additifs fonctionnels peuvent être ajoutés pour modifier les propriétés mécaniques et thermiques, grâce aux charges, ainsi que la couleur du matériau polymérisé, grâce aux pigments.

Leur considération est capitale du fait qu'ils ont un impact direct sur la polymérisation. La **loi de Beer-Lambert** permet de se représenter les différents mécanismes physiques en présence. Intéressons-nous à la *Figure 2.8*.

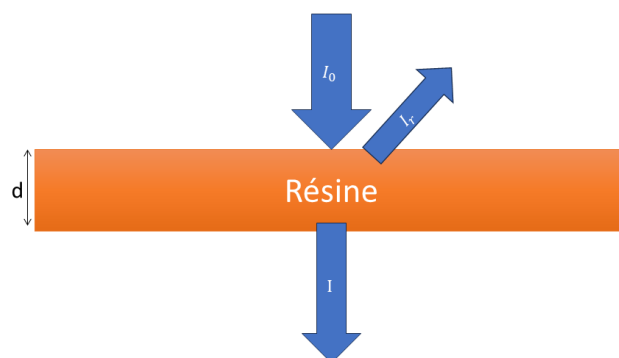


Figure 2.8: Illustration de l'influence de la composition de la résine sur l'intensité lumineuse perçue

Le premier mécanisme que les faisceaux lumineux rencontrent est la réflexion à la surface. Ensuite, à l'intérieur de la résine, ils sont sujets à la diffusion, à l'absorption et à la réfraction dues aux additifs, aux monomères et aux oligomères.

Théoriquement, la loi de **Beer-Lambert** permet de représenter ces mécanismes :

$$I = I_0(1 - r) e^{-\mu d} \quad (2.1)$$

Avec I_0 l'irradiance initiale, μ le coefficient d'atténuation, r la fraction de lumière réfléchie et d l'épaisseur de couche. Les acrylates et méthacrylates se distinguent par la présence d'un groupement méthyle sur la double liaison dans le cas des méthacrylates. Cette différence structurelle induit un encombrement stérique plus important, conduisant généralement à une réactivité plus faible et à une cinétique de polymérisation plus lente que pour les acrylates.

Réaction radicalaire en chaîne

La photopolymérisation des résines utilisées dans les procédés d'impression 3D par photopolymérisation en cuve repose majoritairement sur un mécanisme de polymérisation radicalaire en chaîne. Ce type de réaction se caractérise par la formation d'espèces radicalaires hautement réactives, capables d'initier et de propager la croissance de chaînes polymères à partir de monomères insaturés, tels que les acrylates ou méthacrylates.

Le mécanisme global de la polymérisation radicalaire peut être décomposé en quatre étapes fondamentales : l'initiation, la propagation, la terminaison et les réactions secondaires (inhibition ou transfert de chaîne).

Initiation

L'étape d'initiation correspond à la génération des radicaux libres à partir des photoinitiateurs présents dans la résine. Sous irradiation lumineuse, ces derniers absorbent l'énergie des photons et atteignent un état excité instable. Selon la nature du photoinitiateur, cette excitation conduit soit à un clivage homolytique direct (photoinitiateurs de type I), soit à un mécanisme d'abstraction d'hydrogène (type II), générant ainsi des radicaux libres réactifs.

Ces radicaux primaires attaquent ensuite les doubles liaisons carbone-carbone ($C=C$) des monomères, provoquant l'ouverture de la liaison et la formation d'un radical porté par l'extrémité de la chaîne en croissance. Sous irradiation, le photoinitiateur (PI) absorbe un photon et atteint un état excité :



Dans le cas des photoinitiateurs de type I, cet état excité conduit à un clivage homolytique générant directement des radicaux libres ($R^\bullet$) :



Ces radicaux primaires peuvent alors initier la polymérisation en attaquant la double liaison d'un monomère insaturé (M) :



Propagation

La propagation correspond à la phase de croissance des chaînes polymères. Le radical situé à l'extrémité de la chaîne réagit successivement avec de nouveaux monomères, par addition radicalaire sur les doubles liaisons insaturées. Cette succession d'additions conduit à l'allongement rapide de la chaîne polymère.

La propagation peut s'écrire sous la forme :



Ce mécanisme se poursuit jusqu'à disparition des radicaux actifs, conduisant à l'allongement des chaînes polymères.

Dans le cas des résines photopolymérisables utilisées en impression 3D, les monomères et oligomères sont fréquemment multifonctionnels, c'est-à-dire qu'ils possèdent plusieurs groupements (méth)acrylates. Cette multifonctionnalité favorise la formation de liaisons entre chaînes distinctes, menant progressivement à la création d'un réseau polymère tridimensionnel réticulé.

Terminaison

La terminaison de la réaction radicalaire intervient lorsque les radicaux actifs disparaissent. Elle peut se produire principalement par deux mécanismes. Le premier est la combinaison, lors de laquelle deux chaînes radicalaires se recombinent pour former une chaîne polymère inactive. Le second est la dismutation, impliquant un transfert d'hydrogène entre deux radicaux, conduisant à la formation de deux chaînes non radicalaires distinctes.

La terminaison marque la fin de la croissance des chaînes individuelles et contribue à déterminer la masse molaire finale du polymère ainsi que la densité de réticulation du réseau.

La terminaison par combinaison s'écrit :



Ou par dismutation :



Réactions secondaires et inhibition

En pratique, la polymérisation radicalaire est également influencée par des réactions secondaires. L'une des plus importantes est l'inhibition par l'oxygène : l'oxygène dissous réagit facilement avec les radicaux libres pour former des radicaux peroxyde peu réactifs. Ce phénomène ralentit la polymérisation et peut conduire à une sous-polymérisation des zones proches de l'interface résine/air (couches superficielles), ce qui peut dégrader l'état de surface et la cohésion inter-couche.

L'inhibition par l'oxygène peut être schématisée par :



Par ailleurs, des mécanismes de transfert de chaîne peuvent se produire, au cours desquels un radical actif est transféré à une autre molécule. Cela interrompt une chaîne en croissance tout en générant un nouveau radical, modifiant la cinétique de polymérisation ainsi que la masse molaire moyenne et, plus largement, les propriétés mécaniques finales du matériau polymérisé. Un exemple générique de transfert de chaîne est :



Importance pour l'impression 3D

La compréhension des réactions radicalaires en chaîne est essentielle dans le contexte de l'impression 3D de résines photopolymérisables. La vitesse de polymérisation, le degré de conversion, la densité de réticulation et l'homogénéité du réseau polymère dépendent directement de l'efficacité de chacune des étapes décrites précédemment. Ces paramètres conditionnent les propriétés mécaniques, la stabilité dimensionnelle et la biocompatibilité des pièces imprimées, en particulier pour des applications chirurgicales exigeantes.

Les photoinitiateurs

Le type de photoinitiateur est un paramètre prépondérant de la qualité de la polymérisation de la résine et du type de technologie d'impression qu'il convient d'utiliser. Ils permettent à la matrice contenant les monomères, les oligomères et autres espèces chimiques participant à la polymérisation (qui sont abordées dans les sous-chapitres précédents) de convertir l'énergie lumineuse $h\nu$, avec h la constante de Planck et ν la fréquence associée à la longueur d'onde de la source, en énergie chimique disponible pour initier la réaction radicalaire en chaîne.

Chaque photoinitiateur possède donc une plage de longueurs d'onde d'absorption maximale relativement spécifique, ainsi que des mécanismes d'activation différents. Poursuivons donc avec l'état de l'art de plusieurs familles de photoinitiateurs tout en explorant leurs caractéristiques.

Photoinitiateurs de Type I

Ce type de photoinitiateur fonctionne en 2 étapes :

1. Absorption de l'énergie lumineuse par les photoinitiateurs.
2. Clivage homolytique : l'énergie lumineuse induit la rupture d'une liaison au sein du photoinitiateur, générant directement des radicaux libres capables d'amorcer la polymérisation. Il peut être écrit :



Un exemple de photoinitiateur largement utilisé dans l'industrie des résines est la *Lucirin TPO* illustrée à la *Figure 2.9*.

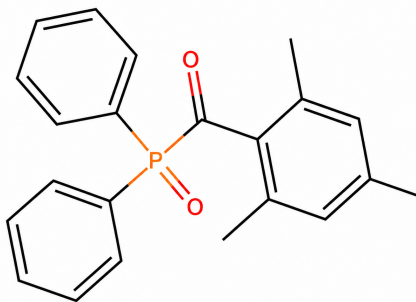


Figure 2.9: Molécule de Lucirin TPO (*Oxyde de (2,4,6-triméthylbenzoyl)diphénylphosphine*)⁶

La Lucirin TPO possède une absorption optimale pour des sources lumineuses ayant une plage de longueurs d'onde efficaces (λ) aux alentours de 350 à 420 nm, ce qui est représentatif pour l'ensemble des photoinitiateurs de *Type I*.

Dérivés de Germanium (Type I)

Il existe des photoinitiateurs de *Type I* avec des longueurs d'onde efficaces légèrement différentes du *Type I classique* : ce sont les **dérivés de Germanium**. Leur mécanisme est le suivant :

1. Absorption de l'énergie lumineuse par les photoinitiateurs.
2. Clivage α : séparation et création de radicaux (par exemple benzoyle) et d'un radical centré sur le germanium, sous la forme :



L'exemple le plus connu et répandu de ce type de photoinitiateur est l'*Ivocerin*, illustrée à la *Figure 2.10*.

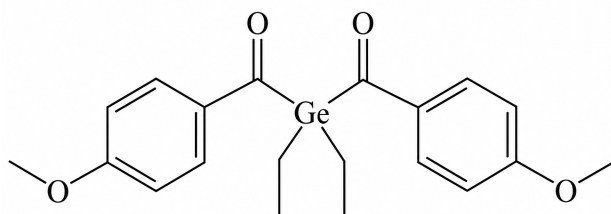


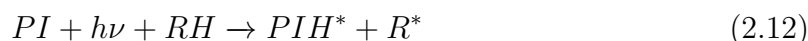
Figure 2.10: Molécule d'Ivocerin⁷

L'*Ivocerin* possède une plage de longueur d'onde efficace entre 390 et 445 nm, représentative pour l'ensemble des photoinitiateurs dérivés de germanium de *Type I*.

Photoinitiateurs de Type II

Le mécanisme de ce type de photoinitiateur est en deux étapes :

1. Absorption de l'énergie lumineuse par les photoinitiateurs.
2. Mécanisme d'abstraction de l'hydrogène : le photoinitiateur excité réagit avec un donneur d'hydrogène (RH) pour former des radicaux libres, sous la forme :



La *Camphorquinone* est un des exemples les plus connus de photoinitiateurs de *Type II*, comme illustré à la *Figure 2.11*.

⁶Structure chimique du Lucirin® TPO adaptée de : Chemeo, "Lucirin TPO solid (2,4,6-trimethylbenzoyldiphenyl phosphine oxide)", disponible sur : <https://www.chemeo.com/cid/23-335-4/Lucirin-TP0-solid-2-4-6-trimethylbenzoyldiphenyl-phosphine-oxide> (consulté le 20 mai 2026).

⁷Structure chimique du photo-initiateur Ivocerin adaptée de : "Chemical structure of the photo-initiator Ivocerin", ResearchGate, disponible sur : https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-the-photo-initiator-Ivocerin_fig3_349522341 (consulté le 20 mai 2026).

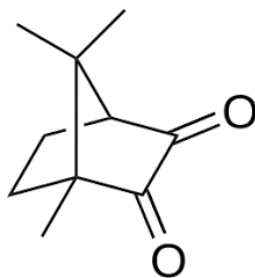


Figure 2.11: Molécule de Camphorquinone⁸

Elle possède une plage de longueurs d'onde efficaces entre 450 et 490 nm, représentative pour l'ensemble des photoinitiateurs de *Type II*.

Photoinitiateurs de Type I et II

Cet ensemble concerne surtout le *PPD*, 1-phényle-1,2 propanedione, illustré à la *Figure 2.12*.

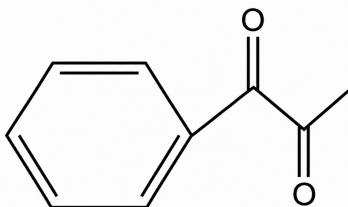


Figure 2.12: Molécule de PPD⁹

Il possède un mécanisme en 3 étapes, où l'abstraction et le clivage sont possibles :

1. Absorption de l'énergie lumineuse.
2. Rupture de la liaison α générant deux radicaux : benzoyle (plus stable) et acétyle (plus instable).
3. Apparition d'un radical aminoalkyle par transfert de proton avec un co-initiateur amine.

Le *PPD* possède une plage de longueur d'onde efficace entre 360 et 380 nm. C'est cette plage relativement large, couvrant des longueurs d'onde efficaces associées aux *Type I* et *Type II*, ainsi que la possibilité de clivage et d'abstraction, qui le place à l'interface de ces deux catégories.

Importance du type de photoinitiateur

Cette classification des photoinitiateurs est inhérente à la bonne compréhension et à la caractérisation de la résine, qui est l'un des buts premiers de notre travail. En effet, chaque

⁸Structure chimique de la camphoroquinone adaptée de : "Camphorquinone", Wikipédia, disponible sur : <https://en.wikipedia.org/wiki/Camphorquinone> (consulté le 20 mai 2026).

⁹Structures moléculaires de différents photo-initiateurs (CQ, TPO et PPD) adaptées de : "Molecular structures of different photo initiators: (i) CQ, (ii) TPO and (iii) PPD", ResearchGate, disponible sur : https://www.researchgate.net/figure/Molecular-structures-of-different-photo-initiators-i-CQ-ii-TPO-and-iii-PPD_fig5_336717272 (consulté le 20 mai 2026).

résine est composée de photoinitiateurs appartenant à l'un des types abordés dans les points précédents. Chacun de ces types correspond à une plage de longueurs d'onde d'absorption maximale bien spécifique, comme illustré à la figure 2.13.

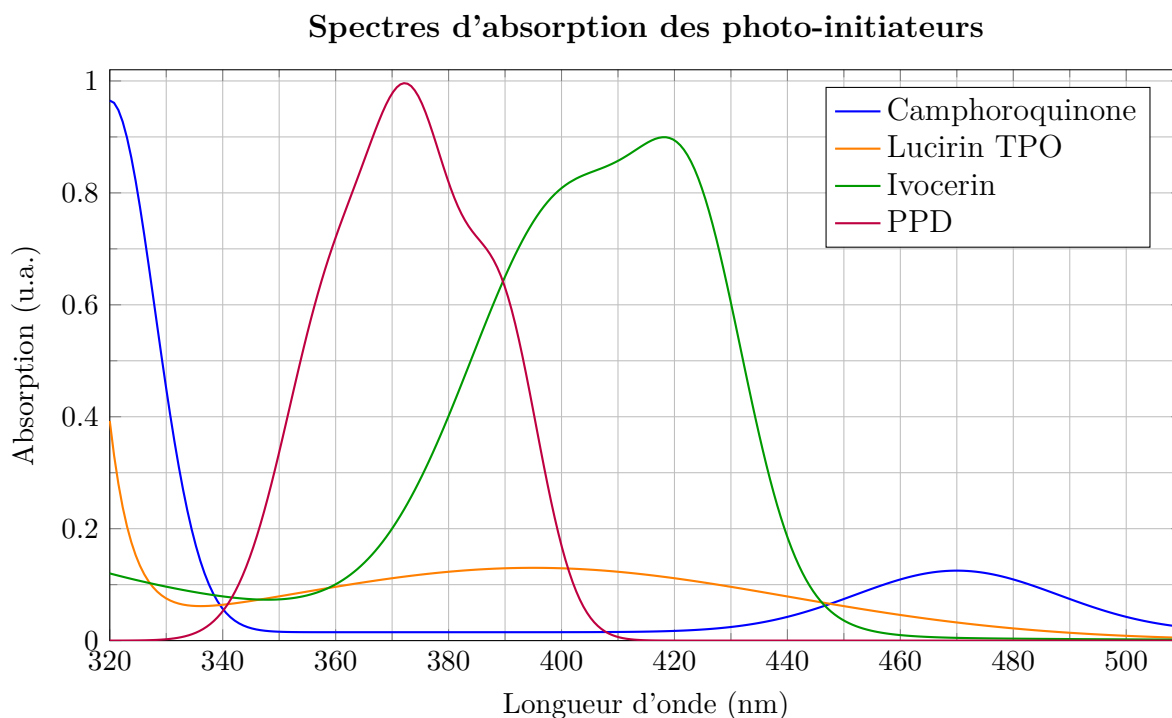


Figure 2.13: Spectres d'absorption schématiques de différents photoinitiateurs utilisés dans les résines photopolymérisables.

C'est l'un des points les plus importants concernant la compatibilité entre les résines et l'imprimante, les imprimantes pouvant avoir des longueurs d'onde de la lumière émise très différentes. Nous aborderons plus en détail la source lumineuse de l'imprimante dans le chapitre suivant.

Ces éléments permettent de comprendre l'origine des espèces réactives responsables de la polymérisation. Il convient à présent de s'intéresser à la manière dont cette réaction évolue dans le temps, c'est-à-dire à sa cinétique.

Cinétique de la photopolymérisation

La description du mécanisme radicalaire en chaîne, présentée à la section précédente, permet de comprendre *comment* la polymérisation démarre et se propage. La cinétique de photopolymérisation vise quant à elle à décrire *à quelle vitesse* cette transformation se produit, comment elle évolue dans le temps, et de quelle manière elle est influencée par la formulation de la résine, l'irradiation reçue ainsi que l'état physique du matériau au cours de la réaction. Cette question est centrale dans le cadre de l'impression 3D par photopolymérisation en cuve, car elle conditionne un ensemble de paramètres comme la résolution, la profondeur de polymérisation, le degré de conversion, la densité de réticulation, ainsi que les propriétés mécaniques et biologiques finales de la pièce, qui sont, pour la plupart, développés plus en profondeur dans les chapitres suivants.

Dans le cas des résines acrylates et méthacrylates, la photopolymérisation correspond à la conversion progressive d'un milieu liquide visqueux, constitué de monomères, d'oligomères et

d'additifs, en un réseau polymère solide. Cette transformation n'est pas seulement chimique : elle s'accompagne aussi d'une augmentation importante de la viscosité, d'une diminution des mobilités moléculaires, puis d'une transition vers un comportement de plus en plus élastique. Autrement dit, la cinétique de réaction et l'évolution thermomécanique du matériau sont étroitement liées. Au fur et à mesure que la réticulation progresse, les temps caractéristiques de relaxation augmentent et le matériau s'éloigne d'un comportement liquide pour tendre vers celui d'un thermoset réticulé, lui donnant des propriétés mécaniques d'un solide plus ou moins fragile.

Grandeurs cinétiques d'intérêt

La grandeur la plus utilisée pour suivre l'avancement de la photopolymérisation est le **degré de conversion**, noté ici $\xi(t)$, qui représente la fraction de doubles liaisons réactives ayant été consommées au temps t :

$$\xi(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} = 1 - \frac{C(t)}{C_0} \quad (2.13)$$

où C_0 est la concentration initiale en fonctions réactives et $C(t)$ la concentration résiduelle au temps t .

La vitesse instantanée de polymérisation peut alors être exprimée par :

$$R_p = \frac{d\xi}{dt} \quad (2.14)$$

D'un point de vue expérimental, le degré de conversion peut être suivi par différentes techniques telles que la photo-DSC, la spectroscopie infrarouge (FTIR) ou encore certaines méthodes fluorimétriques. Toutefois, dans le cas des résines acrylates et méthacrylates, la spectroscopie Raman est souvent privilégiée pour l'évaluation du degré de conversion. En effet, la présence de bandes d'absorption intenses associées aux groupes carbonyle ($C=O$) en FTIR peut interférer avec le suivi des doubles liaisons ($C=C$), rendant l'analyse plus délicate. La spectroscopie Raman, dont le fonctionnement est abordé plus en détails plus loin dans le travail (voir section 4.1), permet de s'affranchir en partie de cette limitation et offre une meilleure résolution pour le suivi de la disparition des doubles liaisons au cours de la polymérisation.

Les travaux sur les acrylates multifonctionnels montrent que la polymérisation peut conduire, selon la structure moléculaire et la fonctionnalité du système, à des conversions finales comprises approximativement entre 40% et 100%. Ces résultats rappellent qu'une résine ne polymérise pas nécessairement de manière complète sous une irradiation donnée, en particulier lorsque les limitations diffusionnelles deviennent importantes en fin de réaction et encore plus lorsque la compatibilité imprimante/résine n'est pas assurée par le fabricant.

Caractère auto-accélééré de la réaction

Dans les systèmes acrylates, la cinétique observée expérimentalement est souvent bien décrite comme une cinétique **auto-accéléérée**. Une écriture empirique proposée dans la littérature est :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{au} C^m (1 - C)^n \quad (2.15)$$

où C désigne la concentration en doubles liaisons réactives non encore consommées, k_{au} est une constante cinétique apparente regroupant les effets globaux d'initiation, propagation et

terminaison, et m et n sont des exposants ajustés expérimentalement à partir des profils de conversion mesurés. Ce type de loi rend compte du fait que la réaction n'évolue pas de manière simplement monotone et linéaire, mais présente souvent une phase d'accélération marquée avant un ralentissement final.

Ce comportement s'explique physiquement par la concurrence entre plusieurs phénomènes. Au début de l'irradiation, la génération de radicaux et la forte disponibilité des doubles liaisons favorisent une augmentation rapide de la vitesse de réaction. Ensuite, à mesure que le réseau se forme, la viscosité du milieu augmente fortement. Cette hausse de viscosité affecte de manière asymétrique les deux constantes cinétiques fondamentales du mécanisme radicalaire : la constante de propagation k_p , qui gouverne la vitesse d'addition des monomères sur les chaînes en croissance, reste relativement stable jusqu'à des taux de conversion intermédiaires, alors que la constante de terminaison k_t , qui gouverne la vitesse de recombinaison ou de disproportionation entre radicaux, décroît continûment dès les premiers instants de l'irradiation [7]. Cette asymétrie s'explique par le fait que la terminaison nécessite la rencontre de deux espèces radicalaires de grande taille, particulièrement sensible à la viscosité, alors que la propagation implique l'addition d'un petit monomère sur un radical, beaucoup moins limitée par la diffusion. Le déséquilibre croissant entre une propagation peu altérée et une terminaison fortement ralentie constitue le mécanisme physique sous-jacent de l'auto-accélération, classiquement désignée sous le nom de *gel effect* ou effet de Trommsdorff. Finalement, lorsque la conversion devient élevée, la mobilité des monomères et des chaînes en croissance devient trop faible pour maintenir la même vitesse de propagation, ce qui conduit à un ralentissement final de la réaction.

Dans une perspective de formulation, ce comportement est particulièrement important pour les résines d'impression 3D, car il signifie que la polymérisation n'est pas uniquement contrôlée par la chimie de l'initiation, mais également par l'évolution de l'état physique du matériau pendant l'exposition.

La Figure 2.14 illustre schématiquement l'évolution typique de la vitesse de polymérisation dans un système acrylate présentant un comportement auto-accéléré.

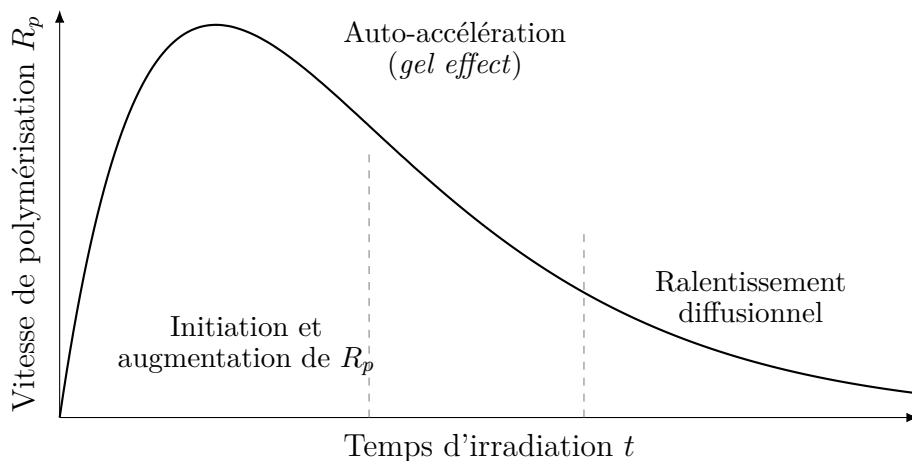


Figure 2.14: Évolution schématique de la vitesse de photopolymérisation dans un système acrylate auto-accéléré.

Influence de la fonctionnalité chimique

La fonctionnalité des monomères et oligomères, c'est-à-dire le nombre de fonctions acrylates ou méthacrylates portées par une même molécule, joue un rôle fondamental dans la cinétique. Les études sur des monomères d'acrylates de fonctionnalité comprise entre 1 et 6 montrent que la vitesse de polymérisation, la conversion finale et la cinétique de durcissement dépendent fortement de cette fonctionnalité. Plus la fonctionnalité augmente, plus la probabilité de former rapidement un réseau tridimensionnel réticulé augmente également.

Dans une résine commerciale comme la *Loctite MED3394*, on retrouve précisément ce type de formulation multifonctionnelle. La fiche de données de sécurité indique la présence d'un oligomère uréthane méthacrylate aliphatique, de 2-hydroxyethyl méthacrylate, d'isobornyl méthacrylate, d'un photoinitiateur de type phosphinate, ainsi que d'un ester triacrylate. La résine ne repose donc pas sur une seule espèce réactive, mais sur un mélange d'espèces mono- et multifonctionnelles, ce qui favorise à la fois la réactivité, la formation d'un réseau réticulé et l'obtention de propriétés mécaniques élevées après post-traitement.

Induction, inhibition et post-polymérisation

La cinétique réelle d'une photopolymérisation ne dépend pas uniquement de la propagation idéale des chaînes. Elle est également influencée par des phénomènes d'inhibition et de post-réaction. En particulier, la présence d'oxygène dissous ralentit fortement les premiers instants de la réaction en piégeant une partie des radicaux libres ; cet effet est particulièrement marqué pour les systèmes méthacrylates, pour lesquels l'oxygène présente une constante d'inhibition très élevée. Il en résulte souvent une période d'induction observable expérimentalement, durant laquelle la vitesse apparente de polymérisation reste faible avant d'augmenter plus nettement. Des inhibiteurs ajoutés à la formulation, tels que le 4-méthoxyphénol (MEHQ), l'hydroquinone (benzene-1,4-diol) ou encore le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT), peuvent produire un effet similaire. Ces inhibiteurs sont introduits volontairement par les fabricants afin d'éviter une polymérisation prématurée durant le stockage des résines ; on retrouve d'ailleurs le BHT dans la formulation de la MED3394 utilisée dans ce travail (voir section 3.1.1).

Par ailleurs, la réaction ne s'arrête pas nécessairement immédiatement après extinction de la source lumineuse. Une **post-polymérisation** peut subsister, tant que des radicaux actifs restent piégés dans le matériau et que la mobilité locale permet encore certaines réactions résiduelles. Les travaux de Decker et Elzaouk sur des résines polyuréthane-acrylates montrent que cette post-polymérisation peut représenter une fraction significative de la conversion finale, en particulier pour les systèmes dont la terminaison est rendue peu efficace par le piégeage des radicaux dans le réseau réticulé [7]. Cet aspect est particulièrement important dans le cas des pièces imprimées dites *green*, dont les propriétés ne reflètent pas encore l'état final du matériau. La fiche technique de la LOCTITE MED3394 illustre quantitativement ce phénomène : le module de Young passe de **1400–1850 MPa** à l'état *green* à **2400–2750 MPa** après post-traitement, tandis que la contrainte à rupture augmente de **31–36 MPa** à **64–70 MPa** [12]. Cela confirme que la cinétique se prolonge au-delà de la seule phase d'impression et que le post-curing participe directement à l'atteinte des performances finales. Ces variations soulignent l'importance de l'unité de post-curing dans le procédé global, dont la description détaillée est donnée au Chapitre 3, et dont l'effet sur le degré de conversion est analysé au Chapitre 4.

Lien entre atténuation optique et profondeur de polymérisation

La cinétique locale dépend directement de l'énergie effectivement reçue en profondeur dans la résine. C'est précisément à ce niveau que la loi de Beer-Lambert, introduite plus haut, devient déterminante. En effet, l'intensité lumineuse décroît avec la profondeur du fait de la réflexion de surface, de l'absorption et de la diffusion au sein du milieu. Il en résulte que la vitesse de polymérisation n'est pas uniforme dans l'épaisseur de la couche : elle est maximale au voisinage de la surface irradiée et diminue progressivement à mesure que l'on s'enfonce dans la résine.

Dans le cadre des procédés d'impression, cette idée conduit à la notion de **profondeur de pénétration optique** D_p et d'**énergie critique** E_c , qui permettent de relier l'exposition lumineuse à l'épaisseur effectivement polymérisée. Pour la MED3394, la fiche technique indique, pour un réglage à 385 nm et 5 mW/cm², une énergie critique $E_c = 10,6$ mJ/cm² et une profondeur de pénétration $D_p = 0,32$ mm. Ces paramètres sont particulièrement précieux, car ils traduisent quantitativement la sensibilité de la résine à la lumière et fournissent un pont direct entre la formulation, l'optique du procédé et la géométrie réellement obtenue couche par couche.

Ainsi, la cinétique de photopolymérisation n'est pas seulement une question de chimie radicalaire ; elle doit être comprise comme le résultat d'un couplage entre :

- la formulation de la résine,
- l'absorption lumineuse,
- l'énergie déposée localement,
- et l'évolution rhéologique du milieu pendant la réaction.

Conséquences pour l'impression 3D et pour ce mémoire

Dans le contexte de l'impression 3D par photopolymérisation en cuve, la cinétique gouverne directement la capacité à former une couche suffisamment polymérisée pour assurer à la fois sa tenue mécanique propre et son adhésion à la couche précédente. Une exposition insuffisante conduit à une conversion trop faible, à une réticulation incomplète et à des propriétés mécaniques dégradées. À l'inverse, une surexposition peut provoquer une polymérisation latérale excessive, une perte de résolution dimensionnelle et une augmentation locale des contraintes internes. La maîtrise de la cinétique constitue donc un compromis permanent entre **précision géométrique, vitesse d'impression et performances finales**.

Cet aspect est particulièrement pertinent dans le cadre de notre travail. La caractérisation de guides chirurgicaux imprimés en résine ne peut en effet pas se limiter à une lecture purement mécanique ou purement chimique. Les propriétés mesurées sur les éprouvettes et sur les pièces finales sont la conséquence directe d'un **processus global de polymérisation**, c'est-à-dire d'une combinaison entre formulation, longueur d'onde, intensité, temps d'exposition, épaisseur de couche, atmosphère locale et post-curing. Comprendre la cinétique de photopolymérisation permet donc de relier de manière cohérente les bases physico-chimiques présentées dans ce chapitre aux paramètres procédé du chapitre suivant, puis aux résultats de caractérisation mécanique et chimique discutés plus loin dans le mémoire.

2.2 Technologies d'impression par photopolymérisation en cuve (VP)

2.2.1 Cartographie des technologies 3D et positionnement VP

La fabrication additive regroupe aujourd'hui un ensemble de procédés aux principes physiques très distincts, codifiés par la norme ISO/ASTM 52900 en sept grandes familles : l'extrusion de matière, la photopolymérisation en cuve, le jet de matière, le jet de liant, la fusion sur lit de poudre, le dépôt d'énergie dirigée et la stratification de feuilles. Bien que le présent travail se concentre sur la photopolymérisation en cuve, il est utile de positionner cette technologie au sein de cet écosystème plus large, afin de comprendre pourquoi elle s'impose comme la solution de référence dans un contexte de laboratoire de proximité clinique.

En effet, toutes les technologies de fabrication additive ne se valent pas au regard des exigences d'un PoC médical. Trois critères sont particulièrement discriminants : la résolution géométrique, le coût d'acquisition et d'exploitation, et la disponibilité de matériaux certifiés biocompatibles. C'est précisément sur ces trois axes que la photopolymérisation en cuve se distingue, comme le montrent les travaux récents sur les résines acrylates imprimées par DLP et LCD.

Par extrusion de matière

Cette famille repose sur l'extrusion contrôlée d'un matériau ramolli ou pâteux à travers une buse mobile. La technologie la plus répandue est le *Fused Deposition Modeling* (FDM), également désigné sous le terme *Fused Filament Fabrication* (FFF) : un filament thermoplastique est fondu puis déposé couche par couche. D'autres variantes existent, notamment l'extrusion de granulés polymériques, de pâtes céramiques ou de béton, ainsi que les procédés de type *Direct Ink Writing* (DIW). Si le FDM présente l'avantage d'un coût très accessible, sa résolution limitée et l'absence de résines biocompatibles certifiées en font une technologie peu adaptée à la fabrication de guides chirurgicaux.

Par fusion sur lit de poudre

Ces procédés consistent à étaler une fine couche de poudre, puis à en consolider localement la matière au moyen d'une source énergétique. Pour les polymères, la technologie dominante est le *Selective Laser Sintering* (SLS). Pour les métaux, on retrouve le *Selective Laser Melting* (SLM), le *Direct Metal Laser Sintering* (DMLS), le *Laser Powder Bed Fusion* (LPBF) ou encore l'*Electron Beam Melting* (EBM). Des procédés plus récents comme le *Multi Jet Fusion* (MJF) utilisent des agents liants déposés sur la poudre puis activés thermiquement. Ces technologies offrent d'excellentes performances mécaniques mais impliquent des équipements industriels lourds et coûteux, incompatibles avec une intégration en milieu clinique.

Par jet de matière

Le principe consiste à projeter de fines gouttelettes de matériau liquide, solidifiées le plus souvent par rayonnement ultraviolet. Les procédés industriels les plus connus sont le *Material Jetting* (MJ), le *PolyJet* (PJ) ou le *MultiJet Printing* (MJP), qui permettent des impressions de haute précision, parfois multi-matériaux. Une variante plus récente, le *NanoParticle Jetting* (NPJ), dépose des suspensions de nanoparticules métalliques ou céramiques avant traitement

thermique. Bien que proches de la VP en termes de résolution, ces technologies restent nettement plus onéreuses et moins accessibles.

Binder jetting

Le *Binder Jetting* repose sur la projection sélective d'un liant liquide sur un lit de poudre, agglomérant localement les particules couche après couche. Il s'adresse aux sables de fonderie, aux céramiques, au plâtre et aux poudres métalliques, ces dernières nécessitant une étape ultérieure de déliantage et de frittage. Son usage médical reste limité et spécialisé.

Par dépôt d'énergie dirigée

Dans cette famille, la matière, sous forme de poudre ou de fil, est apportée simultanément à une source d'énergie concentrée provoquant sa fusion locale. On y retrouve le *Directed Energy Deposition* (DED), le *Laser Engineered Net Shaping* (LENS), le *Wire Arc Additive Manufacturing* (WAAM) ou encore des variantes à faisceau d'électrons. Ces procédés sont particulièrement adaptés aux grandes pièces métalliques et aux opérations de réparation, mais sans pertinence directe pour notre application.

Par stratification de feuilles

Cette catégorie repose sur l'empilement et l'assemblage successifs de feuilles découpées. Le procédé historique est le *Laminated Object Manufacturing* (LOM), utilisant du papier, du polymère ou des feuilles composites. Des variantes métalliques existent, comme l'*Ultrasonic Additive Manufacturing* (UAM), où des feuilles sont soudées par ultrasons avant usinage intermédiaire.

Par photopolymérisation en cuve

Cette famille regroupe la *Stereolithography* (SLA), le *Digital Light Processing* (DLP), les systèmes *Liquid Crystal Display* (LCD), les procédés continus comme la *Continuous Liquid Interface Production* (CLIP), ainsi que des technologies de très haute résolution comme la *Two-Photon Polymerization* (2PP). Tous reposent sur la polymérisation sélective d'une résine liquide photosensible sous l'action d'une source lumineuse adaptée.

C'est précisément cette famille qui s'impose dans le contexte du PoC médical. La formulation de la résine conditionne l'ensemble du processus : des paramètres d'impression jusqu'aux propriétés finales du matériau. La VP offre une résolution géométrique élevée, un bon état de surface, et une compatibilité avec des résines certifiées biocompatibles, trois caractéristiques qu'aucune autre famille technologique ne réunit au même coût d'exploitation. Cette famille constitue donc le cœur du présent travail et sera développée en détail dans les sections suivantes.

Cartographie synthétique

La Figure 2.15 illustre l'ensemble de cette cartographie et permet de situer visuellement la technologie LCD au sein de l'écosystème de la fabrication additive. Si cette énumération n'est pas exhaustive, d'autres procédés plus spécialisés ou en cours de développement existent, elle suffit à montrer l'étendue du domaine et à justifier le choix de la photopolymérisation en cuve comme technologie de référence pour un laboratoire de proximité clinique.

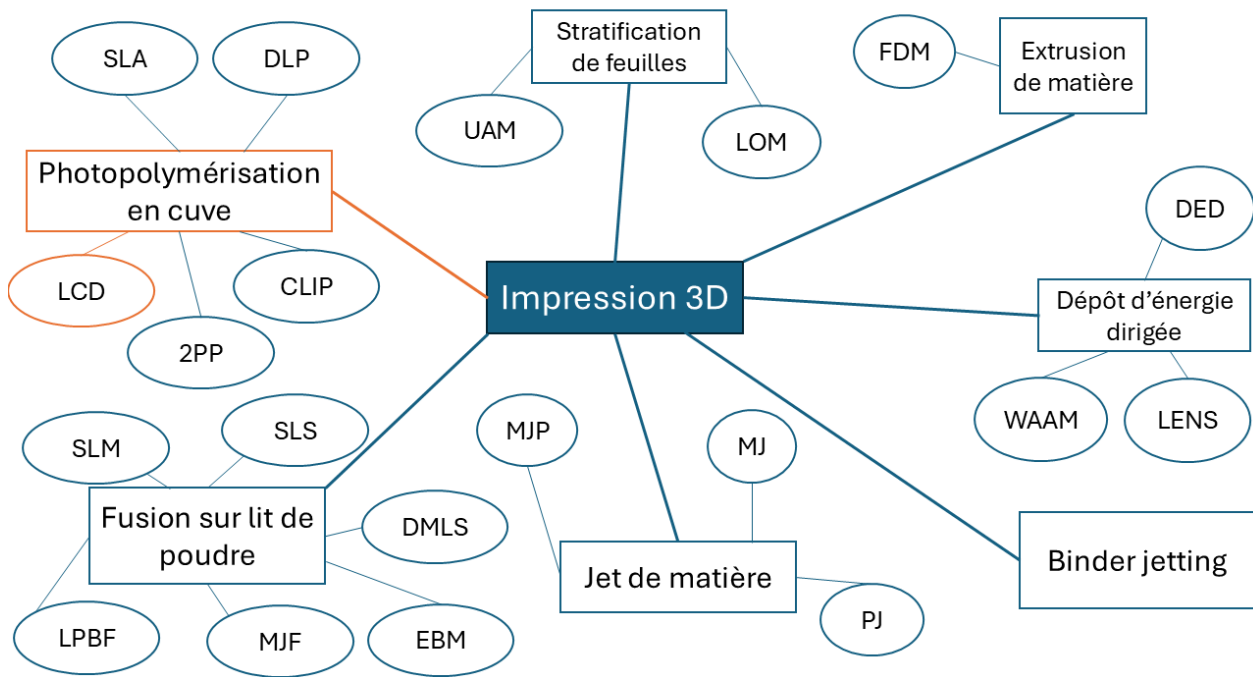


Figure 2.15: Cartographie des technologies d'impression 3D selon la classification ISO/ASTM 52900.

Fabrication additive et applications médicales (POC3DPL)

La fabrication additive de type impression 3D, désigne un ensemble de procédés de production permettant de construire des objets par ajout successif de matière, généralement couche par couche, à partir d'un modèle numérique. Contrairement aux méthodes de fabrication soustractive, telles que l'usinage, la fabrication additive permet la réalisation de géométries complexes tout en réduisant les pertes de matériau inhérentes à la soustraction de matière. Cette approche a connu un développement considérable depuis les premières applications industrielles apparues dans les années 1980, et constitue aujourd'hui un domaine majeur de l'ingénierie biomédicale.

La terminologie et la classification des procédés de fabrication additive sont définies par la norme ISO/ASTM 52900:2021, qui regroupe les technologies existantes en plusieurs catégories selon leur principe de fonctionnement. Parmi celles-ci, comme énoncé plus haut, figurent notamment l'extrusion de matière, la fusion sur lit de poudre, le jet de liant, ainsi que les procédés de photopolymérisation en cuve (*Vat Photopolymerization*). Ces derniers occupent une place particulière dans le domaine médical en raison de cette capacité à produire des pièces de haute résolution avec un excellent état de surface.

L'intérêt croissant de l'impression 3D dans le secteur de la santé s'explique par sa capacité à répondre à des besoins de personnalisation et de production rapide. De nombreuses applications ont émergé ces dernières années, incluant la fabrication de guides chirurgicaux, de modèles anatomiques pour la planification opératoire, de dispositifs médicaux sur mesure, ou encore de prothèses adaptées à la morphologie spécifique d'un patient. Dans ce contexte, l'impression 3D représente un outil particulièrement pertinent pour la médecine personnalisée.

Un concept d'actualité qui est l'un des axes de notre mémoire est celui du *Point-of-Care 3D Printing* (POC3DP), qui désigne l'intégration d'unités de fabrication additive directement au sein d'établissements médicaux, tels que les hôpitaux ou les centres chirurgicaux. L'objectif

de cette approche est de permettre la production sur site de dispositifs ou d'outils médicaux, avec une grande disponibilité et une réduction des délais entre la conception et l'utilisation clinique. Un autre intérêt non négligeable de ce type de dispositif réside dans le potentiel avantage économique qu'il présente.

Cependant, l'implémentation de la fabrication additive dans un environnement clinique nécessite de satisfaire des exigences strictes en termes de qualité, de sécurité et de conformité réglementaire. Les pièces destinées à un usage médical doivent notamment présenter une biocompatibilité adéquate, des performances mécaniques suffisantes, ainsi qu'une précision dimensionnelle compatible avec l'application visée. De plus, les étapes de post-traitement (nettoyage, polymérisation complémentaire, stérilisation) jouent un rôle essentiel dans l'obtention des propriétés finales du matériau.

Dans ce cadre, les technologies de photopolymérisation en cuve apparaissent comme particulièrement adaptées aux applications médicales. Elles permettent en effet la fabrication de pièces présentant une grande précision géométrique, tout en étant compatibles avec une large gamme de résines photopolymérisables, dont certaines sont spécifiquement développées pour répondre aux contraintes biomédicales, comme la *Loctite MED3394*, qui fait l'objet de notre thèse.

Ainsi, avant d'aborder les propriétés des matériaux utilisés dans ce travail, il est essentiel de présenter un état de l'art des principales technologies d'impression 3D basées sur la photopolymérisation en cuve, ainsi que leur pertinence dans le contexte du *Point-of-Care* médical.

2.2.2 Principe général de la photopolymérisation en cuve (VP)

Les procédés de photopolymérisation en cuve (*Vat Photopolymerization*, VP) regroupent une famille de technologies de fabrication additive reposant sur la solidification sélective d'une résine liquide photosensible sous irradiation lumineuse. Dans ces procédés, la pièce est construite couche par couche à partir d'un modèle numérique, par conversion progressive du monomère liquide en un réseau polymère réticulé.

Indépendamment de la technologie spécifique employée (SLA, DLP ou LCD, pour les plus "générales"), le principe fondamental demeure identique : une source lumineuse induit localement la polymérisation d'une fine couche de résine, tandis qu'un système de déplacement mécanique assure la progression verticale de la plateforme de fabrication au fil des couches successives.

Configurations top-down, bottom-up et impression continue (CLIP)

Bien que le principe général de la photopolymérisation en cuve soit commun à l'ensemble des technologies VP, l'orientation du procédé ainsi que la cinématique de la plateforme de fabrication peuvent varier. On distingue principalement deux architectures classiques, appelées *top-down* et *bottom-up*, ainsi qu'une variante plus récente permettant une impression quasi continue, connue sous le nom de *Continuous Liquid Interface Production* (CLIP). Ces configurations sont illustrées à la Figure 2.16.

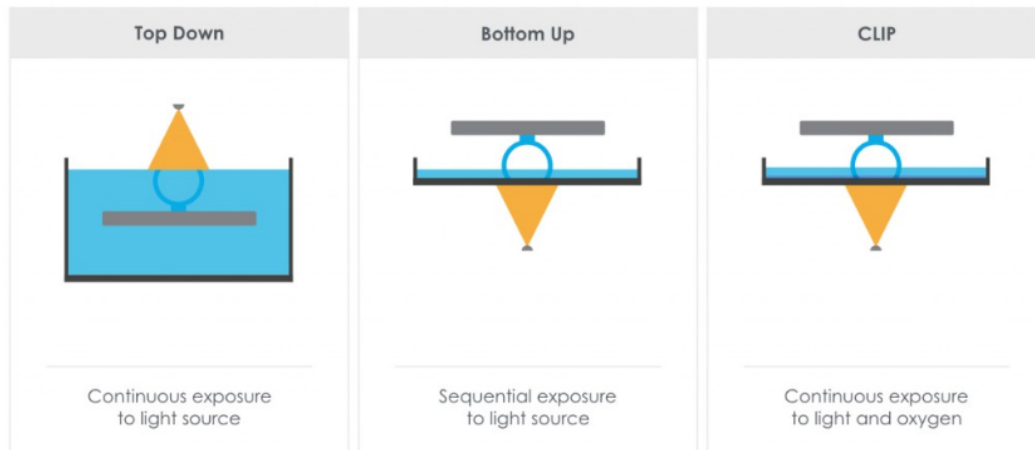


Figure 2.16: Illustrations de principe des configurations top-down, bottom-up et du procédé continu CLIP en photopolymérisation en cuve.¹⁰

Configuration top-down

Dans une architecture *top-down*, la source lumineuse est située au-dessus de la cuve, et la plateforme de fabrication est progressivement abaissée dans la résine liquide. Chaque couche est polymérisée à la surface supérieure de la cuve, puis la plateforme descend afin de permettre la formation de la couche suivante. Cette configuration présente l'avantage de limiter les efforts mécaniques liés au décollement des couches, mais nécessite en général un volume de résine important pour immerger entièrement la pièce en cours de fabrication.

Configuration bottom-up

Dans la configuration *bottom-up*, aujourd'hui la plus répandue dans les systèmes SLA, DLP et LCD grand public, la source lumineuse est placée sous une fenêtre transparente au fond de la cuve. La polymérisation se produit donc au niveau inférieur, tandis que la plateforme se déplace vers le haut, extrayant progressivement la pièce hors de la résine. Un inconvénient majeur de cette architecture réside dans l'étape de décollement (*peel step*) nécessaire entre chaque couche, afin de détacher la couche polymérisée de la fenêtre. Cette étape peut constituer un facteur limitant en termes de vitesse d'impression et introduit des contraintes mécaniques supplémentaires sur la pièce.

Impression continue : procédé CLIP

Le procédé CLIP (*Continuous Liquid Interface Production*) peut être considéré comme une évolution du mode *bottom-up*. Il repose sur l'utilisation d'une fenêtre perméable à l'oxygène, créant une fine zone d'inhibition de polymérisation au contact de la fenêtre. Cette « zone morte » empêche l'adhésion de la résine polymérisée au fond de la cuve, ce qui permet une exposition lumineuse continue sans nécessité de décollement couche par couche. Le mouvement de la plateforme peut alors devenir quasi continu, augmentant fortement la vitesse de fabrication. Néanmoins, ces systèmes restent actuellement plus complexes et coûteux, ce qui limite leur déploiement dans des environnements cliniques de type *Point-of-Care*.

En résumé, les architectures *top-down* et *bottom-up* représentent les deux approches principales

¹⁰Image adaptée de : *Bottom vs Top vs CLIP 3D Printing*, The Orthocosmos, disponible sur : <https://theorthocosmos.com/bottom-vs-top-vs-clip-3d-printing/> (consulté le 8 mai 2026).

des procédés VP, tandis que des techniques continues telles que CLIP visent à améliorer la rapidité du processus en réduisant les contraintes mécaniques associées au décollement des couches.

2.2.3 Stéréolithographie (SLA)

La stéréolithographie (*Stereolithography*, SLA) constitue historiquement la première technologie d'impression 3D basée sur la photopolymérisation en cuve. Développée à la fin des années 1980, elle repose sur la solidification sélective d'une résine photosensible grâce à une source lumineuse focalisée, généralement un laser ultraviolet.

Le principe fondamental de la SLA consiste à polymériser localement la résine liquide selon la géométrie d'une section bidimensionnelle de la pièce à fabriquer. Un faisceau laser, piloté par un système de miroirs galvanométriques, balaie la surface de la cuve et trace progressivement le contour de la couche en cours. Après exposition, la plateforme de fabrication se déplace suivant l'axe vertical afin de permettre la formation d'une nouvelle couche de résine liquide, et le processus est répété jusqu'à l'obtention de la pièce finale. Un schéma typique du système optique de balayage est présenté à la *Figure 2.17*.

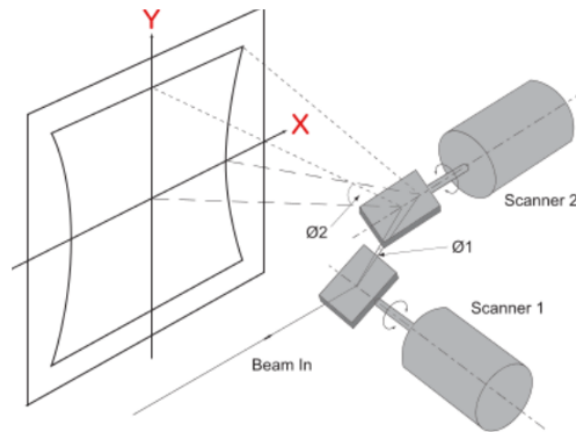


Figure 2.17: Agencement galvanomètres-miroirs (SLA) ¹¹

La résolution de la stéréolithographie est principalement déterminée par le diamètre du faisceau laser au point focal ainsi que par l'épaisseur de couche choisie, généralement comprise entre quelques dizaines et une centaine de micromètres. Cette technologie est ainsi reconnue pour sa capacité à produire des pièces présentant une excellente précision dimensionnelle ainsi qu'un état de surface particulièrement lisse, ce qui en fait une méthode de choix pour le prototypage avancé ou certaines applications médicales nécessitant des détails fins.

Cependant, la SLA présente également certaines limitations. Le procédé étant basé sur un balayage point par point, la vitesse d'impression dépend directement de la complexité géométrique de chaque couche, ce qui peut conduire à des temps de fabrication plus longs comparativement aux technologies exposant une couche entière simultanément. C'est aussi l'une des technologies "conventionnelles" d'impression 3D par photopolymérisation les plus coûteuses, du fait que sa résolution dépend principalement de la focalisation du faisceau laser.

¹¹Image adaptée de : Tecnica, *Galvo Issues in SLS 3D Printing*, disponible sur : <https://tecnic.com/galvo-issues-in-sls-3d-printing/> (consulté le 31 mai 2026).

Enfin, bien que des résines spécialisées (biocompatibles, flexibles ou transparentes) soient disponibles, les matériaux utilisés en SLA restent majoritairement des photopolymères dont les performances mécaniques et la stabilité à long terme peuvent être inférieures à celles obtenues par d'autres procédés utilisant des thermoplastiques ou des matériaux métalliques.

En résumé, la stéréolithographie constitue une technologie de référence dans la famille des procédés de photopolymérisation en cuve, offrant une précision élevée et une excellente qualité de surface, tout en présentant des contraintes liées à la vitesse de fabrication et aux étapes de post-traitement. Les sections suivantes introduiront d'autres variantes de cette famille technologique, notamment les procédés DLP et LCD, qui visent à améliorer l'efficacité du processus tout en conservant une résolution comparable.

2.2.4 *Digital Light Processing* (DLP)

La technologie *Digital Light Processing* (DLP) appartient à la famille des procédés d'impression 3D par photopolymérisation en cuve. Initialement développée pour des applications de projection d'images numériques, notamment par l'introduction des dispositifs à micro-miroirs numériques (*Digital Micromirror Device*, DMD) à la fin des années 1990, la DLP a progressivement été adaptée aux technologies de fabrication additive. Aujourd'hui, elle occupe une place importante dans le domaine médical, où elle constitue souvent un compromis particulièrement pertinent entre vitesse d'impression, précision géométrique et coût des équipements.

Le principe fondamental de la DLP repose sur la polymérisation sélective, couche par couche, d'une résine photopolymérisable contenue dans une cuve. La plateforme de fabrication est déplacée verticalement au fur et à mesure de l'impression, tandis que chaque couche est solidifiée par exposition lumineuse selon la géométrie de la section correspondante. Contrairement à la stéréolithographie (SLA), qui utilise un faisceau laser focalisé balayant la surface point par point, la DLP projette l'image complète d'une couche en une seule exposition.

Cette projection est réalisée à l'aide d'un projecteur UV associé à une matrice de micro-miroirs numériques (DMD). Chaque micro-miroir correspond à un pixel et peut être orienté de manière binaire afin de réfléchir la lumière vers la résine ou de la dévier vers un absorbeur optique. Ce contrôle individuel des micro-miroirs permet de définir précisément, pixel par pixel, les zones exposées à la lumière, comme illustré à la Figure 2.18.

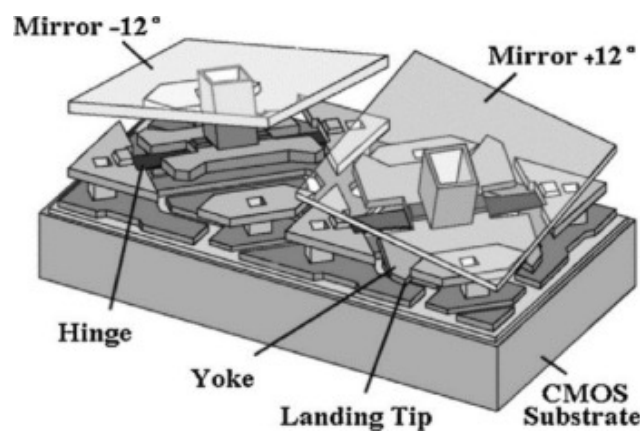


Figure 2.18: Principe de fonctionnement d'une matrice de micro-miroirs DMD utilisée en DLP¹².

¹²Image adaptée de : Z. Wang, W. Yang, Y. Qin, W. Liang, H. Yu et L. Liu, « *Digital micro-mirror*

Cette orientation commandée numériquement constitue l'élément clé du contrôle spatial de la photopolymérisation et permet la fabrication de géométries complexes avec une bonne fidélité dimensionnelle. L'un des aspects fondamentaux de la technologie DLP réside dans le fait que la résolution latérale est directement liée à la taille effective d'un pixel projeté sur la surface de la résine. Cette résolution, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de micromètres pour des systèmes commerciaux, est généralement suffisante pour un large éventail d'applications médicales, notamment dans les domaines orthodontiques, orthopédiques ou de la fabrication de guides chirurgicaux.

Un avantage majeur de la DLP par rapport à la SLA réside dans sa vitesse d'impression. L'exposition simultanée de l'intégralité d'une couche rend le temps de fabrication essentiellement indépendant de la complexité géométrique de la section, contrairement au balayage point par point d'un laser. Cette caractéristique rend la DLP particulièrement attractive pour la production de petites séries ou de dispositifs personnalisés dans un contexte de *Point-of-Care 3D Printing*.

Cependant, la DLP présente également certaines limitations. La nature projetée de la source lumineuse implique que l'énergie reçue par la résine peut s'accumuler au fil des couches, en particulier en raison de la transparence partielle du polymère solidifié. Ce phénomène peut conduire à une sur-polymérisation locale, susceptible de dégrader la résolution effective, notamment lors de la fabrication de cavités ou de canaux de faibles dimensions.

Ces limitations ont fait l'objet de nombreux travaux récents, en particulier dans le domaine de la microfluidique. Luo *et al.*[28] ont notamment montré que, dans les procédés DLP conventionnels, la résolution des microcanaux est souvent limitée à des dimensions supérieures à 100 μm , en raison de l'accumulation de dose lumineuse provenant des couches adjacentes. Afin de surmonter cette contrainte, les auteurs ont proposé une stratégie avancée de photopolymérisation contrôlée, combinant un modèle mathématique de la pénétration lumineuse avec une modulation spatiale et énergétique de l'exposition UV. Cette approche a permis d'atteindre des résolutions de l'ordre de 20 μm $\times$ 20 μm à l'aide d'imprimantes DLP commerciales, démontrant ainsi le potentiel élevé de cette technologie lorsqu'elle est associée à un contrôle fin des paramètres d'exposition.

Dans le cadre des applications biomédicales, la DLP se distingue donc par sa capacité à produire des pièces présentant une excellente précision, un bon état de surface et des propriétés mécaniques homogènes dans les trois directions de l'espace. Associée à des résines biocompatibles et à des protocoles de post-traitement appropriés, elle constitue une technologie de choix pour la fabrication rapide et personnalisée de dispositifs médicaux à haute valeur ajoutée.

2.2.5 *Liquid Crystal Display* (LCD)

La technologie *Liquid Crystal Display* (LCD) constitue l'une des adaptations les plus récentes des procédés de photopolymérisation en cuve à l'impression 3D. Développée à l'origine dans le domaine des écrans plats (smartphones, téléviseurs, etc.), cette approche a été introduite dans la fabrication additive à partir du milieu des années 2010, lorsque les premiers systèmes expérimentaux ont détourné des panneaux LCD commerciaux comme masques optiques. Dans le domaine de l'impression 3D, cette technologie est également désignée sous le terme de

device-based light curing technology and its biological applications », *Optics & Laser Technology*, vol. 143, 2021, art. 107344. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107344>.

Masked Stereolithography (mSLA).

Le principe de la LCD repose sur l'utilisation d'une source lumineuse UV, généralement un réseau de diodes électroluminescentes (*UV-LED*), combinée à un écran LCD jouant le rôle de masque dynamique. Contrairement à la *DLP*, qui projette une image à l'aide d'une matrice de micro-miroirs (*DMD*), la LCD contrôle la photopolymérisation en filtrant la lumière à travers une matrice de pixels.

Les cristaux liquides constituant l'écran se comportent comme des obturateurs optiques : lorsqu'une tension électrique est appliquée, ils s'alignent de manière à bloquer localement le passage de la lumière, tandis qu'en l'absence de tension, ils laissent passer le rayonnement UV. Ce fonctionnement permet ainsi de définir numériquement, couche par couche, les zones à photopolymériser dans la résine. Cet effet binaire *allumé/éteint* présente des similitudes avec la logique de projection couche entière observée en *DLP*, bien que la physique sous-jacente diffère.

Ainsi, c'est ce comportement de filtre lumineux contrôlé électriquement qui constitue le cœur du procédé LCD, comme illustré à la Figure 2.19.

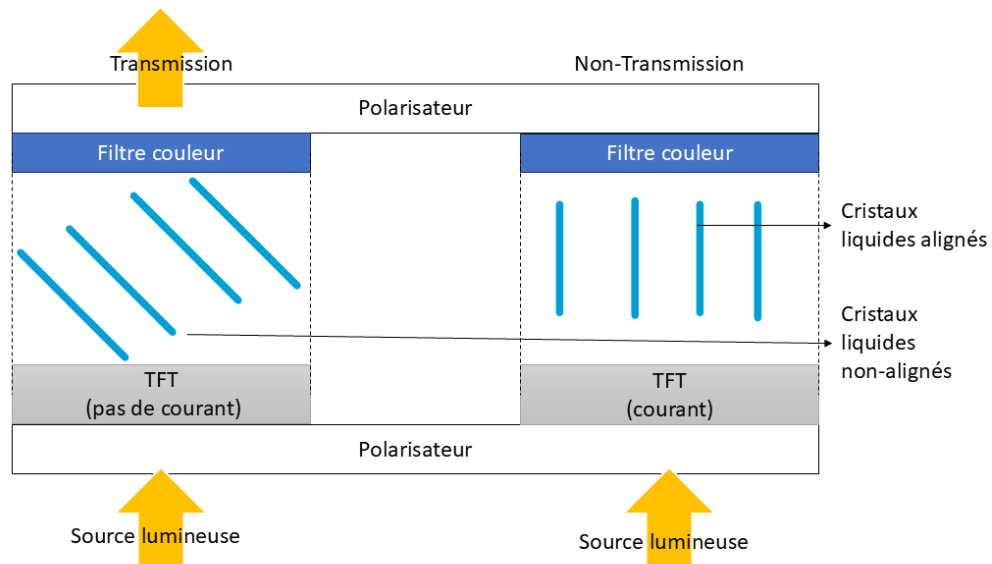


Figure 2.19: Illustration simplifiée du principe de fonctionnement de la technologie *LCD*.

L'un des principaux avantages des imprimantes LCD réside dans leur accessibilité économique. En effet, l'utilisation de composants issus de l'industrie grand public permet de réduire considérablement le coût des machines, en comparaison avec les systèmes *DLP* ou *SLA*. Cette démocratisation explique pourquoi cette technologie est particulièrement répandue dans les environnements de prototypage rapide et auprès des utilisateurs non industriels.

Par ailleurs, les progrès récents des écrans monochromes haute résolution (4K, 6K, voire 8K) ont permis d'améliorer significativement la précision latérale, avec des tailles de pixels pouvant descendre sous les 30 μm . Ainsi, les imprimantes LCD modernes peuvent offrir des performances proches de certains systèmes *DLP*, tout en conservant un coût réduit. Cependant,

certaines limitations subsistent, notamment liées à la durée de vie des panneaux LCD, à la diffusion lumineuse entre pixels (*light bleeding*), ainsi qu'à une intensité UV généralement plus faible que celle des projecteurs DLP. Ces effets peuvent influencer la fidélité d'impression, en particulier pour des géométries très fines ou des structures internes complexes.

Dans le cadre biomédical, la LCD représente donc une solution attractive pour la fabrication de pièces détaillées à faible coût, à condition de maîtriser les paramètres d'exposition et de post-traitement afin de garantir la qualité et la biocompatibilité des dispositifs imprimés. Point que nous approfondissons dans le *Chapitre 4*.

2.2.6 Two-Photon polymerisation (TPP/2PP)

La *Two-Photon Polymerization* (TPP), aussi appelée *2PP* ou, parfois, *TPA* (*two-photon absorption*), est une technologie de photopolymérisation en cuve qui vise une échelle bien plus fine que la *SLA*, la *DLP* ou la *LCD*. Là où ces dernières permettent déjà des pièces à haute résolution pour des applications médicales et dentaires, la *TPP* s'axe autour de la micro-fabrication : micro-structures, micro-optiques, micro-aiguilles, micro-actionneurs, *scaffolds* pour ingénierie tissulaire, etc. Son intérêt majeur est de permettre des détails allant jusqu'à l'échelle sub-micronique, tout en fabriquant des objets qui peuvent, malgré tout, atteindre quelques millimètres. L'échelle pouvant être atteinte par la *TPP* est illustrée à la *Figure 2.20*, qui montre deux pièces obtenues par cette technologie, avec les échelles correspondantes.

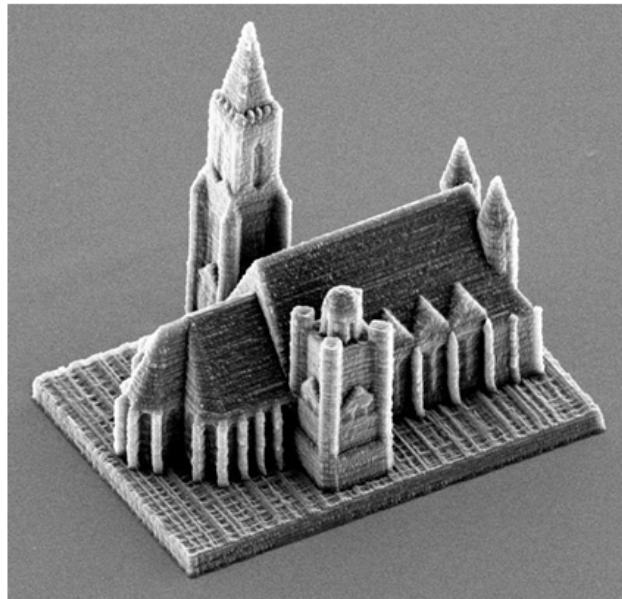


Figure 2.20: Impression 3D par polymérisation à deux photons. Ce modèle miniature de la cathédrale Saint-Étienne de Vienne a été réalisé par le groupe ATM de l'Université technique de Vienne et mesure seulement 0,1 mm de longueur.[3]

Le principe de base reste celui de la photopolymérisation, mais avec une grande différence physique: la réaction n'est initiée que lorsque la résine absorbe **deux photons** en très courte succession. En pratique, cela signifie que l'on utilise généralement un laser infrarouge (plutôt qu'un UV "classique"), extrêmement focalisé, et souvent impulsif (*femtoseconde*), afin d'atteindre localement une intensité lumineuse suffisamment élevée pour que l'absorption à deux photons devienne probable.

Le point important est que cette absorption non-linéaire ne se produit de manière significative **qu’au voisinage immédiat du point focal**. Autrement dit, contrairement à la *SLA/DLP/LCD* où l’on polymérise une section de couche à la surface (ou via une projection), la *TPP* peut polymériser **à l’intérieur du volume de résine**, en “activant” des *voxels* (pixels 3D) un par un, suivant une trajectoire définie. Cette localisation volumique permet un contrôle très fin de la polymérisation selon l’axe z , et donc une résolution très supérieure aux procédés de photopolymérisation plus conventionnels.

Le déroulement général de l’impression peut être résumé ainsi :

1. Une résine adaptée (souvent plus “spécialisée” que les résines grand public) est déposée sous forme de goutte ou contenue dans une petite cuve.
2. Le laser est focalisé en un point (volume focal) à l’intérieur de la résine.
3. La polymérisation est déclenchée uniquement dans ce volume focal : on solidifie alors un voxel, typiquement de forme ellipsoïdale (dimension latérale et hauteur pouvant être très différentes).
4. En balayant ce point focal (galvanomètres, platines x - y - z , ou une combinaison des deux), on “dessine” la pièce voxel par voxel, puis l’on empile/relie ces trajectoires pour former un objet 3D.

Comme pour les autres technologies à résine, un **post-traitement** est nécessaire : le rinçage, pour enlever la résine non polymérisée, puis éventuellement une post-polymérisation (UV) ou un traitement thermique selon le matériau, afin de stabiliser le degré de conversion et les propriétés finales.

Enfin, il faut être clair sur le compromis : si la *TPP* atteint des résolutions spectaculaires, elle relève d’une grande complexité ainsi qu’un temps de travail assez long. Le fait d’écrire la matière voxel par voxel implique donc des vitesses d’impression plus faibles que des procédés couche-par-couche projetés (*DLP/LCD*) et des machines (beaucoup) plus coûteuses. C’est précisément pour cela qu’on la retrouve aujourd’hui surtout en recherche, en micro-fabrication à forte valeur ajoutée, et dans certaines applications médicales/optique où l’échelle micrométrique est fondamentale.

2.3 Cadre normatif de la biocompatibilité

La biocompatibilité ne constitue pas une propriété intrinsèque d'un matériau, mais le résultat d'un système complet : formulation, procédé d'impression, post-traitement et conditions d'application doivent être contrôlés et validés conjointement. Dans le contexte des résines photopolymérisables, cette réalité se traduit par une chaîne de dépendances directes : la conversion chimique conditionne le profil des espèces résiduelles, qui détermine à son tour le potentiel d'extractibles en contact avec les tissus, et donc la réponse biologique finale. C'est précisément cette logique qui justifie de placer la mesure du degré de conversion au centre de la démarche expérimentale de ce mémoire.

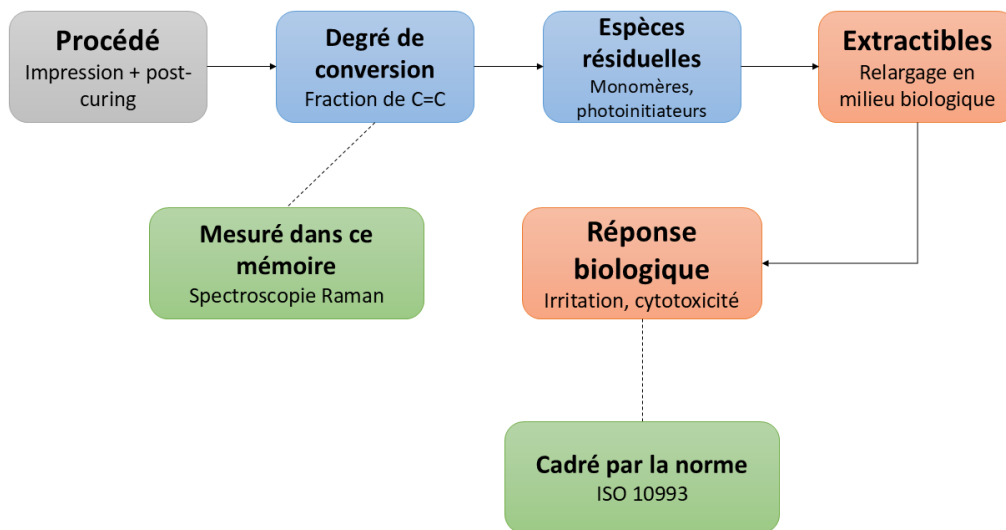


Figure 2.21: Chaîne de dépendance reliant le procédé d'impression à la réponse biologique finale

En Europe, l'évaluation biologique des dispositifs médicaux est encadrée par la série de normes *ISO 10993*, qui comprend 22 parties couvrant l'ensemble des essais de réactivité, des processus de gestion de la qualité et des critères de classification des risques. Le Règlement (UE) 2017/745 (MDR) impose que tout dispositif médical satisfasse aux exigences générales de sécurité et de performance, dont la biocompatibilité fait partie intégrante. Il appartient au fabricant du dispositif final, c'est-à-dire l'institution clinique elle-même dans un contexte PoC, de déterminer quels essais sont applicables selon l'usage prévu et la durée de contact, et de s'assurer que les matériaux utilisés y satisfont.

Un point critique mis en évidence par la littérature est que la certification biocompatibilité fournie par le fabricant de résine n'est valide que si le procédé de l'utilisateur est conforme aux instructions du fabricant. Toute déviation, qu'il s'agisse de paramètres d'impression non validés, d'un post-curing insuffisant ou d'une géométrie complexe non prise en compte, peut faire sortir le matériau de sa fenêtre de conformité [10]. Cette responsabilité de l'utilisateur constitue précisément l'un des enjeux centraux d'un laboratoire de proximité clinique.

2.3.1 Risques biologiques liés aux espèces résiduelles

L'origine commune de l'ensemble des risques biologiques associés aux résines photopolymérisables réside dans la présence d'espèces chimiques résiduelles non converties. Monomères

acrylates ou méthacrylates non polymérisés, photoinitiateurs résiduels et produits secondaires de dégradation sont, par nature, des molécules hautement réactives ; c'est précisément leur réactivité qui permet l'initiation et la propagation de la réaction radicalaire. En cas de conversion incomplète, ces espèces peuvent migrer vers la surface de la pièce ou être relarguées au contact des tissus biologiques, avec deux conséquences principales.

Irritation

L'irritation correspond à une réponse inflammatoire locale non spécifique résultant d'un contact avec ces espèces réactives. Cliniquement, elle se manifeste par un érythème, un œdème, une sensation de brûlure ou de prurit. Dans un contexte chirurgical, une réaction inflammatoire persistante peut compromettre l'intégration du dispositif, retarder la cicatrisation ou favoriser une dégradation tissulaire locale. Au niveau cutané, les composés résiduels peuvent altérer la fonction barrière de la couche cornée (*stratum corneum*), augmentant la perméabilité cutanée et favorisant la pénétration de molécules réactives. Contrairement à la sensibilisation, qui est une réaction immunitaire spécifique de type IV nécessitant une phase préalable d'induction, l'irritation résulte d'un effet direct du matériau sur les cellules et la barrière tissulaire.

L'évaluation du potentiel irritant est encadrée par la norme ISO 10993-23:2021, qui décrit une approche progressive (*step-wise approach*) : caractérisation chimique préalable des substances relargables (ISO 10993-18), exploitation des données existantes, puis essais *in vitro* sur modèles d'épiderme humain reconstruit et, si nécessaire, essais *in vivo*. La norme ISO 10993-10, aujourd'hui recentrée sur la sensibilisation cutanée, complète ce dispositif normatif.

Cytotoxicité

La cytotoxicité désigne la capacité d'un matériau ou de ses extraits à provoquer des effets toxiques sur des cellules vivantes : altération morphologique, inhibition de la prolifération cellulaire ou mort cellulaire. Les espèces résiduelles peuvent diffuser hors du réseau polymère, perturber le métabolisme cellulaire, altérer les membranes ou interférer avec des processus biologiques essentiels tels que la division cellulaire.

L'évaluation de la cytotoxicité est encadrée par l'ISO 10993-5:2009, qui définit trois approches expérimentales *in vitro* : le contact direct, dans lequel le matériau est placé sur la couche cellulaire ; le contact indirect, où le matériau est séparé des cellules par une barrière perméable ; et l'essai par extraction, consistant à exposer les cellules à un milieu contenant les substances relarguées. Les indicateurs mesurés incluent la viabilité cellulaire, l'intégrité membranaire et l'activité métabolique ; une réduction significative par rapport au contrôle négatif signe un potentiel cytotoxique.

Double exigence du post-curing

Un point particulièrement important pour la démarche de ce travail est que la fenêtre de post-curing acceptable est bornée des deux côtés. Un post-curing insuffisant laisse des espèces résiduelles hautement réactives dans le matériau, avec les risques d'irritation et de cytotoxicité décrits ci-dessus. Un post-curing excessif dégrade en revanche les propriétés mécaniques : fragilisation du réseau par sur-réticulation, augmentation du caractère fragile et risque de défaillance en service [2]. Cette double contrainte fait du contrôle du degré de conversion un paramètre central de la qualification du procédé, ce qui renforce directement la pertinence des mesures Raman réalisées dans ce travail.

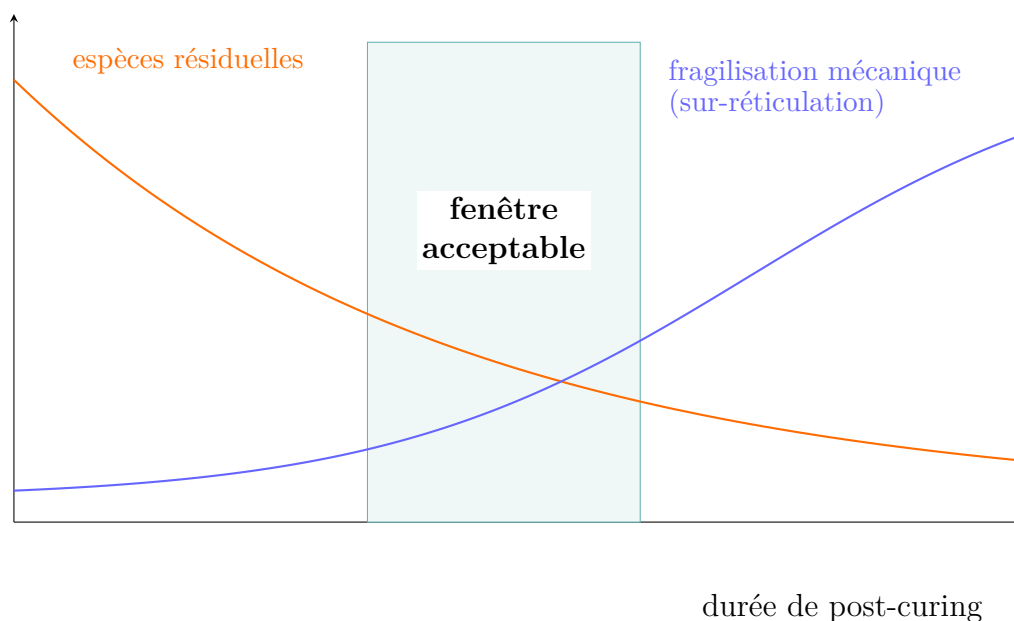


Figure 2.22: Illustration schématique du compromis associé au post-curing : la réduction des espèces résiduelles avec l’augmentation de la durée de post-traitement s’accompagne d’une augmentation du risque de fragilisation mécanique liée à la sur-réticulation. Une fenêtre optimale peut ainsi être définie.

2.3.2 Degré de conversion comme indicateur de sécurité biologique

Comme établi dans les sections précédentes, le profil de risque biologique d’une pièce imprimée est directement conditionné par la quantité d’espèces chimiques résiduelles non converties présentes dans le réseau polymère après fabrication. Le degré de conversion (DC), qui exprime la fraction de doubles liaisons $C=C$ ayant effectivement réagi au cours du processus de polymérisation, constitue donc le paramètre physico-chimique le plus directement relié à ce risque.

Un DC insuffisant signifie qu’une fraction des monomères et oligomères demeure sous forme réactive dans la matrice. Ces composés peuvent migrer vers la surface ou être relargués au contact d’un environnement biologique, alimentant directement les mécanismes d’irritation et de cytotoxicité décrits ci-dessus. À l’inverse, un DC élevé stabilise le réseau polymère et réduit fortement la disponibilité de ces espèces extractibles. Ce lien entre conversion chimique et sécurité biologique est d’autant plus important que le DC n’est pas spatialement uniforme : la profondeur de pénétration lumineuse limitée, les zones d’ombre géométriques et l’hétérogénéité du post-curing peuvent conduire à des gradients de conversion significatifs au sein d’une même pièce, avec des zones localement sous-converties même si la surface exposée présente un DC satisfaisant.

Il convient cependant de situer correctement le rôle de cette mesure dans une démarche de qualification. Le DC ne constitue pas un essai de biocompatibilité au sens normatif ; il ne remplace pas les essais ISO 10993-5:2009 ou ISO 10993-23:2021, dont la réalisation reste nécessaire pour toute revendication de conformité réglementaire. Il représente en revanche un indicateur de contrôle procédé accessible et pertinent, permettant d’identifier les paramètres d’impression et de post-curing conduisant à une conversion suffisante pour minimiser le risque résiduel. Dans le cadre d’un laboratoire de proximité clinique, où la mise en œuvre

systematique d'essais biologiques complets n'est pas envisageable à chaque production, cette approche constitue un premier niveau de qualification du procédé cohérent avec les ressources disponibles. Les modalités de cette mesure, ainsi que les résultats obtenus, sont présentés aux Chapitres 3 et 4.

Chapitre 3

Matériaux et procédés

3.1 Matériaux et équipements d'impression

3.1.1 Loctite MED3394

La *Loctite MED3394 White* est donc la résine que nous devons caractériser et qui a été soumise aux différents tests que nous avons établis. C'est une résine photopolymérisable commerciale destinée au milieu médical. Elle a été développée par *Henkel* et se positionne dans une gamme nettement plus spécialisée que les résines grand public, avec un coût de l'ordre de 500 €/kg, contre généralement moins de 30 €/kg pour des résines standards.

Sa composition est publique, dans la *Safety datasheet (SDS)* publiée par le fabricant. Cependant, elle ne fournit que des plages pour les proportions massiques des composants, et non les valeurs exactes.

En tant que résine stérilisable utilisée dans le domaine médical, elle est conforme aux normes *ISO 10993* en termes de biocompatibilité. De plus, sa composition ne contient pas d'éléments CMR (Cancérogènes, Mutagènes ou nocifs à la Reproduction). Lors de son lancement commercial en 2024, Henkel a présenté cette résine comme une avancée destinée aux applications médicales en impression 3D.

Le tableau ci-dessous permet de synthétiser certaines des informations importantes sur la résine concernée.

Paramètres	Description
Nom commercial	Loctite MED3394 White Sterilizable
Fabricant	Henkel
Type de résine	Résine photopolymérisable hybride (acrylates / méthacrylates)
Aspect	Liquide blanc opaque
Procédé d'impression	SLA / DLP / LCD
Mécanisme de polymérisation	Photopolymérisation radicalaire sous irradiation UV
Plage de longueur d'onde	Typiquement 385–405 nm
Applications visées	Dispositifs médicaux, pièces stérilisables, prototypes fonctionnels
Biocompatibilité	Conforme aux normes ISO 10993 (selon fiche technique fabricant)
Stérilisation	Compatible avec stérilisation (ex. autoclave, selon conditions)
Couleur finale	Blanc opaque après polymérisation
Type de formulation	Système multi-composants (monomères, oligomères, photoinitiateurs, additifs)

La résine utilisée dans cette étude est basée sur une formulation hybride combinant des fonctions acrylates et méthacrylates. Ce type de système est couramment employé afin de tirer parti des avantages respectifs de ces deux familles de monomères. Les acrylates se caractérisent généralement par une réactivité élevée sous irradiation UV, permettant une polymérisation rapide et une bonne résolution lors de l'impression. À l'inverse, les méthacrylates présentent une cinétique de réaction plus modérée, mais contribuent à une meilleure stabilité dimensionnelle et à une réduction des contraintes internes au sein du réseau polymérisé.

Analysons en détail la composition de la *Loctite MED3394 White* (avec leur plage de concentrations massiques).

L'association de ces deux types de fonctions au sein d'une même formulation permet ainsi d'obtenir un compromis entre vitesse de réticulation, précision d'impression et performances mécaniques finales. Cette hybridation joue également un rôle dans la densité de réticulation et l'homogénéité du réseau polymère formé, des paramètres qui influencent directement les propriétés finales du matériau.

Les monomères/oligomères de type **méthacrylate** qui la composent sont :

- Les **oligomères aliphatiques d'uréthane méthacrylate (20 à 40%)** offrent une excellente flexibilité, une forte résistance à l'abrasion, une bonne adhérence et une haute stabilité aux ultraviolets (résistance au jaunissement). On lui attribue une faible viscosité et un durcissement rapide. Il est classé comme irritant cutané (H315), irritant oculaire (H319), susceptible d'irriter les voies respiratoires (H335) et sensibilisant cutané (H317).
- Le **2-hydroxyéthyl méthacrylate (20 à 40%)** quant à lui possède un comportement hydrophile et une grande biocompatibilité. Il présente également un caractère irritant pour la peau (H315) et les yeux (H319), ainsi qu'un potentiel sensibilisant cutané

(H317).

- Le **méthacrylate d'isobornyle** (10 à 20%) est un monomère acrylique caractérisé par une haute température de transition vitreuse et une faible hygroscopicité. Il présente aussi une bonne compatibilité avec d'autres résines. Il est, quant à lui, classé comme irritant cutané (H315), irritant oculaire (H319) et irritant respiratoire (H335). Il présente en outre une toxicité environnementale modérée, étant nocif pour les organismes aquatiques avec des effets néfastes à long terme (H412).

Les monomères de type **acrylate** qui la composent sont :

- L'**acrylate d'isobornyle** (0,1 à 0,25%) est un monomère acrylique qui comporte une faible viscosité, une haute performance d'adhésion et une relativement bonne résistance aux ultraviolets. Il est classé comme sensibilisant cutané fort (H317), et présente également une toxicité aiguë (H400) ainsi qu'une toxicité chronique (H410) pour les organismes aquatiques, avec des effets néfastes durables sur l'environnement.

Les composés autres que les méthacrylates et acrylates peuvent être classés, au regard des catégories usuelles des résines photopolymérisables, de la manière suivante :

- **Ethyl phenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinate** (0,25 à 2,5%) : **photoinitiateur**. Il s'agit d'un photoinitiateur de *type I* appartenant à la famille des acylphosphinates. Photosensible, il génère des radicaux libres sous irradiation lumineuse, initiant ainsi la polymérisation des monomères de la résine. Ce composé, commercialisé notamment sous le nom *TPO-L*, est largement utilisé dans les résines photopolymérisables et en impression 3D. Ses maxima d'absorption se situent aux environs de 299 nm et 380 nm.
- **Dioxyde de titane (Titanium dioxide)** (0,1 à 1%) : **pigment / charge minérale / agent opacifiant**. Ce composé minéral blanc est classiquement utilisé pour conférer la couleur blanche à la résine, augmenter l'opacité et éventuellement modifier certaines propriétés optiques ou mécaniques.
- **Butylhydroxytoluène (BHT)** (0,1 à 0,25%) : **inhibiteur / stabilisant**. Cet antioxydant phénolique est utilisé pour limiter la polymérisation prématurée durant le stockage en piégeant les radicaux libres formés accidentellement.
- **Alkylphenol and ethoxylates (APEO)** (0,0025 à 0,025%) : **additif tensioactif / agent de dispersion**. Cette famille de composés est généralement employée pour améliorer la mouillabilité, la dispersion des pigments ou charges, ainsi que la stabilité de la formulation.
- **2-Propenoic acid, 2-methyl-, 2-(2-hydroxyethoxy)ethyl ester** (0,1 à 1%) : **monomère réactif méthacrylate / diluant réactif**. Ce composé correspond à un méthacrylate hydroxyéthoxylé. Il agit généralement comme monomère secondaire, permettant d'ajuster la viscosité, la flexibilité ou la densité de réticulation.
- Le **triacylate de triméthylolpropane (TMPTA)** (0,1 à 1%) est un ester d'acide acrylique trifonctionnel utilisé comme monomère réactif. Il est hautement réactif, assez visqueux, peu volatile et offre une excellente résistance à l'abrasion. Il est classé comme sensibilisant cutané (H317) et irritant oculaire (H319), indiquant un risque de réaction allergique cutanée ainsi qu'une irritation importante des yeux en cas d'exposition.

Ainsi, la formulation de la MED3394 ne repose pas uniquement sur les monomères principaux

méthacrylates, mais également sur un ensemble d'additifs assurant l'initiation photochimique, la stabilité au stockage, la pigmentation, la rhéologie et le contrôle de la structure réticulée finale. L'ensemble de ces constituants conduit à une cinétique de photopolymérisation relativement complexe, mais globalement contrôlée par la formulation.

Note : Les propriétés physico-chimiques, applicatives et réglementaires des constituants de la résine ont été établies à partir de bases de données scientifiques, de fiches techniques industrielles et de littérature spécialisée, notamment via les plateformes suivantes : ECHA (<https://echa.europa.eu>), Chemical Book (<https://www.chemicalbook.com>), PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>), Bomar Chem (<https://bomar-chem.com>), NCBI (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov>) et HPV Chemicals OECD (<https://hpvchemicals.oecd.org>). Toutes les ressources ont été vérifiées en mai 2026.

3.1.2 Anycubic Photon Mono M7 Max

La *Anycubic Photon Mono M7 Max* est l'imprimante 3D par photopolymérisation en cuve utilisée dans le cadre de ce travail. Commercialisée par la société *Anycubic*, elle repose sur une architecture LCD monochrome en configuration *bottom-up* : la source lumineuse UV est placée sous une fenêtre transparente au fond de la cuve, et la plateforme de fabrication se déplace vers le haut au fil des couches successives. Comme décrit à la section 2.2.2, cette architecture implique une étape de décollement entre chaque couche (*peel step*), dont la cinématique, notamment la vitesse de levage de la plateforme, constitue un paramètre opératoire critique, en particulier pour des résines à viscosité élevée telles que la *Loctite MED3394*.

La Photon Mono M7 Max se distingue par un volume d'impression généreux, une résolution élevée dans le plan XY (environ 46 μm par pixel), ainsi qu'un système de remplissage automatique de résine. Ces caractéristiques en font une plateforme pertinente pour la production de pièces techniques, d'éprouvettes normalisées et de géométries chirurgicales complexes dans un contexte de laboratoire de proximité clinique.

Choix de la résolution en z

L'épaisseur de couche, ou résolution selon l'axe z , constitue un paramètre procédé déterminant. Elle conditionne à la fois la précision dimensionnelle verticale, le temps d'impression total et, via l'énergie cumulative déposée couche par couche, le degré de conversion local de la résine. Dans le cadre de cette étude, une épaisseur de couche de 100 μm a été retenue pour l'ensemble des impressions. Ce choix s'appuie directement sur les données fournies par la fiche technique de la *Loctite MED3394*, pour laquelle les paramètres optiques de la résine ; énergie critique $E_c = 10,6 \text{ mJ/cm}^2$ et profondeur de pénétration $D_p = 0,32 \text{ mm}$ à 385 nm, ont été caractérisés à cette épaisseur de couche de référence. Maintenir cette valeur permet ainsi d'assurer la cohérence entre les conditions d'impression mises en œuvre et les données fabricant, et de garantir une adhésion inter-couche suffisante sans risque de sur-polymérisation latérale excessive.

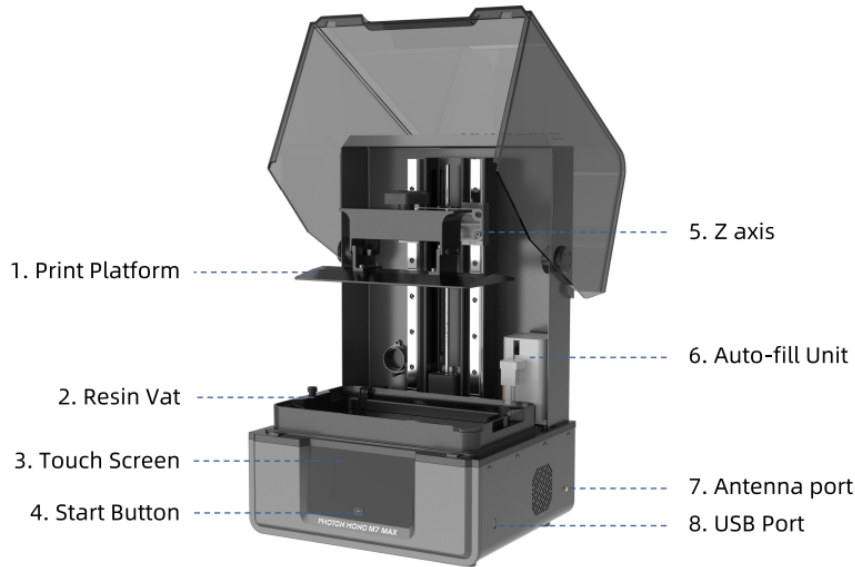


Figure 3.1: Imprimante Anycubic Photon Mono M7 Max.[1]

Le Tableau 3.1 reprend les principales caractéristiques techniques de l'imprimante, utiles à la compréhension des essais réalisés.

Table 3.1: Principales caractéristiques techniques de l'Anycubic Photon Mono M7 Max.

Paramètre	Valeur / Description
Fabricant	Anycubic
Technologie	LCD monochrome (<i>bottom-up</i>)
Longueur d'onde de la source	405 nm
Volume d'impression	298 × 164 × 300 mm
Résolution écran	7K
Résolution dans le plan XY	$\approx 46 \mu\text{m}$ par pixel
Épaisseur de couche retenue	100 μm (conforme fiche technique MED3394)
Épaisseur de couche configurable	20 à 150 μm
Déplacement axe Z	Motorisé, guidage linéaire
Fonction additionnelle	Remplissage automatique de résine
Pilotage	Écran tactile / USB / connectivité logicielle
Usage visé	Prototypage, pièces techniques, petites séries

3.1.3 Elegoo Mercury XS Bundle

Le *Elegoo Mercury XS Bundle* (*MERCURY X WASH* et *MERCURY XS CURE*) forme la station de post-traitement utilisée dans le cadre de ce travail. Elle est constituée de deux unités distinctes : une station de lavage (*wash*) et une station de post-polymérisation lumineuse (*cure*). Cet ensemble intervient immédiatement après l'impression, sur les pièces dites *green* dont les propriétés mécaniques et chimiques ne reflètent pas encore l'état final du matériau.

Étape de lavage

La première étape consiste à éliminer les résidus de résine non polymérisée présents en

surface ou dans les cavités géométriques de la pièce. Ce lavage est réalisé dans une cuve contenant de l'alcool isopropylique (IPA, C_3H_8O). Il ne s'agit pas d'une réaction chimique de transformation, mais d'un phénomène de solvation : les monomères, oligomères et additifs non réticulés diffusent progressivement dans le solvant sous l'effet des interactions moléculaires entre la résine et l'IPA.

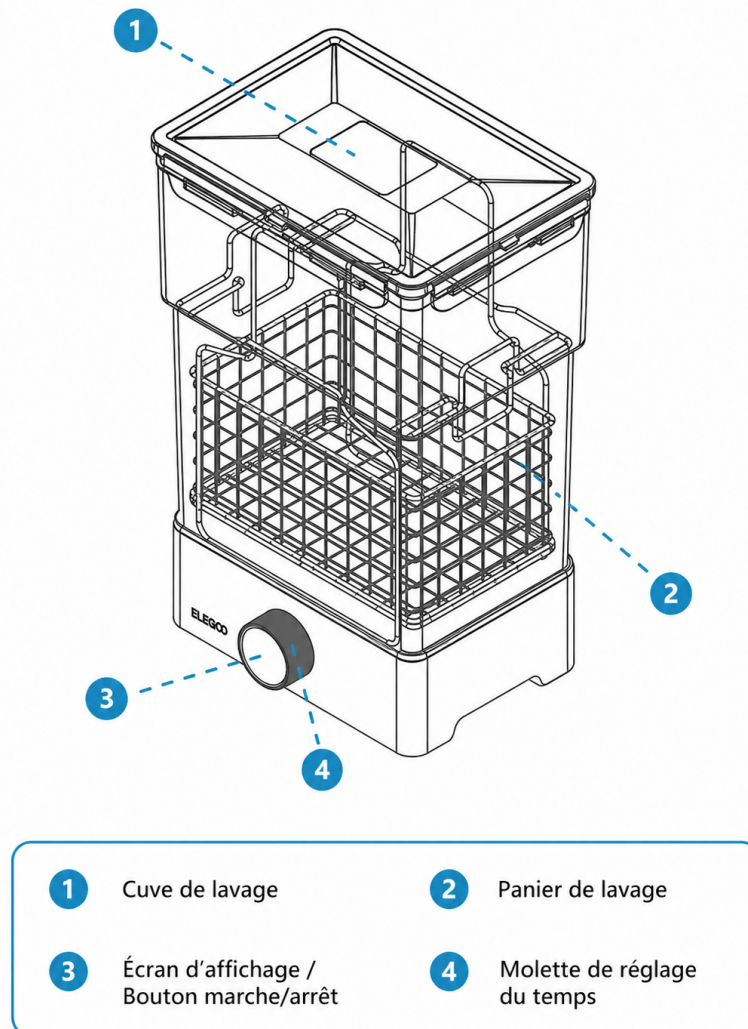


Figure 3.2: Vue technique de la station de lavage Mercury XS Wash.[9]

Afin d'accélérer ce transfert de matière, la cuve est agitée par un système magnétique intégré : un aimant motorisé situé dans la base entraîne en rotation un rotor placé au fond du bac, générant un écoulement tourbillonnaire du liquide. Cette vorticité améliore le renouvellement du solvant au voisinage de la pièce, augmente le cisaillement de surface et facilite l'élimination des résidus dans les zones difficiles d'accès, sans nécessiter de transmission mécanique directe à travers la cuve.

Étape de post-curing

La seconde étape correspond au *post-curing*, réalisé dans une enceinte dédiée équipée de deux colonnes lumineuses UV centrées à 405 nm ; longueur d'onde correspondant à la zone d'absorption du photoinitiateur de type phosphinate présent dans la MED3394.

Sous irradiation, les photoinitiateurs résiduels génèrent des espèces radicalaires capables de poursuivre la polymérisation des doubles liaisons $C=C$ encore non converties après impression, augmentant ainsi le degré de conversion et les performances mécaniques finales.

La pièce est disposée sur un plateau tournant circulaire placé au centre de l'enceinte (Figure 3.3). La rotation lente du plateau permet d'uniformiser la dose énergétique reçue sur l'ensemble de la géométrie, en limitant les zones d'ombre et les hétérogénéités de conversion. Il convient cependant de noter que la station ne permet pas de contrôler ni de mesurer l'irradiance effectivement reçue par la pièce : les sources lumineuses sont fixes par rapport au boîtier mais mobiles relativement à la pièce en rotation, et le constructeur ne fournit pas de valeur d'irradiance de référence. Cette limitation, discutée au Chapitre 4, implique que les temps de *post-curing* constituent le paramètre de contrôle effectif plutôt que la dose énergétique absolue.

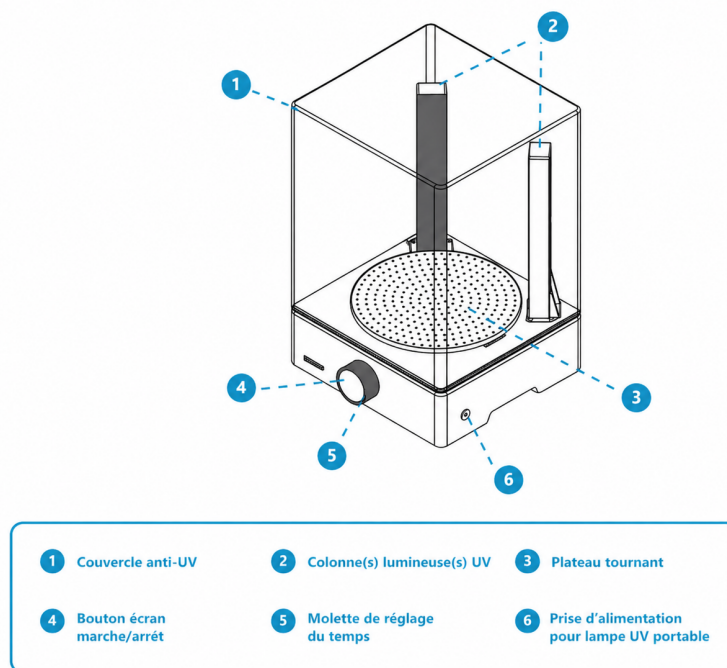


Figure 3.3: Station de *post-curing* Elegoo Mercury XS.[9]

La station de post-traitement constitue ainsi un élément central de la chaîne de fabrication, au même titre que l'imprimante elle-même. Dans ce travail, l'influence du temps de *post-curing* sur le degré de conversion a été étudiée par spectroscopie Raman, selon le protocole décrit à la section 3.2.6.

Le Tableau 3.2 reprend les principales caractéristiques techniques de la station.

Table 3.2: Principales caractéristiques techniques de l'Elegoo Mercury XS Bundle.[9]

Paramètre	Valeur / Description
Fabricant	Elegoo
Configuration	Système double unité : lavage + <i>curing</i>
Méthode de contrôle	Commande par molette rotative
Temps programmable	0 à 30 min
Longueur d'onde <i>curing</i>	405 nm
Volume maximal lavage (avec plateau)	180 × 121 × 153 mm
Volume maximal lavage (sans plateau)	201 × 124 × 255 mm
Volume maximal <i>curing</i>	Ø 200 × 260 mm
Dimensions unité lavage	255 × 155 × 385,5 mm
Dimensions unité <i>curing</i>	246 × 230 × 363,5 mm
Masse unité lavage	2,27 kg
Masse unité <i>curing</i>	2,40 kg
Puissance unité lavage	12 W
Puissance unité <i>curing</i>	36 W
Alimentation	100–240 VAC, 50/60 Hz, adaptateur 12 V – 5 A
Compatibilité	Pièces imprimées en résine SLA / DLP / LCD
Usage visé	Nettoyage et post-polymérisation de pièces imprimées

3.2 Protocoles expérimentaux et instruments de tests

Cette section détaille les enseignements tirés d'une première phase de qualification de notre méthodologie et de l'écosystème d'utilisation de la résine. C'est à partir de ces premiers essais que les paramètres de cinétique du plateau ont été déterminés : vitesses de montée et de descente, distances caractéristiques par rapport au fond du vat. Ces paramètres ont été définis via le logiciel *Chitubox*. Nous nous sommes concentrés sur les paramètres susceptibles de produire des défauts rédhibitoires voire incapacitant en termes de production. Ce sont également les paramètres directement accessibles à l'utilisateur dans tout logiciel de slicing. D'autres paramètres méritent d'être mentionnés, bien que nous n'ayons retenu ici que les plus critiques. Citons à titre d'exemple l'*anti-aliasing*, qui atténue l'effet d'escalier sur les contours obliques et courbes en modulant l'intensité lumineuse des pixels adjacents, effet induit par la géométrie carrée des pixels de l'écran LCD. Ces réglages complémentaires peuvent améliorer sensiblement la qualité d'impression et méritent d'être explorés. Il est par ailleurs à noter que les paramètres disponibles varient selon le logiciel de slicing utilisé.

3.2.1 Étalon de référence et première approche

Avant d'utiliser la résine d'intérêt ; la Loctite MED3394, une résine de référence a d'abord été testée. Une impression optimisée résulte d'un ensemble de paramètres agissant conjointement sur la photopolymérisation de la résine et sur la cinétique du plateau en configuration *bottom-up*. Nous décrivons ci-dessous les effets néfastes auxquels nous avons été confrontés. Deux types de calibrations ont été réalisés : d'une part, des tests d'exposition visant à déterminer le temps d'exposition optimal et le temps d'extinction associé ; d'autre part, des calibrations géométriques dédiées à la cinétique du plateau (vitesses de montée et de descente, distances de

montée). La cinétique du plateau est illustrée à la figure (3.4). La résine utilisée comme étalon est la *Standard V2 Black* d’Anycubic, pour laquelle des paramètres d’impression optimisés sont fournis par le fabricant pour une utilisation avec l’*Anycubic MONO M7 MAX*.

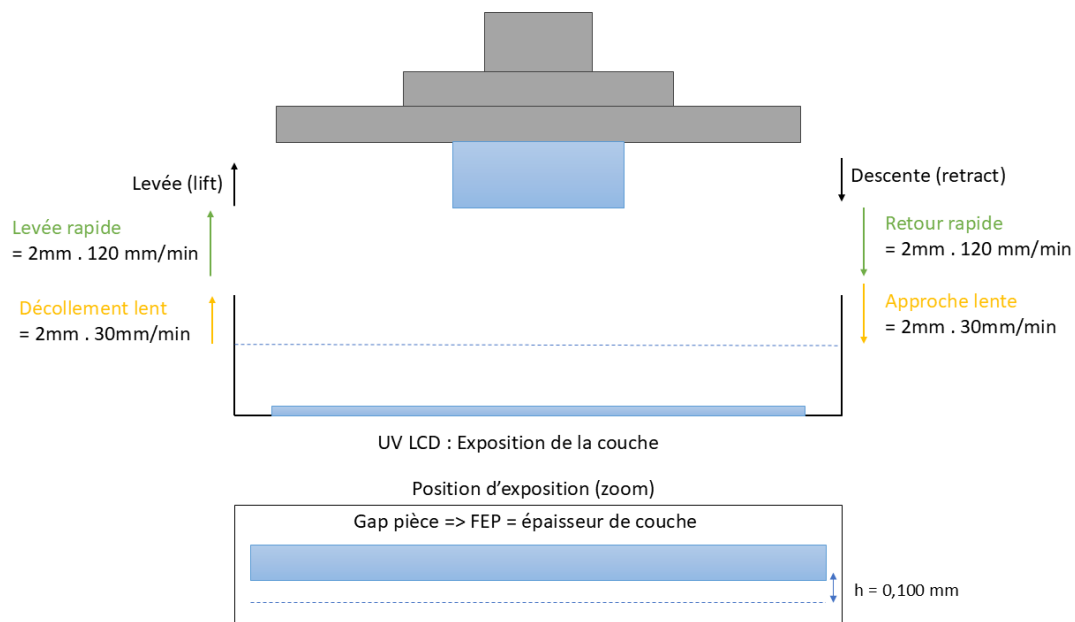


Figure 3.4: Le temps d’extinction commence au point haut du plateau.

RERF et temps d’exposition optimal

Une première approche courante consiste à réaliser un *multi-exposure range finder* (RERF). Ce test consiste à imprimer en un seul plateau une série de pièces tests soumises à des temps d’exposition croissants, afin d’identifier le temps d’exposition optimal. C’est-à-dire celui pour lequel les pièces ne présentent ni gonflement (sur-exposition) ni amincissement (sous-exposition) par rapport au modèle nominal. L’effet de ces dérives varie selon la géométrie considérée. Le RERF permet d’approcher un régime d’exposition optimal, mais ne suffit pas à éliminer les déviations dimensionnelles résiduelles, qui appellent une caractérisation dédiée et une compensation géométrique que nous traiterons par la suite.

Pour des résines grand public comme la *Standard V2 Black*, de nombreux tests de calibration sont disponibles, proposés à la fois par la communauté active de l’impression résine et par les fabricants. Ils visent à couvrir un ensemble représentatif de formes géométriques et de motifs. De ce fait, la grande majorité de ces calibrations est orientée vers les usages de loisir (figurines, etc.). Nous soulignons que ces calibrations sont génériques aux résines usuelles et ne constituent pas un test pertinent pour notre résine biomédicale, du moins pas dans leur forme immédiate. Là où elles s’appliquent sans difficulté majeure aux résines standard, elles s’avèrent insuffisantes pour la Loctite MED3394 en raison de sa viscosité élevée, qui impose une cinétique de plateau adaptée. En effet, la formulation de notre résine est à base d’oligomères comme constituants majoritaires, dont la viscosité est significativement supérieure à celle des monomères simples qui composent les résines usuelles. Une cinétique inadaptée génère des forces d’aspiration lors de la séparation couche/FEP qui peuvent contrecarrer entièrement les effets de la photopolymérisation. Dans notre cas, ce phénomène est d’autant plus sensible que la surface du plateau est grande (modèle *MAX* de la série *Photon mono M7*). Il est

donc nécessaire d'isoler et de caractériser ces effets cinétiques par des calibrations dédiées, préalablement à toute calibration d'exposition.

3.2.2 Procédure expérimentale

La présentation de ce chapitre adopte une structure particulière, définissant la séquence logique des opérations. Cette forme de présentation se prête particulièrement bien à l'objectif poursuivi ici : caractériser, dans des conditions reproductibles, une résine d'impression 3D à usage médical destinée à un laboratoire de proximité clinique, en évaluant ses propriétés mécaniques, sa précision dimensionnelle et son degré de conversion après post-traitement.

Au-delà de sa fonction descriptive, la procédure expérimentale joue un rôle structurant dans l'organisation du travail. Elle consolide, sous une forme synthétique, les choix méthodologiques justifiés au Chapitre 2 (technologie LCD, post-curing, stérilisation autoclave) ainsi que les contraintes matérielles et procédurales identifiées lors de la première approche (Section 3.2.1). Elle permet de visualiser les points d'attention propres à chaque étape et de tracer le cheminement de la résine liquide jusqu'à la pièce caractérisée. Nous rappelons que la résine utilisée est la *Loctite MED3394 White Sterilizable* et que l'imprimante employée est une imprimante LCD, l'*Anycubic Photon Mono M7 Max*.

Les protocoles de lavage et de post-curing, ainsi que les conditions de caractérisation, varient selon le type d'essai réalisé. Pour cette raison, les procédures expérimentales sont présentées sous forme de deux organigrammes distincts mais complémentaires. Le premier (Figure 3.5) décrit la **production des éprouvettes**, depuis le modèle numérique jusqu'à la pièce prête à être caractérisée. Le second (Figure 3.6) décrit la **phase de validation**, dans laquelle la pièce produite est soumise à un ou plusieurs essais, incluant éventuellement un cycle de stérilisation préalable. À l'exception des étapes relatives au modèle numérique, chacune des étapes représentées est détaillée dans les sections suivantes de ce chapitre.

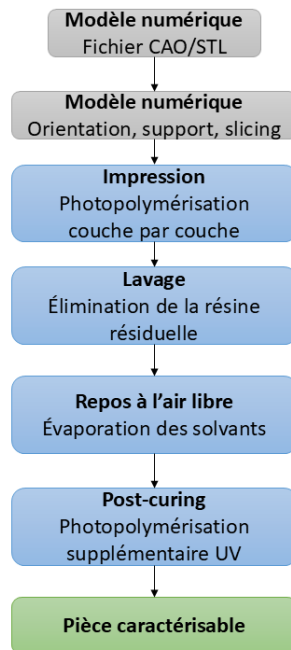


Figure 3.5: Procédure expérimentale de la production des éprouvettes, depuis le modèle numérique jusqu'à la pièce caractérisable.

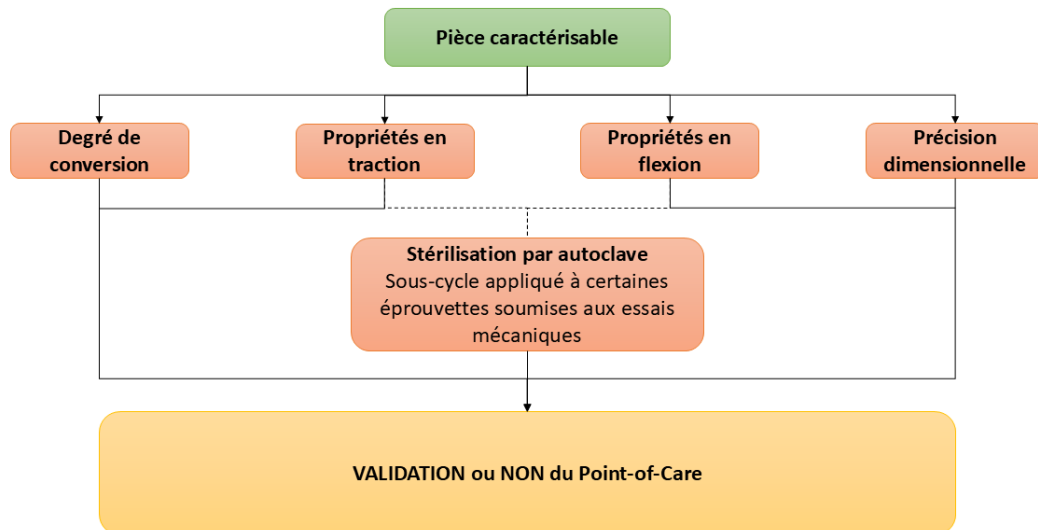
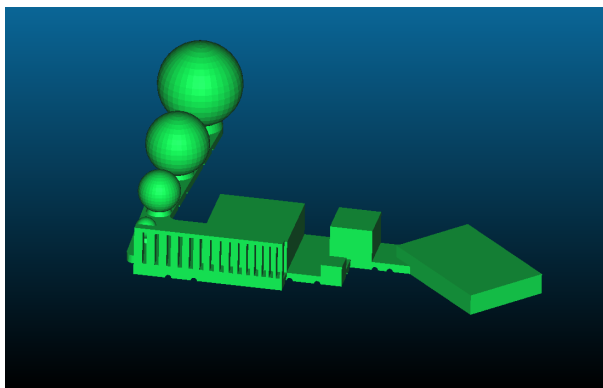


Figure 3.6: Procédure expérimentale de la validation des éprouvettes, regroupant les quatre axes de caractérisation et le cycle de stérilisation appliqué aux essais mécaniques.

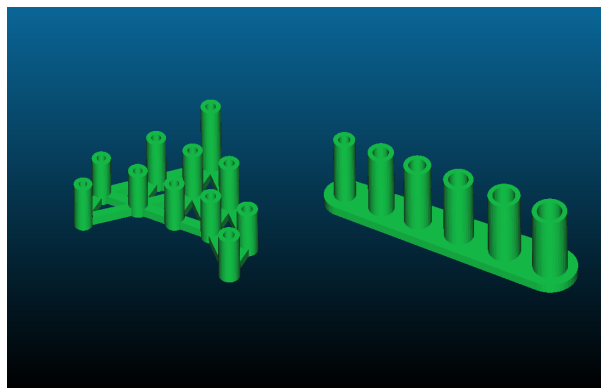
3.2.3 Protocole — Précision dimensionnelle

Calibration géométrique et guide chirurgical

Ces calibrations sont menées une fois la cinétique et l'exposition fixées. L'objectif est désormais d'évaluer les capacités de notre configuration d'impression au regard des exigences géométriques propres aux applications biomédicales, en prenant pour référence ultime le guide chirurgical. Sa géométrie anatomique constitue en effet un cas représentatif pour qualifier la précision que peut atteindre notre méthodologie. Les exigences géométriques et fonctionnelles sont abordées de manière progressive, de la calibration générique au guide fonctionnel. Dans un premier temps, des géométries simples ont été produites, il s'agit d'une calibration pure. Cette étape vise à caractériser la précision globale en XYZ, la fiabilité de la précision dimensionnelle fine (parois proches de la résolution en Z), et la capacité d'évacuation de la résine non polymérisée dans des canaux de faible diamètre. Dans un second temps, une calibration fonctionnelle a été réalisée, centrée sur les trous de guidage : l'influence de l'orientation d'impression sur la précision dimensionnelle et les tolérances atteignables ont été étudiées. Les calibrations retenues sont montrées en figure (3.7).



(a) Géométries simples



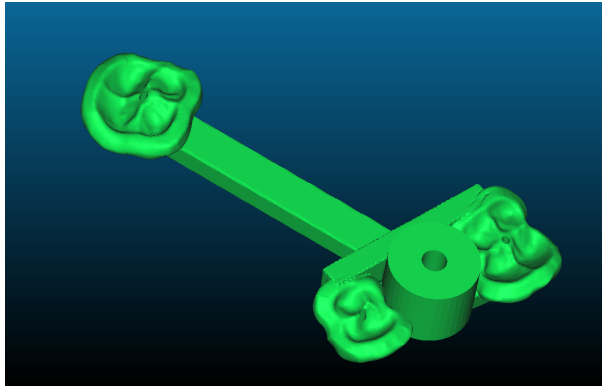
(b) Tubes d'ajustement et tubes de diamètre variable

Figure 3.7: Les différentes géométries seront discutées dans une section ultérieure.

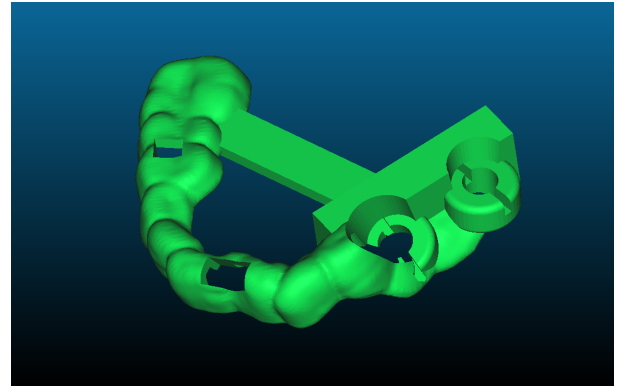
Enfin, un modèle de guide comprenant un appui dentaire et un appui muqueux a été utilisé, afin d'explorer le bon ajustement du guide et d'identifier d'éventuels défauts non décelables sur nos géométries simples. Un guide simplifié a également été conçu, comportant trois appuis dentaires et un trou de guidage dont la position et l'angle sont mis à l'épreuve. Ces calibrations sont réalisées à paramètres d'impression fixes, le temps d'exposition étant le paramètre le plus critique. Les étapes de post-traitement sont conduites dans le même esprit de qualification de la méthodologie. Il est important de souligner que les résultats dépendent également fortement de la conception de la pièce. Par exemple, des canaux internes ou des cavités fermées peuvent piéger de la résine non polymérisée ; point d'attention critique pour la biocompatibilité. Des défauts observés peuvent ainsi être imputables à la conception plutôt qu'à la précision intrinsèque du procédé : une géométrie ne permettant pas l'évacuation de la résine liquide produira un diamètre interne inférieur au nominal, sans que cela soit le reflet d'une précision d'impression médiocre.

Guide simplifié et guide témoin: Les géométries simples constituent une fondation nécessaire, mais restent éloignées d'un guide chirurgical réel. L'objectif du guide simplifié est une validation fonctionnelle de l'utilisation de notre résine, visant à vérifier que les exigences minimales, voire standards, peuvent être atteintes. Le modèle est issu d'un modèle orthodontique. L'objectif est d'évaluer la qualité de contact global sur l'ensemble de l'arcade, ce qui permet notamment de mesurer l'accumulation d'erreurs sur toute son étendue. Un cas proche du réel permet également d'observer des comportements concrets tels que la déformation ou les problèmes d'insertion. Une première approche a consisté à utiliser un négatif couvrant l'intégralité de la dentition. Ce cas de figure est cependant plus tolérant qu'un guide usuel : un négatif complet présente un contact continu sur toute la dentition, tandis qu'un guide réel ne repose que sur des appuis partiels et localisés. Ces points d'appui rendent le guide particulièrement sensible aux erreurs dimensionnelles locales, auxquelles s'ajoute la contrainte d'alignement correct du ou des axes de perçage. Au vu de ces exigences, les objectifs dimensionnels retenus sont les suivants :

1. Repositionnement de l'axe de perçage $\leq \pm 0,1-0,2$ mm
2. *Rocking* minimal (mouvement de bascule), soit un décalage uniforme aux appuis
3. Orientation de perçage proche de la valeur nominale assurée par un angle entre les axes $\leq 5^\circ$



(a) Guide simple



(b) Guide témoin

Figure 3.8: Le guide simple comprend un axe de perçage et trois zones d'appui, formant ainsi un tripode. Les zones d'appui et les trous de guidage utiles à la suite sont également représentés.

Fabrication des pièces

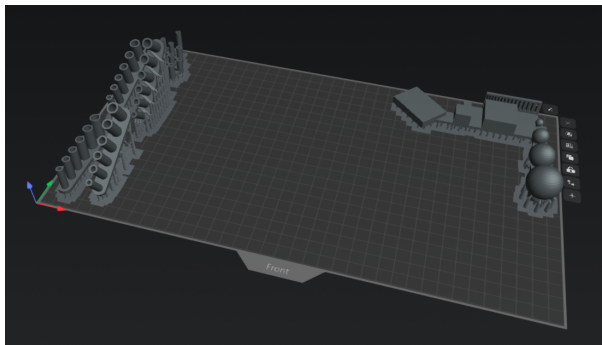
Les pièces utilisées pour l'évaluation de la précision dimensionnelle ont été imprimées sur l'imprimante Anycubic Photon Mono M7 Max selon les paramètres reportés au Tableau 3.3. Une cohérence des paramètres de procédé entre les trois axes de caractérisation est idéalement volontaire : elle permettrait de comparer les résultats obtenus sur un *même état du procédé*, sans introduire de variable supplémentaire liée à des conditions d'impression différentes. Cependant, il a pu être compris lors de la production des éprouvettes dédiées aux essais mécaniques que les formes obtenues présentaient une surexposition. Le temps d'exposition a dès lors été réduit pour obtenir nos géométries de calibration dimensionnelle. Un temps d'exposition légèrement moindre a dès lors été utilisé pour ces pièces.

Les deux conditions d'exposition produisent un degré de conversion primaire suffisant pour assurer la gélification complète des couches. Le post-curing, appliqué de manière identique dans les deux cas selon le protocole standardisé, constitue l'étape déterminante pour le DC final et donc pour les propriétés mécaniques. La variation d'exposition primaire est ainsi absorbée par le post-curing, ce qui rend les propriétés mécaniques des deux lots comparables. Cette hypothèse est supportée empiriquement par la cohérence des valeurs mécaniques mesurées avec les données fabricant.

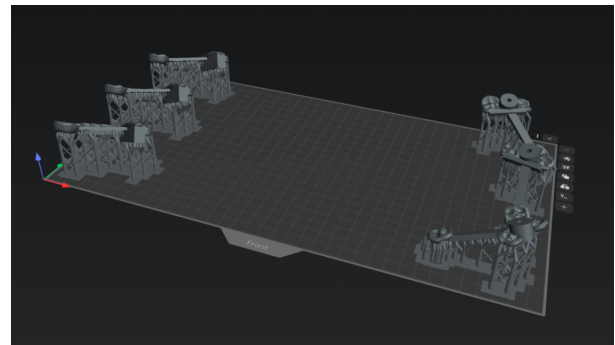
Table 3.3: Paramètres d'impression retenus pour la fabrication des pièces destinées à l'évaluation de la précision dimensionnelle.

Paramètre	Valeur
Imprimante	Anycubic Photon Mono M7 Max
Résine	Loctite MED3394 White Sterilizable
Épaisseur de couche	100 μm
Temps d'exposition (couches courantes)	5,5 s
Temps d'exposition (bottom layers)	60 s
Nombre de bottom layers	5
Vitesse de levage	10 mm/min
Orientation d'impression	30°
Géométries imprimées	Tubes calibrés + guide chirurgical
Diamètres de tubes testés	[2,35 - 5] mm
Supports	oui

Deux types de géométries ont été retenus, complémentaires dans leur fonction. D'une part, un ensemble de **pièces de calibration** sous forme de tubes de différents diamètres, destinés à évaluer la précision dimensionnelle du procédé sur des formes simples et bien définies. Les tubes ont été choisis pour leur capacité à révéler à la fois les écarts *absolus* sur les diamètres extérieurs et intérieurs, et les écarts *de forme*, en particulier la cylindricité, paramètre particulièrement sensible aux phénomènes de retrait, de déformation post-curing et d'anisotropie inter-couche. D'autre part, un **guide chirurgical** représentatif de l'application visée par ce mémoire a été imprimé, afin d'évaluer la précision du procédé sur une géométrie de complexité réaliste, comportant des surfaces courbes, des percages et des zones de contact anatomique. Cette double approche permet de distinguer la précision intrinsèque du procédé sur des formes canoniques de sa précision sur des géométries cliniquement pertinentes.



(a) *Batch* des calibrations simples



(b) *Batch* des guides

Figure 3.9: Les différentes pièces sont excentrées pour s'affranchir des effets du décollement au film FEP.

Post-traitement

Le protocole de **lavage et de post-curing** appliqué aux pièces scannées est identique à celui décrit pour les éprouvettes mécaniques (Section 3.2.4). Chaque pièce est immergée dans un bain d'alcool isopropylique (IPA) au sein de la station Elegoo Mercury XS Wash pendant 2 min 30s, séchée à l'air libre, puis l'opération est répétée une seconde fois, soit deux cycles de 2 min 30s avec séchage intermédiaire. À l'issue du lavage, les pièces sont laissées à l'air libre pendant une heure pour permettre l'évaporation complète des résidus d'IPA. Le post-curing est ensuite réalisé en deux cycles successifs de 25 min dans l'unité Elegoo Mercury XS Cure à 405 nm, séparés par un retournement des pièces afin d'uniformiser la dose énergétique reçue sur l'ensemble des faces.

Keyence VL-700

L'évaluation de la précision dimensionnelle des pièces imprimées a été réalisée à l'aide d'un système de mesure optique tridimensionnel *Keyence VL-700*, classé dans la catégorie des *3D Scanner CMM* (machines à mesurer tridimensionnelles à acquisition optique). Cet équipement permet la reconstruction numérique complète de géométries complexes par numérisation sans contact, sur la base d'une projection lumineuse structurée en LED bleue et d'une détection optique en double objectif (faible et forte magnification).

Le principe de fonctionnement repose sur l'acquisition tridimensionnelle de la pièce sous différentes orientations, obtenues grâce à un plateau motorisé en rotation continue à 360°. Les données acquises sont reconstruites sous la forme d'un nuage de points puis d'un maillage

tridimensionnel exploitable pour l'analyse géométrique. Le système dispose de deux modes de mesure complémentaires : un mode *low magnification* couvrant un volume de $\varnothing 300 \times H 200$ mm pour les pièces de grandes dimensions, et un mode *high magnification* couvrant $\varnothing 70 \times H 50$ mm pour les analyses fines. Dans le cadre de ce travail, le mode haute magnification a été privilégié pour l'analyse des éprouvettes et des guides chirurgicaux, dont les dimensions caractéristiques restent inférieures à 70 mm.

Le constructeur annonce une exactitude de mesure de $\pm 10 \mu\text{m}$ et une répétabilité (σ) de $2 \mu\text{m}$, valeurs spécifiées en référence à la norme ISO 10360-8:2014 dans des conditions de température contrôlée à $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ avec le mode et la jauge étalon par défaut du constructeur. Cette précision est compatible avec les exigences dimensionnelles associées aux guides chirurgicaux étudiés dans ce mémoire, qui visent typiquement une tolérance globale de ± 100 à $\pm 200 \mu\text{m}$ sur l'axe de perçage.

Dans le cadre de ce travail, le VL-700 est utilisé pour comparer les géométries imprimées aux géométries nominales issues des modèles CAO. Cette approche permet d'évaluer les écarts dimensionnels globaux ainsi que certaines déformations locales induites par le procédé d'impression ou les étapes de post-traitement. Le logiciel associé permet la comparaison CAO/pièce par cartographie couleur, la réalisation de coupes virtuelles ainsi que l'export des géométries reconstruites sous différents formats exploitables en CAO ou en fabrication additive (STL, STEP, OBJ, DXF).

Table 3.4: Caractéristiques principales du système de mesure optique Keyence VL-700.

Paramètre	Description
Type de système	Scanner optique tridimensionnel (3D Scanner CMM)
Principe de mesure	Acquisition optique sans contact, lumière structurée
Source de mesure	LED bleue (haute brillance, double projecteur)
Acquisition	Numérisation 3D à 360° avec plateau rotatif motorisé
Volume de mesure (low mag.)	$\varnothing 300 \times H 200$ mm
Volume de mesure (high mag.)	$\varnothing 70 \times H 50$ mm
Exactitude de mesure	$\pm 10 \mu\text{m}$ (ISO 10360-8, $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)
Répétabilité (σ)	$2 \mu\text{m}$
Capacité du capteur	9 millions de points par acquisition
Formats exportés	STL, STEP, OBJ, DXF
Fonctions principales	Comparaison CAO/pièce, GD&T, coupes virtuelles
Utilisation dans cette étude	Analyse géométrique des éprouvettes et guides chirurgicaux

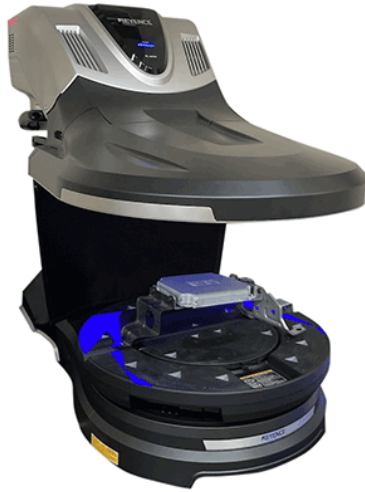


Figure 3.10: Système de mesure optique tridimensionnel *Keyence VL-700*.¹

3.2.4 Protocole — Propriétés mécaniques

Les essais de traction et de flexion ont été réalisés en s'appuyant sur la méthodologie décrite dans les normes ISO 527-2:2025 et ISO 178:2019 respectivement, qui définissent les principes de détermination des propriétés en traction et en flexion des matériaux plastiques. Les paramètres d'essai retenus (géométrie des éprouvettes, vitesse de déplacement, conditions de conditionnement) sont décrits ci-après.

Comme mentionné précédemment, une attention particulière a été portée à l'orientation d'impression et aux conditions de post-polymérisation, susceptibles d'influencer significativement les propriétés mécaniques mesurées.

Il est important de mentionner que les vitesses des essais se basent sur les données de la *Technical DataSheet* de la *Loctite MED3394* [12] et non sur les normes ISO527-2:2025 et ISO178:2019. Ce choix reflète notre volonté d'établir une proximité optimale entre nos conditions d'essais et celles fournies par la *Technical Data Sheet*. Ces vitesses sont :

- Essais en tension : 5 mm/min
- Essais en flexion : 1,3 mm/min

Géométrie des éprouvettes

Pour ce qui est de la géométrie des éprouvettes des essais en **flexion**, nous avons utilisé des éprouvettes prismatiques de $80 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$, conformément aux normes ISO 178:2019 et ISO 20753:2023.

Les éprouvettes des essais en **tension** sont, quant à elles, au format A12 conformément aux normes ISO 527-2:2025 et ISO 20753:2023. Nous avons été principalement restreints par la quantité de résine disponible, la taille de l'imprimante et les équipements d'essais en traction.

¹Source : KEYENCE Corporation, *VL-700 Series 3D Scanner CMM Catalog*, document AS_133174_VL700_C_601531_WW_GB_2043_1, p. 2.

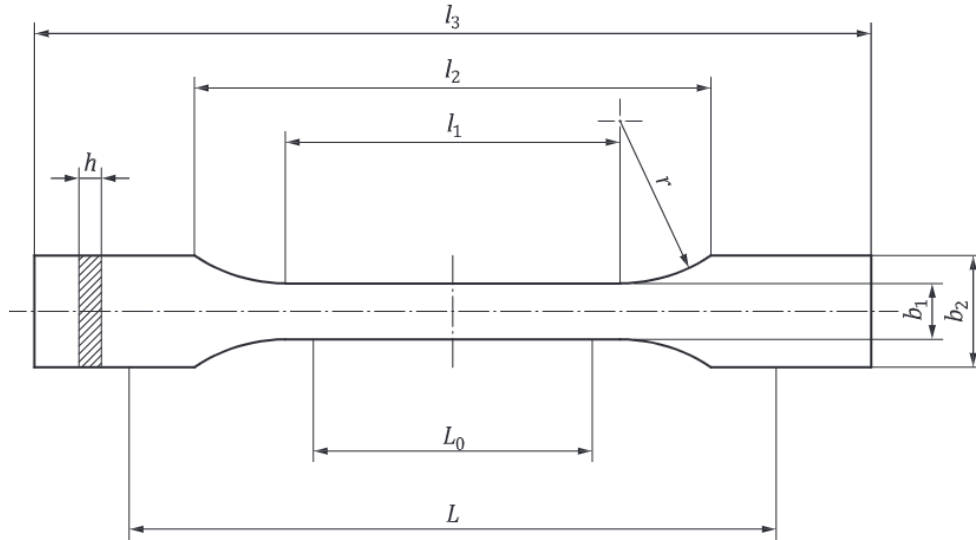


Figure 3.11: éprouvette de type A12 issue de la norme ISO 20753:2023

Table 3.5: Dimensions retenues pour l'éprouvette de traction de type A12.

Grandeur	Description	Valeur retenue
l_3	Longueur totale de l'éprouvette	115 mm
l_2	Distance entre extrémités des congés	$54,0 \pm 3,0$ mm
l_1	Longueur de la zone étroite parallèle	$40,0 \pm 1,0$ mm
L_0	Longueur de jauge	$40,0 \pm 1,0$ mm
r	Rayon de congé	$12,0 \pm 1,0$ mm
b_2	Largeur des têtes	$10,0 \pm 0,2$ mm
b_1	Largeur de la zone utile	$5,0 \pm 0,2$ mm
h	Épaisseur préférée	1,0 ou $2,0 \pm 0,1$ mm
–	Longueur de chaque tête	30,5 mm

Fabrication des éprouvettes

Les éprouvettes ont été imprimées sur l'imprimante Anycubic Photon Mono M7 Max selon les paramètres reportés au Tableau 3.6. Comme présenté dans la Section 3.1.3, le post-traitement a été réalisé sur la station Elegoo Mercury XS selon le protocole suivant.

Au total, cinq batchs d'impression ont été réalisés, regroupant chacun les éprouvettes nécessaires à la caractérisation mécanique. Pour chaque batch, trois éprouvettes de traction et trois éprouvettes de flexion ont été imprimées, réparties selon les trois orientations étudiées (0° , 45° et 90°), soit une éprouvette par orientation pour chaque type d'essai.

À l'issue de l'impression, chaque pièce a été détachée individuellement du plateau, puis soumise au protocole de lavage et de post-curing décrit ci-dessous, identique pour l'ensemble des éprouvettes afin de garantir des conditions de post-traitement comparables entre échantillons.

1. **Lavage:** Chaque éprouvette est immergée dans un bain d'alcool isopropylique (IPA) au sein de la station de lavage Elegoo Mercury XS Wash pendant 2 min 30 s, puis séchée à l'air libre. Cette opération est répétée une seconde fois, soit deux cycles de 2 min 30 s

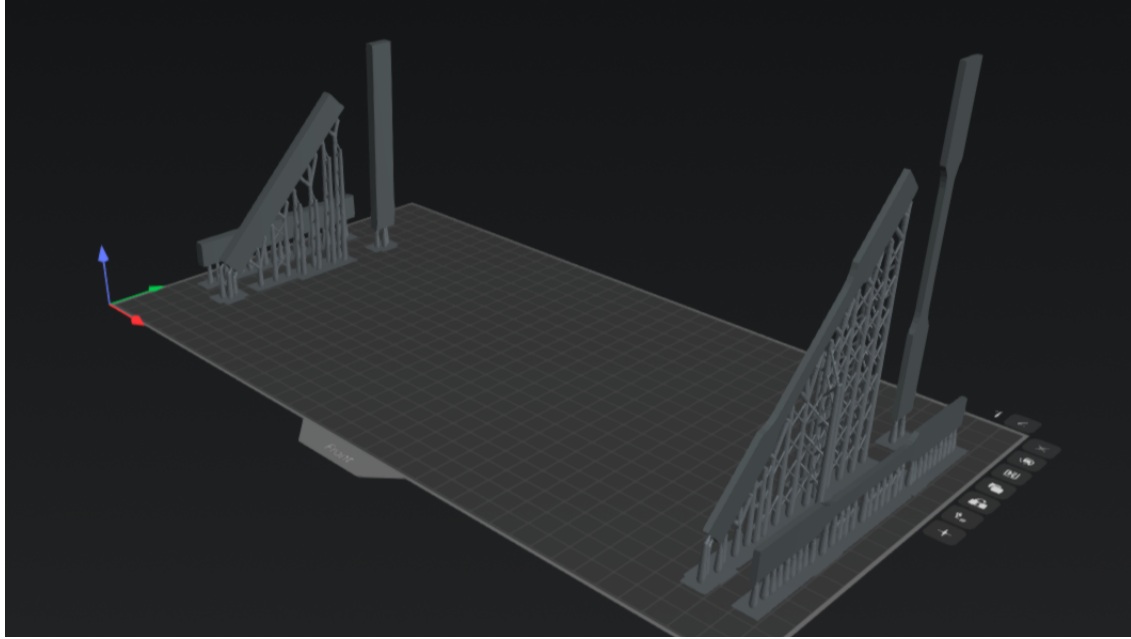


Figure 3.12: *Batch* excentré dit "M", pour nos éprouvettes en tension/flexion pour trois orientations

dans l'IPA avec séchage intermédiaire, afin d'assurer l'élimination complète de la résine non polymérisée présente en surface et dans les éventuelles zones d'accumulation.

2. **Repos avant post-curing:** À l'issue du lavage, les éprouvettes sont laissées à l'air libre pendant une heure, ce qui permet une évaporation complète des résidus d'IPA et une stabilisation de la pièce avant l'étape de polymérisation complémentaire.
3. **Post-curing:** Les éprouvettes sont ensuite placées dans l'unité de post-curing Elegoo Mercury XS Cure et soumises à deux cycles successifs de 25 minutes d'irradiation UV à 405 nm, séparés par une courte pause permettant de retourner les pièces afin d'uniformiser la dose énergétique reçue sur toutes les faces.

Table 3.6: Paramètres d'impression retenus pour les éprouvettes de flexion et tension (ensembles).

Paramètre	Valeur
Épaisseur de couche	100 μm
Temps d'exposition (couches courantes)	7.5 s
Temps d'exposition (bottom layers)	60 s
Nombre de bottom layers	5
Vitesse de levage	30 mm/min
Vitesse de descente	30 mm/min
Hauteur de levage	4 mm
Orientation d'impression	0°, 45°, 90°
Nombre d'éprouvettes par batch	6
Supports	oui

Essais en traction - Shimadzu AGS-X 2 kN

Les essais mécaniques en traction ont été réalisés à l'aide d'une machine universelle de traction *Shimadzu Autograph AGS-X*, équipée d'une cellule de charge de 2 kN et pilotée via le logiciel *TRAPEZIUM LITE X*. Cette machine permet la réalisation d'essais de traction avec un contrôle précis de la vitesse de déplacement de la traverse ainsi qu'un enregistrement haute fréquence des données mécaniques.

La série AGS-X présente une précision de mesure de force conforme à la classe 0.5 selon les normes ISO 7500-1, ASTM E4 et JIS B7721, sur la plage 1/500 à 1/1 de la capacité nominale de la cellule de charge [33]. La précision sur la position de la traverse est de $\pm 0,1\%$ de la valeur indiquée ou $\pm 0,01\text{ mm}$ (la plus grande des deux). La fréquence d'acquisition peut atteindre 1000 Hz , ce qui assure une résolution temporelle largement suffisante pour les vitesses d'essai utilisées en traction sur polymères.

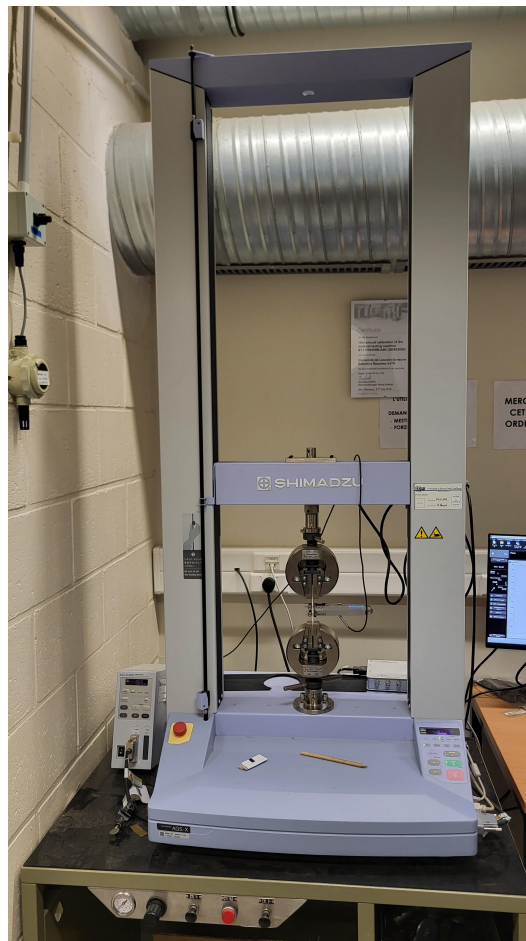


Figure 3.13: Machine universelle de traction *Shimadzu Autograph AGS-X 2 kN* telle qu'utilisée au LEMSC de l'EPL.

Afin d'obtenir une mesure précise de la déformation dans la zone utile de l'éprouvette, la machine est associée à un **extensomètre externe à contact** de type jauge de déformation, couplé à une unité de conditionnement de signal *ESA-CU200*. Le capteur, monté sur ressorts de rappel, se fixe directement sur l'éprouvette pendant l'essai. Le déplacement relatif entre les deux points de contact permet de mesurer localement l'allongement réel de la zone utile, indépendamment des déformations parasites de la machine, des mors de serrage ou

de la compliance (en langage courant, la "souplesse") du système d'essai. L'assemblage mors-éprouvette-extensomètre est montré à la figure 3.14.

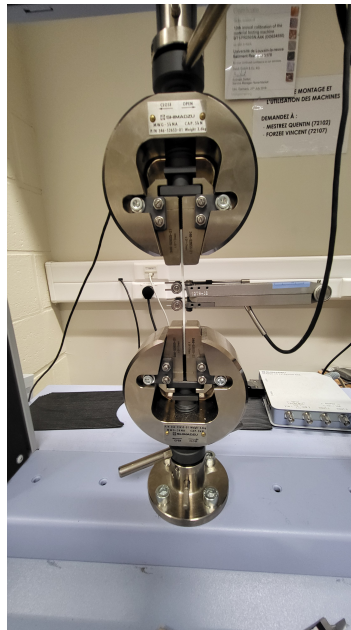


Figure 3.14: Le montage d'une éprouvette de type A12 sur la *Shimadzu Autograph AGS-X 2 kN* dans des mors de 5kN et du système d'extensomètre à contact couplé à une unité *ESA-CU200*

Table 3.7: Principales caractéristiques de la machine de traction Shimadzu Autograph AGS-X utilisée dans ce travail.

Paramètre	Valeur / description
Machine	Shimadzu Autograph AGS-X (table-top)
Type d'essai	Traction uniaxiale
Cellule de charge	2kN
Logiciel de pilotage	TRAPEZIUM LITE X
Plage de vitesse de traverse	0,001 mm min ⁻¹ à 1000 mm min ⁻¹
Précision en force	±0,5 % de la valeur indiquée (sur 1/500 à 1/1 de la capacité de la cellule)
Précision en position	±0,1 % ou ±0,01 mm
Fréquence d'acquisition max.	1000 Hz
Extensomètre	Externe à contact, type jauge de déformation
Conditionnement de signal	ESA-CU200
Principe de mesure d'allongement	Capteur à ressorts de rappel sur éprouvette

Essais en flexion - Zwick Z250

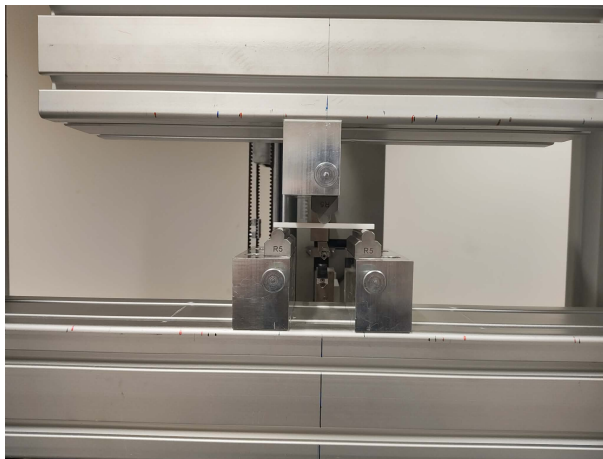
Les essais mécaniques en flexion ont été réalisés à l'aide d'une machine universelle de traction-compression *Zwick/Roell Z250*, équipée d'un système à vis de transmission de charge et d'une cellule de charge dédiée à la flexion sur polymères. Cette machine, conçue pour des essais de haute précision, est compatible avec la traction, la compression et la flexion sur une large gamme de matériaux, des polymères aux céramiques techniques.

La Z250 présente une capacité maximale en force de 250 kN et une rigidité de bâti élevée (500 kN/mm), garantissant une excellente fidélité de transmission de la charge à l'éprouvette. La précision de mesure de force est conforme à la classe 0.5 selon la norme ISO 7500-1 dès 2,5 kN de force appliquée, ce qui couvre largement la plage utile pour des essais de flexion sur des éprouvettes polymères de petites dimensions. La position de la traverse est mesurée avec une résolution de 0,0083 μm /impulsion et une précision absolue de $\pm 2 \mu\text{m}$, ce qui permet une caractérisation précise de la déflexion en flexion 3 points.



Figure 3.15: Machine universelle de traction-compression *Zwick/Roell Z250* utilisée pour les essais de flexion du *LEMSC*, de l'*EPL*.

Les essais de flexion ont été conduits selon la configuration **flexion 3 points** (*three-point bending*), en s'inspirant des préconisations de la norme ISO 178:2019. L'éprouvette est posée sur deux appuis cylindriques parallèles et chargée en son centre par un poinçon cylindrique unique. La distance entre appuis a été ajustée à 16 fois l'épaisseur nominale de l'éprouvette, soit 64 mm pour les éprouvettes prismatiques de $80 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$ retenues dans ce travail. La vitesse de chargement appliquée est de $1,3 \text{ mm min}^{-1}$, choisie en cohérence avec le *workflow* documenté dans la fiche technique de la résine Loctite MED3394 afin de placer nos essais sur une base comparable aux valeurs annoncées par le fabricant. Le montage est illustré à la Figure 3.16.



Montage avant le déplacement de la traverse



Montage pendant le déplacement de la traverse

Figure 3.16: Essai de flexion trois points (*three points bending*)

La déflexion au centre de l'éprouvette est mesurée à l'aide d'un **extensomètre à contact** dédié, monté directement sur l'éprouvette au droit du poinçon de chargement. Le capteur, en appui sur la face inférieure de l'éprouvette, suit le déplacement vertical de la fibre médiane et fournit une mesure locale de la déflexion. L'utilisation d'un extensomètre dédié, plutôt que la seule mesure du déplacement de la traverse, est recommandée par l'ISO 178 lorsque la rigidité du matériau est sensible à la *compliance* du système d'essai : le déplacement de la traverse intègre en effet, outre la déflexion réelle de l'éprouvette, les déformations élastiques du bâti, des appuis et des liaisons mécaniques, dont la contribution n'est pas négligeable sur un matériau aussi rigide qu'un polymère réticulé.

Table 3.8: Principales caractéristiques de la machine de flexion Zwick/Roell Z250 utilisée dans ce travail.

Paramètre	Valeur / description
Machine	Zwick/Roell Z250
Type d'essais	Traction, compression, flexion
Configuration retenue	Flexion 3 points
Capacité maximale en force	250 kN
Transmission de force	Vis à billes centrale
Rigidité du bâti	500 kN/mm
Plage de vitesse de traverse	0,0005 mm min ⁻¹ à 600 mm min ⁻¹
Précision en force	±0,5 % (classe 0.5) dès 2,5 kN
Conformité normative	ISO 7500-1 classe 0.5
Résolution position traverse	0,0083 µm/impulsion
Précision en position	±2 µm
Extensomètre	Externe à contact, mesure de la déflexion centrale
Méthodologie d'essai	Inspirée de l'ISO 178:2019, vitesse selon <i>workflow</i> Loctite TDS

3.2.5 Protocole — Stérilisation

Un point de première importance à analyser est celui de l'influence de la stérilisation sur les performances mécaniques du matériau. C'est plus que cohérent du fait que, pour la mise en

place d'un *Point-of-Care*, la question de la stérilisation est centrale. Les éprouvettes destinées aux essais mécaniques ont donc été réparties en deux groupes : plusieurs groupes non stérilisés, utilisés comme référence, et un groupe soumis à un cycle de stérilisation par autoclave avant caractérisation. Cette comparaison a été réalisée pour les essais de traction et de flexion, afin d'évaluer l'influence éventuelle du procédé de stérilisation sur les propriétés mécaniques de la résine imprimée.

Pour ce qui est du nombre d'échantillons, nous avons choisi d'en stériliser 6, équivalent à 1 batch d'essais mécaniques abordé plus haut (Cf. Section 3.2.4): des éprouvettes de type A12 pour les tests en tension et des éprouvettes prismatiques, à 0°, 45° et 90° d'orientation. Ces 6 éprouvettes ont donc été imprimées, et ont subi les mêmes étapes de *washing* et *postcuring* de la même manière qu'un batch "classique" du **Protocole — Propriétés mécaniques** (Cf. Section 3.2.4). Elles ont ensuite été stérilisées.

La stérilisation a été réalisée selon un cycle autoclave de type *134°C Prions*. D'après le protocole de validation fourni, le cycle comprend une phase de maintien de 18 min 30s à une température de stérilisation de 135°C. La température mesurée pendant le maintien est comprise entre 135,36°C et 136,18°C, pour une pression de maintien comprise entre 316,10 et 319,81 kPa. La durée totale du cycle est de 1 h 11 min 09 s.

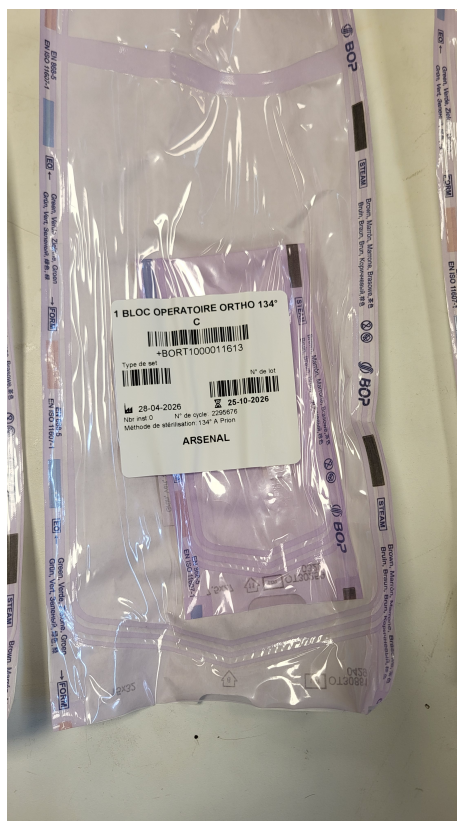


Figure 3.17: Format de réception des éprouvettes stérilisées par le *Service de Stérilisation* des cliniques universitaires de Saint-Luc.

3.2.6 Protocole — Détermination du degré de conversion

Les analyses Raman ont été réalisées à l'aide d'un microscope Raman confocal *inVia Qontor* (Renishaw plc, Royaume-Uni), un système de recherche permettant des analyses non destructives et non invasives de matériaux à l'échelle micrométrique. Le dispositif est équipé de

plusieurs sources laser, dont une excitation à 785 nm utilisée dans cette étude.



Figure 3.18: Microscope Raman confocal *inVia QONTOR* de *Renishaw plc*²

L'excitation Raman a été réalisée à une longueur d'onde de 785 nm (proche infrarouge), choisie afin de limiter les phénomènes de fluorescence, fréquemment observés dans les matériaux polymères photopolymérisés. L'intensité du signal Raman étant proportionnelle à l'inverse de la quatrième puissance de la longueur d'onde ($I \propto \lambda^{-4}$, par la loi de Rayleigh), l'utilisation d'un laser à 785 nm entraîne une diminution intrinsèque du signal Raman. Cependant, ce compromis est compensé par une réduction significative de la fluorescence parasite, ce qui permet d'améliorer le rapport signal/bruit global.

Les spectres ont été acquis dans une gamme spectrale comprise entre 715 et 1805 cm^{-1} , centrée autour de 1300 cm^{-1} , couvrant les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de la résine, notamment les liaisons C=C impliquées dans la polymérisation. Les acquisitions ont été réalisées en mode statique avec un réseau de diffraction de 1200 lignes/mm. Le système de détection repose sur un détecteur CCD refroidi (Renishaw Centrus), permettant une réduction du bruit thermique et une amélioration de la sensibilité du signal. L'instrument était calibré et validé avant acquisition.

Il est important de souligner que le microscope est également équipé de la technologie *LiveTrack™*, permettant de maintenir automatiquement la mise au point lors de l'analyse de surfaces potentiellement irrégulières, assurant ainsi une acquisition optimale du signal Raman.

Aussi, les mesures ont été effectuées sur des échantillons de dimensions 5 x 5 x 2 mm. Pour chaque échantillon, trois acquisitions ont été réalisées en des points distincts afin de prendre en compte l'hétérogénéité potentielle du matériau et d'assurer la reproductibilité des mesures.

De plus, la configuration confocale du microscope permet une résolution spatiale de l'ordre du micromètre, garantissant une analyse locale du matériau.

Pour finir, le traitement des données, ainsi que la détermination du degré de conversion à partir de l'évolution des bandes Raman associées aux doubles liaisons carbone-carbone (C=C),

²Microscope Raman confocal dispersif *inVia* (Renishaw plc). Source : Forschungsinfrastruktur BMBWF, https://forschungsinfrastruktur.bmfwf.gv.at/en/fi/dispersive-confocal-raman-microscope-invia_5867, consulté le 30-04-2026.

sont détaillés dans le chapitre des résultats et discussion.

Fabrication des échantillons

Les échantillons utilisés pour les mesures Raman ont été imprimés sur l'imprimante Anycubic Photon Mono M7 Max selon les paramètres reportés au Tableau 3.9, identiques à ceux utilisés pour la fabrication des éprouvettes mécaniques. La géométrie retenue est un parallélépipède rectangle de 5 x 5 x 2 mm, suffisamment compact pour limiter la consommation de résine tout en garantissant une bonne tenue mécanique pendant les manipulations et le positionnement sous le microscope Raman.

Au total, douze échantillons ont été produits, répartis selon les états de post-traitement étudiés. La nomenclature retenue combine un indicateur d'état (N pour *green*, C pour *cured* à la durée standard, ou une lettre isolée pour les durées intermédiaires) avec un suffixe numérique correspondant, le cas échéant, à l'**orientation d'impression** (0 pour 0°, 4 pour 45°, 9 pour 90°). Cette nomenclature permet d'étudier conjointement l'effet de la durée de post-curing et celui de l'orientation d'impression sur le degré de conversion atteint :

- un échantillon *non polymérisé* (NP), constitué de résine liquide déposée entre deux lames de verre, utilisé comme référence pour le calcul du degré de conversion ;
- trois échantillons en état *green* imprimés selon trois orientations différentes (N0 à 0°, N4 à 45°, N9 à 90°), permettant d'évaluer la conversion atteinte par la seule étape d'impression et de vérifier l'isotropie initiale du procédé ;
- des échantillons soumis à des durées croissantes de post-curing (A, B, C, D, E, F, G, H, correspondant à 90, 180, 300, 600 et 1800 s), destinés à caractériser la cinétique de polymérisation post-impression ;
- trois échantillons soumis à la durée *standard* de 1500 s selon les mêmes trois orientations (C0 à 0°, C4 à 45°, C9 à 90°), correspondant aux conditions appliquées aux éprouvettes mécaniques et permettant de vérifier l'isotropie du degré de conversion après post-traitement.

Cette répartition permet, d'une part, de tracer une courbe d'évolution du degré de conversion en fonction de la durée d'exposition UV (échantillons N, A, B, C, D, E, F, G, C_{std}, H) et, d'autre part, de comparer trois orientations d'impression à conversion *green* (N0/N4/N9) et après post-traitement standard (C0/C4/C9), afin de détecter une éventuelle dépendance directionnelle du procédé de polymérisation.

Le protocole de **post-traitement** appliqué aux échantillons Raman diffère de celui des éprouvettes mécaniques, conformément à l'objectif de cette étude qui consiste à caractériser l'évolution du degré de conversion en fonction de la durée d'irradiation UV. L'étape de lavage à l'IPA reste identique au protocole décrit à la Section 3.2.4, à savoir deux cycles de 2 min 30 s avec séchage intermédiaire. La durée d'exposition dans l'unité de post-curing Elegoo Mercury XS Cure est en revanche *variable* d'un échantillon à l'autre, comme indiqué ci-dessus, afin d'établir la relation entre temps d'exposition et conversion atteinte. Les échantillons sont placés sur le plateau tournant central de la station, sans retournement, afin que chaque échantillon ne soit irradié que sur une seule face : celle-ci correspond ensuite à la face mesurée au Raman. Cette configuration permet de caractériser spécifiquement la conversion en surface d'irradiation.

Table 3.9: Paramètres d'impression retenus pour la fabrication des échantillons destinés aux mesures Raman.

Paramètre	Valeur
Imprimante	Anycubic Photon Mono M7 Max
Résine	Loctite MED3394 White Sterilizable
Géométrie des échantillons	5 x 5 x 2 mm (parallélépipède rectangle)
Épaisseur de couche	100 μ m
Temps d'exposition (couches courantes)	7,5 s
Temps d'exposition (bottom layers)	60 s
Nombre de bottom layers	5
Vitesse de levage	30 mm/min
Orientations d'impression testées	0°, 45°, 90°
Nombre d'échantillons par batch	14
Supports	oui

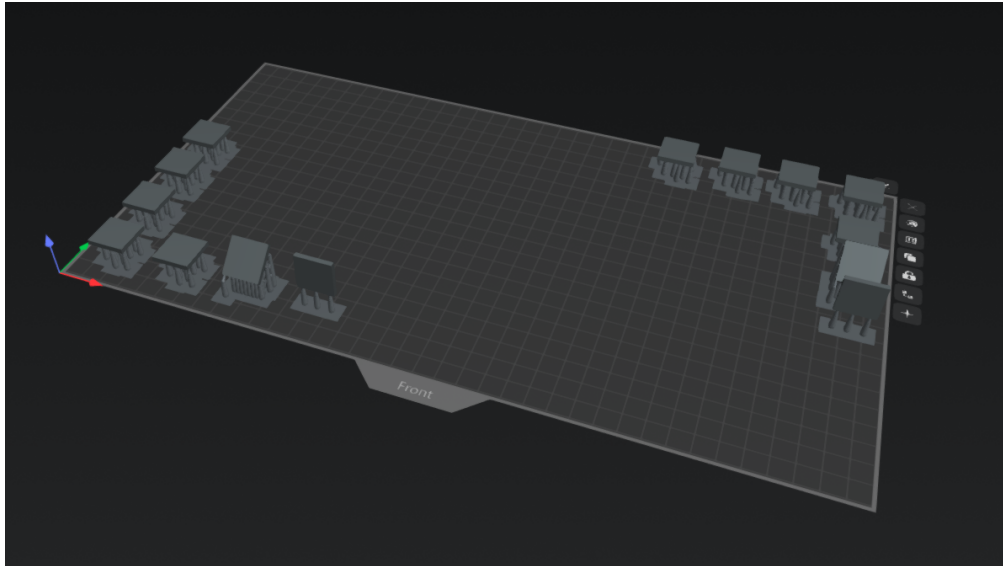


Figure 3.19: *Batch* pour les 14 échantillons des mesures Raman.

Chapitre 4

Résultats et discussion

Données de référence MED3394 et grille de comparaison

L'objectif central de ce chapitre étant de confronter les caractérisations expérimentales aux performances annoncées par le fabricant, il est utile de poser au préalable une grille de référence consolidée. Les données présentées ci-après sont extraites de la fiche technique de la résine *Loctite MED3394 White Sterilizable*, publiée par Henkel (version 2025/03/28) ; elles constituent le cadre comparatif auquel les résultats des sections 4.1 et 4.2.1 seront systématiquement rapportés. Une version complète de cette fiche technique, incluant les propriétés non mobilisées dans nos essais, est reportée en Annexe A.

Propriétés mécaniques de référence

Le Tableau 4.1 reprend les propriétés en traction documentées par le fabricant, dans les états *green* (juste après impression, avant post-curing) et *post-processed* (après post-curing selon le procédé validé Henkel). L'écart entre les deux états traduit l'apport mécanique direct du post-curing, et illustre quantitativement l'importance de cette étape dans la chaîne de fabrication.

Table 4.1: Propriétés en traction de la Loctite MED3394 White, états *green* et *post-processed* [13]

Propriété	Unité	Green	Post-Processed
Module de Young	MPa	1400–1850	2400–2750
Contrainte à l'écoulement	MPa	35–46	67–72
Déformation à l'écoulement	%	3,9–4,2	4,4–4,7
Contrainte à la rupture	MPa	31–36	64–70
Déformation à la rupture	%	18–33	9–13

Conditions des essais fabricant

Les valeurs reportées dans la fiche technique sont obtenues selon la norme ASTM D638 (éprouvettes Type IV, vitesse de traction de 5 mm/min, module mesuré par régression sur la plage 0,1–1,0 % de déformation). Les éprouvettes sont conditionnées au minimum 24 heures

avant essai dans des conditions de laboratoire standardisées (19–23 °C, 40–60 % d’humidité relative). Henkel précise que l’ensemble des éprouvettes est imprimé selon un *validated workflow*, sans toutefois détailler publiquement les paramètres d’irradiance ou la durée précise de post-curing associés. Cette absence de documentation procédé constitue une première limite à la comparabilité directe avec les essais conduits dans ce travail.

Conformité biocompatibilité

Le Tableau 4.2 synthétise les déclarations de conformité biocompatibilité fournies par Henkel sur des échantillons post-traités selon le procédé validé du fabricant. Ces déclarations constituent une *conformité conditionnelle* : leur validité est intrinsèquement liée au respect des paramètres de fabrication et de post-traitement validés par Henkel, comme discuté à la section 2.3 et reprise au chapitre 5.2.

Table 4.2: Conformité biocompatibilité déclarée par le fabricant pour la MED3394 White post-traitée selon le procédé Henkel.

Évaluation	Méthode normative
Cytotoxicité	ISO 10993-5
Sensibilisation	ISO 10993-10
Toxicité systémique aiguë	ISO 10993-11
Irritation	ISO 10993-23
Stérilité par autoclave	Procédure interne Henkel

4.1 Degré de conversion — résultats Raman

Un critère essentiel à satisfaire dans nos impressions est un degré de conversion (DC) élevé. Cette grandeur est définie comme la proportion de monomères ayant réagi lors de la photopolymérisation, par rapport à la quantité initialement présente dans la résine liquide. Elle renseigne sur la densité du réseau polymère formé : plus ce réseau est dense, meilleures sont les propriétés mécaniques du matériau. Un DC insuffisant implique par ailleurs la présence résiduelle de monomères libres, source de risques toxicologiques dans le contexte d’une application biomédicale. Un DC élevé est donc bénéfique tant sur le plan mécanique que pour la biocompatibilité.

Le DC est déterminé par micro-spectroscopie Raman. Cette technique repose sur la diffusion inélastique d’un faisceau lumineux incident : en soumettant le matériau à un flux de photons monochromatiques de longueur d’onde connue, chaque molécule est portée à un état d’énergie virtuel transitoire (distinct d’un état quantique stationnaire) depuis lequel elle réémet un photon diffusé. On distingue deux types de diffusion Raman selon que le photon diffusé ait perdu ou gagné de l’énergie par rapport au photon incident.

À chaque molécule est associé un spectre Raman caractéristique. L’énergie du photon diffusé dépend en effet des modes vibrationnels de la molécule et de la nature de ses liaisons chimiques. Chaque mode vibratoire (étirement, déformation, torsion) correspond à une fréquence propre, appelée bande Raman, déterminée par la masse des atomes impliqués et la constante de force de la liaison.

Il convient de noter qu'un mode vibratoire n'est observable que s'il est dit « Raman actif », c'est-à-dire s'il s'accompagne d'une variation de la polarisabilité de la molécule, soit la facilité avec laquelle son nuage électronique se déforme. Si cette variation existe, un signal Raman est émis ; dans le cas contraire, aucun signal n'est détectable.

Dans notre cas, nous ciblons la bande Raman associée à l'élongation de la liaison C=C, dont le pic d'intensité se situe à 1639 cm^{-1} . Ce pic diminue au fur et à mesure de la photopolymérisation, ce qui permet d'en déduire le DC.

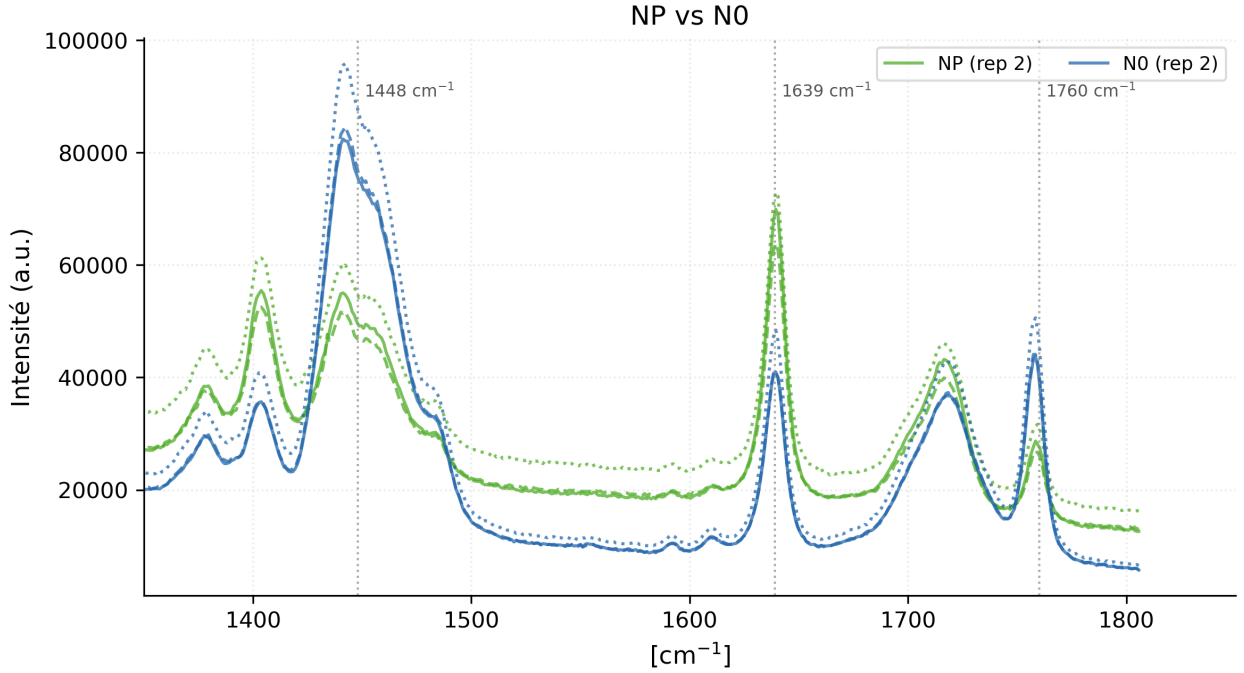


Figure 4.1: Signatures Raman des liaisons C=C et C=O pour différents avancements de polymérisation.

Le DC est calculé selon la relation suivante :

$$DC = 1 - \frac{(I_{C=C}/I_{ref})_{cured}}{(I_{C=C}/I_{ref})_{uncured}} \quad (4.1)$$

L'utilisation d'une bande de référence interne est indispensable : l'intensité Raman brute est en effet sensible à de nombreux facteurs instrumentaux comme la puissance du laser, la mise au point, l'épaisseur de l'échantillon ou encore fluctuations de l'appareil et dès lors, ne peut être exploitée seule. La normalisation par une bande de référence permet d'éliminer ces effets. La bande choisie est celle de la liaison C=O à 1760 cm^{-1} , cette liaison ne participant pas à la réaction de polymérisation et sa population étant donc supposée constante.

Évaluation du degré de conversion

Les échantillons ont été produits comme précédemment établi dans la section du plan de fabrication (3.2.6). Bien que la spectroscopie Raman ne requière pas d'échantillons de grande taille, ceux-ci ont été dimensionnés pour assurer une bonne tenue à l'impression (forme carrée de $5 \times 5 \times 2\text{ mm}$). Aussi nous avons décidé de ne pas tester certains échantillons (comme

Table 4.3: Valeurs du DC mesurées pour chaque échantillon en fonction du temps d'exposition. Les incertitudes sont données sous forme d'écart-type.

échantillon ID	exposition (s)	DC
NP	0	0,0000 $\pm$ 0,0993
N0	0	0,7435 $\pm$ 0,0322
N4	0	0,7636 $\pm$ 0,0512
N9	0	0,7864 $\pm$ 0,0076
B	90	0,8859 $\pm$ 0,0154
C	180	0,9010 $\pm$ 0,0140
D	300	0,9026 $\pm$ 0,0045
E	600	0,9096 $\pm$ 0,0104
C0	1500 (standard)	0,9042 $\pm$ 0,0119
C4	1500 (standard)	0,8951 $\pm$ 0,0394
C9	1500 (standard)	0,8959 $\pm$ 0,0113
H	1800	0,9085 $\pm$ 0,0059

le *A* et le *G*), ayant des temps de *post-curing* assez proches de certains échantillons déjà testés.

Les résultats sont cohérents avec ce qui était attendu, la majorité de la conversion se réalise dans les premières minutes d'exposition et un plateau avoisinant les 90% est rapidement atteint (Figure 4.2). Il convient toutefois de noter que les valeurs obtenues tendent à être légèrement surestimées. Le traitement des spectres a nécessité une correction de la ligne de base ainsi qu'un lissage de Savitzky-Golay pour l'extraction des pics d'intérêt ; ce lissage tend à élargir légèrement les pics et donc à majorer les aires intégrées. Ce traitement numérique est standard pour ce type de mesures et n'affecte pas la fidélité des données.

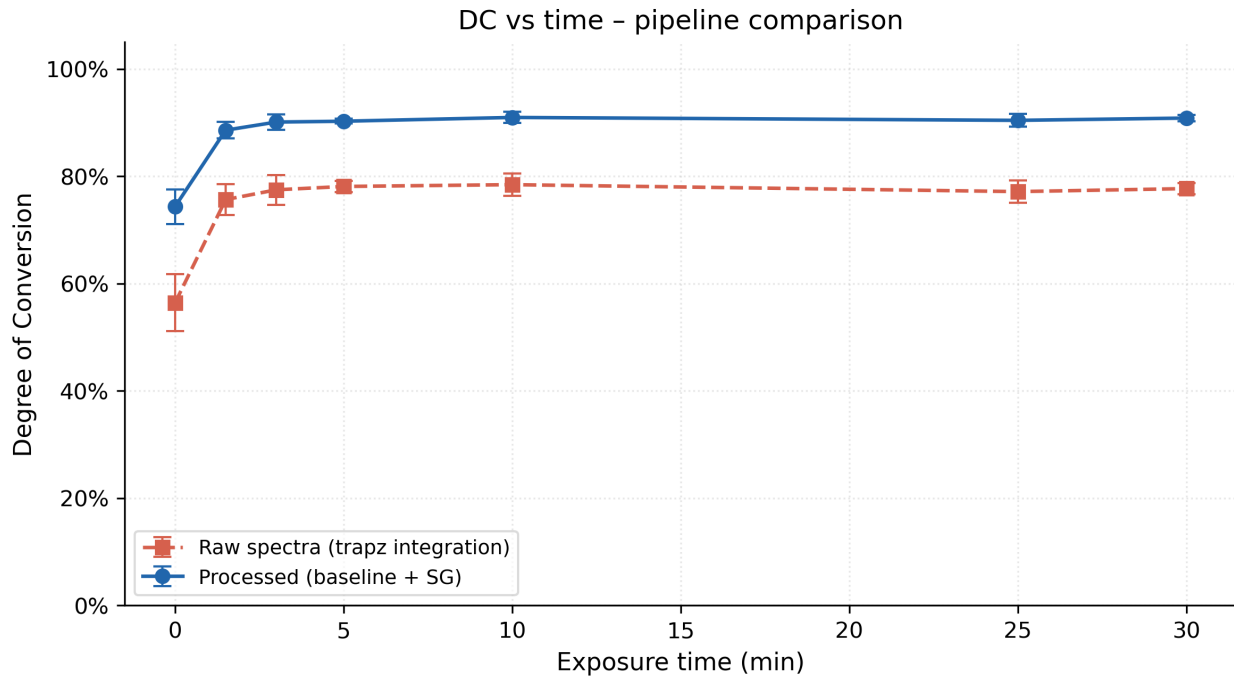


Figure 4.2: Spectres Raman comparatifs pour différents temps de post-exposition.

Une limite importante de cette analyse concerne la profondeur de pénétration du signal Raman. Celle-ci est difficile à déterminer avec précision mais ne dépasse pas la dizaine de micromètres. Idéalement, les mesures auraient dû être réalisées à la fois sur la face exposée à la source lumineuse lors du post-curing (comme effectué ici) et sur la face opposée, ainsi que sur des échantillons d'épaisseurs variables, afin de caractériser un gradient de conversion en fonction du temps d'exposition.

Un second point limitant est l'impossibilité de contrôler précisément la densité d'énergie reçue par les échantillons dans la station de post-curing disponible. L'irradiance de cette station n'est pas renseignée dans sa fiche technique, et pour cause : les sources lumineuses sont en mouvement continu par rapport à la pièce traitée (voir section 3.1.3), ce qui rend cette grandeur intrinsèquement variable. Cela a rendu difficile la réalisation d'échantillons à des temps de post-exposition très courts, et constitue une raison supplémentaire à l'impossibilité d'effectuer des mesures sur plusieurs faces d'un même échantillon.

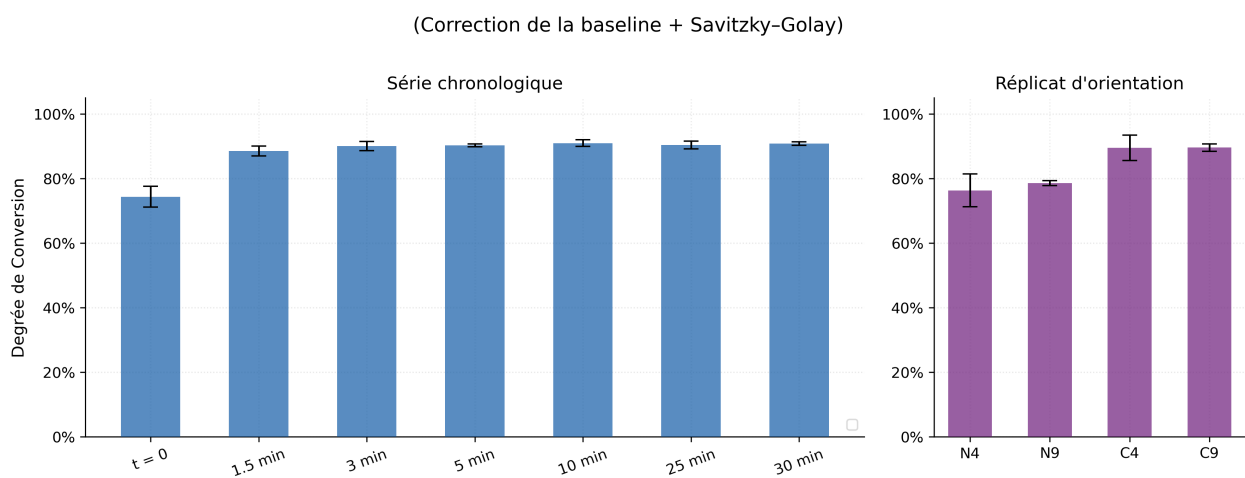


Figure 4.3: Degré de conversion en fonction du temps de post-exposition et influence de l'orientation d'impression.

L'analyse des DC selon l'orientation d'impression révèle une différence de comportement entre 45° et 90°. La dispersion entre répliquats est nettement plus marquée à 45° qu'à 90°. Cette dispersion peut s'expliquer par la géométrie en escalier du profil de surface à 45° : les mesures Raman ont été prises sur des points hauts et bas de ce profil, et les points bas correspondent à des zones situées au creux des marches, moins directement exposées à la source UV lors du post-curing ("zones d'ombre"). Cette différence d'exposition se traduit par un degré de conversion local légèrement différent de celui mesuré sur les sommets. Pour les répliquats à 90°, le profil inter-couches issu de l'impression ne présente pas ce type de relief marqué et n'influence pas significativement le DC mesuré.

4.2 Propriétés mécaniques

4.2.1 Essais en traction

Selon que l'on se réfère à la norme ISO 527-2 ou à la norme ASTM D638 (utilisée pour les valeurs de la fiche technique) des écarts non négligeables peuvent apparaître. Ces deux normes diffèrent en effet par la géométrie des éprouvettes, la méthode de mesure de la déformation,

ainsi que par le traitement des données. La Figure 4.4 regroupe les essais réalisés pour chacune des trois orientations d'impression. Une première observation est que les éprouvettes les plus anciennes présentent une « résistance » plus élevée, comportement attendu pour un polymère fragile. Plusieurs mécanismes peuvent y contribuer. D'une part, un mécanisme de densification : dans les zones amorphes, les chaînes polymères enchevêtrées tendent à atteindre un empilement plus compact, augmentant ainsi leur densité locale. D'autre part, le vieillissement physique : en dessous de la température de transition vitreuse, un polymère n'est pas à l'équilibre thermodynamique et subit une relaxation structurelle progressive, qui se traduit par une diminution du volume spécifique et une augmentation de la densité. Cette densification se manifeste à l'échelle macroscopique par une augmentation du module de Young (rigidification) et une diminution de la ductilité (fragilisation), ce qui correspond précisément à ce qui est observé sur nos essais.

Un point critique concerne l'utilisation de l'extensomètre à pinces. Les pinces induisent des contraintes locales susceptibles de générer un endommagement à leur point de contact ; compte tenu du caractère fragile de notre matériau, il est probable que des micro-fissures se soient initiées à cet endroit lors de chaque essai, conduisant à une rupture prématurée. Un second effet parasite est lié à la légère flexion de l'extensomètre : positionné manuellement à chaque essai, son alignement n'était pas parfaitement symétrique, ce qui a introduit une composante de flexion s'ajoutant à la traction et a empêché un état de contrainte purement uniaxial. Plus généralement, la compliance élastique du bâti affecte la pente mesurée et donc l'estimation du module E ; sur une éprouvette courte comme l'A12, ce biais est proportionnellement bien plus important que sur une géométrie Type IV (ASTMD638). L'ensemble de ces effets, liés à notre configuration d'essai et amplifiés par la nature du matériau, tendent à *sous-estimer* le module E .

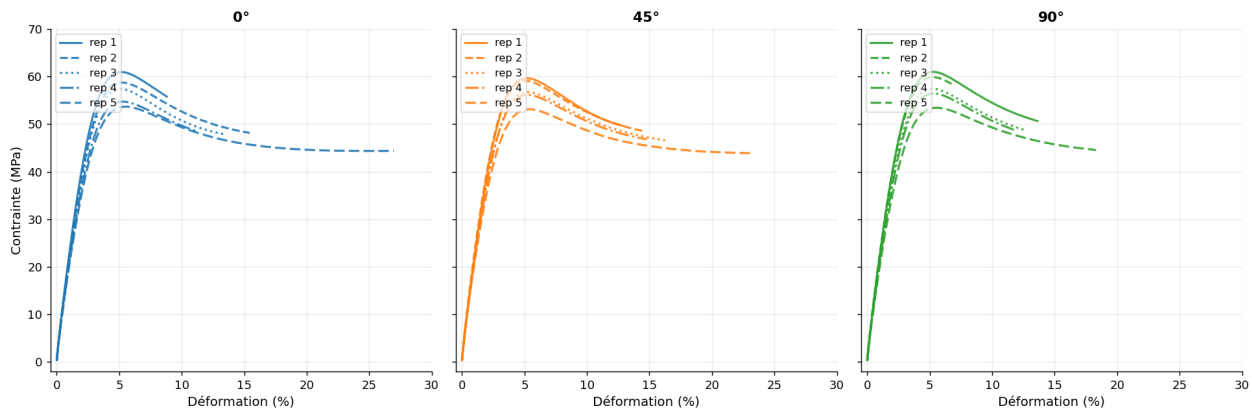


Figure 4.4: Courbes contrainte-déformation. Nombre de répétitions $n = 5$.

Le module de traction a été extrait à partir de la mesure extensométrique directe, conformément à la norme ISO 527-2. La vitesse de traverse retenue est identique à celle utilisée pour les valeurs de la fiche technique ; cependant, la géométrie des éprouvettes étant différente, la vitesse de déformation *locale* ne l'est pas strictement. Or ce point est critique pour un polymère : un taux de déformation supérieur au temps caractéristique de relaxation (rapport entre comportement élastique et visqueux) induit une réponse quasi-élastique et conduit à un module mesuré plus élevé. Ce constat est contraire à nos observations et pour cause, l'hétérogénéité de notre réseau polymère. Malgré ce biais qui devrait, à lui seul, *surestimer* le module, le module mesuré est en réalité inférieur à la valeur de référence. Cela indique que l'effet visco-élastique est masqué et largement compensé par d'autres mécanismes qui le

surcompensent, et qui agissent en sens inverse.

La contribution majeure provient très probablement de l'hétérogénéité du réseau et de la densité de réticulation propres à notre procédé d'impression. Notre résine contient en effet majoritairement des photoinitiateurs de type I, dont le pic d'absorptivité se situe autour de 370-390 nm (voir sections antérieures) et dont l'absorptivité à 405 nm est nettement plus faible. À cette longueur d'onde, lors de l'illumination d'une couche, le degré de conversion local est plus faible bien que la pénétration lumineuse soit plus profonde. Il en résulte un réseau polymérique présentant des densités de réticulation locales plus faibles et des longueurs de chaîne entre nœuds plus grandes. Une distribution large entre nœuds signifie que certaines zones sont plus réticulées que d'autres, dans des proportions plus marquées que dans un système DLP fonctionnant à 385 nm. La réponse macroscopique de ce phénomène est clairement observée ici : le module mesuré est tiré vers le bas par les zones sous-réticulées. S'agissant du conditionnement, les éprouvettes ont été conservées en conditions ambiantes de laboratoire, comme indiqué dans la fiche technique. Aucune information n'est en revanche fournie quant au nombre d'échantillons produits ni quant à la plage temporelle de leur production. Le tableau 4.4 récapitule les propriétés en traction obtenues pour les trois orientations d'impression. Les valeurs présentées correspondent à la moyenne et à l'écart-type sur l'ensemble des éprouvettes.

Table 4.4: Propriétés en traction selon l'orientation (moyenne $\pm$ écart-type). Abréviations : E = module de Young, σ_y = contrainte à l'écoulement, ε_y = déformation à l'écoulement, σ_r = contrainte à la rupture, ε_r = déformation à la rupture.

Propriété	0°	45°	90°
E [MPa]	2372 $\pm$ 94	2430 $\pm$ 97	2354 $\pm$ 120
σ_y [MPa]	29,3 $\pm$ 2,3	28,5 $\pm$ 2,1	29,9 $\pm$ 3,4
ε_y [-]	0,014369 $\pm$ 0,000680	0,013724 $\pm$ 0,000877	0,014733 $\pm$ 0,001588
σ_r [MPa]	48,9 $\pm$ 4,2	46,8 $\pm$ 2,2	50,1 $\pm$ 5
ε_r [-]	0,152338 $\pm$ 0,070574	0,171452 $\pm$ 0,040619	0,126678 $\pm$ 0,040616

En ce qui concerne les contraintes à l'écoulement, elles correspondent à près de la moitié de celle attendue. Ce constat est majeur quant à la conversion chimique s'étant produite pour notre procédé par rapport à celui avancé par *Henkel*. En effet, il sera vu dans la section relative au degré de conversion que le DC de surface atteint des valeurs plus qu'acceptables ; cependant, l'observation faite ici est tout autre. Une contrainte à l'écoulement deux fois moindre n'est que le témoin d'un degré de conversion, sur l'entièreté de la section transverse de notre éprouvette, inférieur à celui obtenu par le workflow de la *TDS*. Une conclusion tirée de cette observation est que l'effet du post-curing n'atteint pas les zones internes des pièces imprimées.

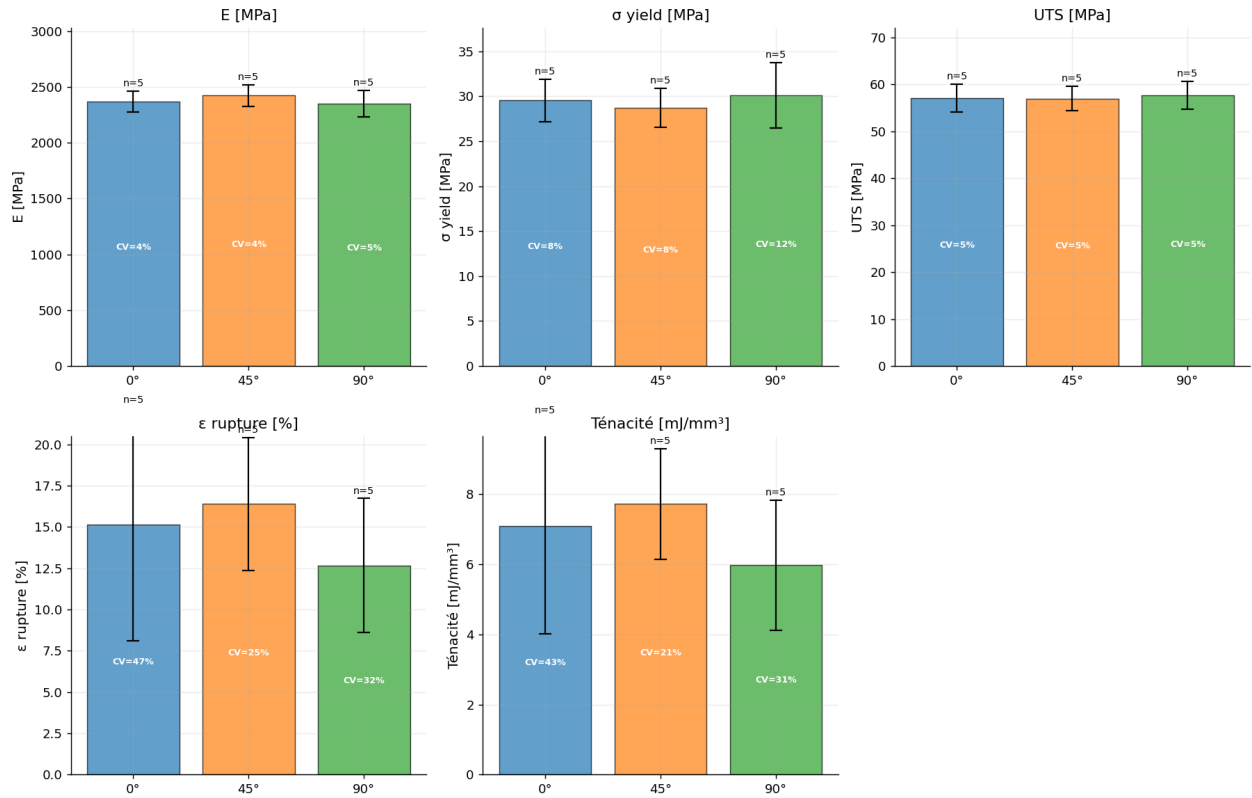


Figure 4.5: Synthèse des propriétés en traction par orientation. La déformation à la rupture présente une variance nettement plus élevée que les autres grandeurs ; le même constat s’applique mécaniquement à la ténacité apparente.

4.2.2 Essais en flexion

Les essais en flexion 3 points constituent le second axe de caractérisation mécanique du matériau et sont conduits en complément des essais en traction présentés à la section précédente. La sollicitation imposée en flexion combine un état de tension sur la fibre inférieure de l’éprouvette et de compression sur la fibre supérieure. Cette mesure croisée présente un intérêt certain : elle permet de s’affranchir des contraintes liées au serrage par mors et à l’extensomètre de contact, présents durant les essais en traction (Section 4.2.1). Et plus généralement, elle s’affranchit des biais majeurs des essais en tension. La caractérisation mécanique du module de flexion est donc plus représentative que celle du module de Young.

La méthodologie expérimentale s’inspire de la norme ISO 178:2019 sans la suivre strictement. Si la géométrie d’éprouvette retenue ($80 \times 20 \times 4$ mm), la distance entre appuis ($L = 64$ mm, soit 16 fois l’épaisseur) et la configuration générale du montage respectent les préconisations normatives, la vitesse de chargement appliquée (1,3 mm/min) diffère de celle préconisée par l’ISO 178:2019 pour les polymères rigides (2 mm/min). Ce choix résulte d’un arbitrage assumé : à chaque divergence rencontrée entre les conditions ISO et les conditions documentées dans la fiche technique Loctite, c’est cette dernière qui a été privilégiée afin de placer nos essais sur la même base comparative que les valeurs annoncées par le fabricant. La discussion plus générale de cet arbitrage normatif est conduite au préambule du Chapitre 4.

Du module de flexion au module de Young : une équivalence à nuancer

Sous les hypothèses d’Euler-Bernoulli, le module E_{flex} extrait des essais de flexion 3 points

est théoriquement identique au module de Young E mesuré en traction uniaxiale. Les valeurs fournies par Henkel pour la MED3394 indiquent cependant un écart entre les deux : 2400–2750 MPa en traction (ASTM D638) contre 2300 MPa en flexion (ASTM D790). Cet écart provient du fait que le comportement de la résine s'écarte légèrement de l'idéal élastique linéaire dès les faibles déformations. En conséquence, le module de flexion mesuré dans ce travail est exploité tel quel, sans être assimilé au module de Young en traction. La comparaison entre les deux grandeurs, présentée ci-après, conserve donc une valeur indicative de *validation croisée* plutôt que de mesure équivalente.

Formulation analytique des grandeurs mesurées

L'exploitation des essais de flexion repose sur les relations classiques d'Euler–Bernoulli appliquées à une poutre droite de section rectangulaire sollicitée en flexion 3 points symétrique. Sous les hypothèses de petites déformations, de matériau homogène, isotrope et élastique linéaire, et en négligeant l'effet de cisaillement transverse devant la flexion (hypothèse légitime ici puisque le rapport $L/h = 16$ place l'éprouvette dans le régime des poutres élancées), trois grandeurs sont extraites des essais.

Le **moment quadratique** de la section rectangulaire par rapport à l'axe neutre s'exprime

$$I = \frac{b h^3}{12}, \quad (4.2)$$

où b désigne la largeur de l'éprouvette et h son épaisseur, toutes deux mesurées individuellement pour chaque éprouvette avant essai. La **contrainte de flexion** au point de chargement central, sur la fibre extrême la plus sollicitée, est donnée par

$$\sigma_{\text{flex}}(F) = \frac{3 F L}{2 b h^2} \quad [\text{MPa}], \quad (4.3)$$

où F est la force appliquée par le poinçon et L la distance entre appuis. La **déformation de flexion** maximale, mesurée sur la même fibre extrême, est obtenue à partir de la déflection centrale δ selon

$$\varepsilon_{\text{flex}}(\delta) = \frac{6 h \delta}{L^2} \quad [-]. \quad (4.4)$$

Le **module de flexion** E_{flex} est ensuite déterminé comme la pente de la courbe contrainte-déformation dans le domaine linéaire initial, par régression sur la plage de déformation conforme aux préconisations normatives ($0,05 < \varepsilon_{\text{flex}} < 0,25$ %). Sous les hypothèses d'Euler–Bernoulli, ce module est théoriquement *identique* au module de Young mesuré en traction uniaxiale : cette équivalence offre la base de la comparaison directe développée plus loin dans cette section.

Allure des courbes contrainte–déformation

La Figure 4.6 présente les courbes $\sigma_{\text{flex}}-\varepsilon_{\text{flex}}$ obtenues pour les trois orientations d'impression (0° , 45° et 90°) sur le batch M, comportant cinq éprouvettes par orientation (à l'exception de l'orientation 90° pour laquelle une éprouvette n'a pu être exploitée, ramenant l'effectif à quatre). Le comportement observé est qualitativement identique pour toutes les éprouvettes : une réponse quasi-linéaire jusqu'à environ 2% de déformation, suivie d'une incurvation progressive caractéristique de l'entrée dans le régime non linéaire, et un plateau de contrainte aux alentours de 85–95 MPa lorsque la déformation atteint 5%. Les essais ont été interrompus à cette valeur de déformation, sans recherche systématique de rupture.

Un trait particulièrement remarquable est la **très faible dispersion inter-éprouvettes** : les courbes de chaque orientation se superposent quasi-parfaitement sur l'ensemble du domaine de déformation. Cette répétabilité contraste nettement avec celle observée en traction et constitue un premier élément de l'analyse comparative développée ci-après.

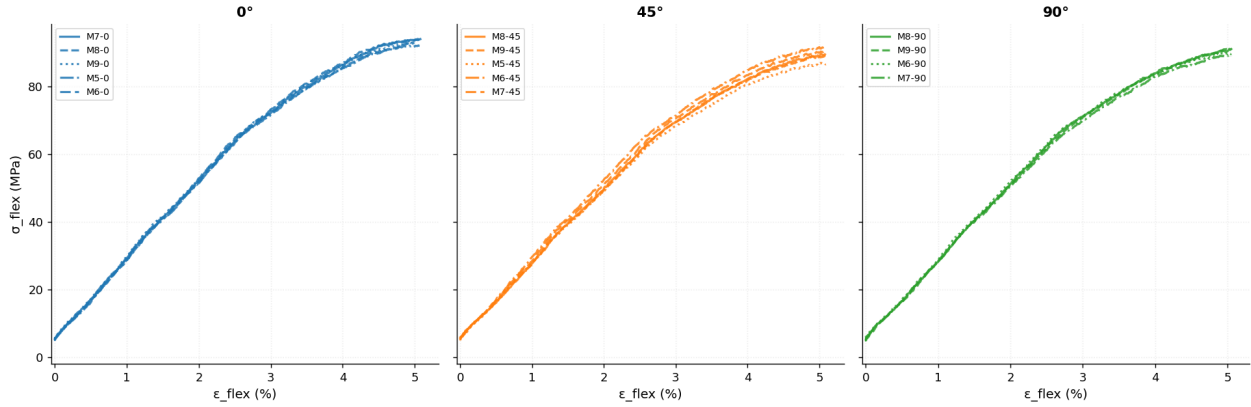


Figure 4.6: Courbes contrainte de flexion-déformation $\sigma_{\text{flex}}-\varepsilon_{\text{flex}}$ obtenues pour les trois orientations d'impression (0° , 45° , 90°) du batch M.

Propriétés extraites par orientation

Le Tableau 4.5 reprend les propriétés moyennes en flexion extraites pour chacune des trois orientations d'impression : le module de flexion E_{flex} , la contrainte de flexion maximale $\sigma_{\text{flex,max}}$ atteinte au cours de l'essai (à 5% de déformation), et la ténacité U , calculée comme l'énergie de déformation par unité de volume jusqu'à ce même seuil.

Table 4.5: Propriétés en flexion selon l'orientation d'impression (moyenne $\pm$ écart-type), batch M.

Propriété	0°	45°	90°
E_{flex} [MPa]	$2396,980 \pm 35,453$	$2298,880 \pm 96,521$	$2291,725 \pm 18,803$
$\sigma_{\text{flex,max}}$ [MPa]	$93,426 \pm 0,793$	$89,762 \pm 1,799$	$90,472 \pm 0,860$
n éprouvettes	5	5	5
CV sur E_{flex} [%]	1,5	4,2	0,8

La Figure 4.7 illustre graphiquement les valeurs moyennes du module et de la ténacité avec leurs écarts-types respectifs. Les coefficients de variation, indiqués sur chaque barre, restent inférieurs à 4% pour le module, traduisant une excellente maîtrise de la reproductibilité expérimentale. Les trois modules de flexion mesurés sont très proches les uns des autres (écart maximal inférieur à 5%), ce qui suggère une **quasi-isotropie** du procédé d'impression vis-à-vis de la sollicitation en flexion.

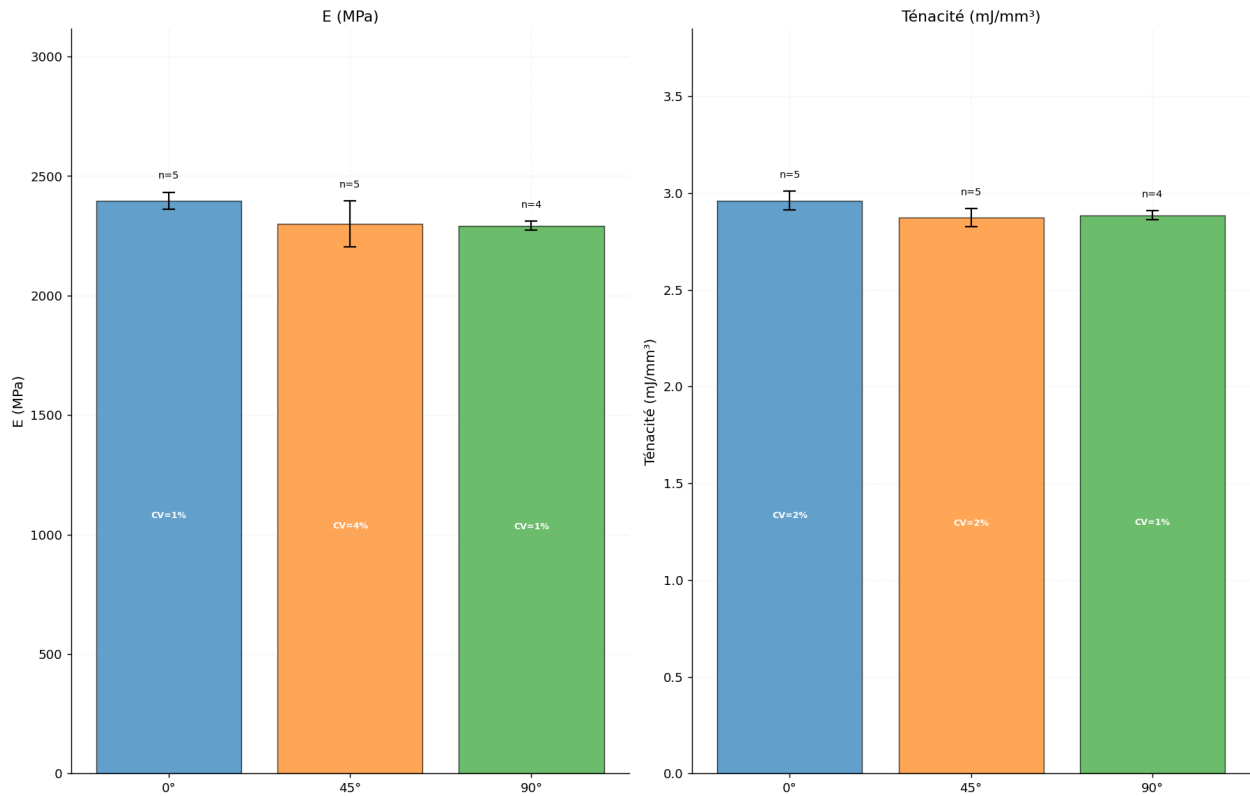


Figure 4.7: Module de flexion E_{flex} (gauche) et ténacité U (droite) selon l'orientation d'impression. Batch M, moyennes $\pm$ écart-type. Les coefficients de variation (CV) sont indiqués sur chaque barre.

Par ailleurs, les valeurs de module obtenues correspondent remarquablement bien à la valeur de référence annoncée par Henkel pour la MED3394 post-traitée ($E_{flex} = 2300$ MPa). Ce qui constitue un argument fort en faveur de la maîtrise du procédé tel que mis en œuvre dans ce travail.

Répétabilité

Les coefficients de variation sur le module sont systématiquement plus faibles en flexion qu'en traction (1–4% contre 4–5%). Cette amélioration s'explique principalement par la nature des dispositifs expérimentaux. Les essais en flexion s'affranchissent du serrage par mors, identifié à la Section 4.2.1 comme une source d'initiation de micro-fissures sur un thermodur fragile, et de l'utilisation de l'extensomètre de contact, susceptible d'introduire localement des contraintes parasites. À leur place, le montage de flexion repose sur des appuis libres et une mesure extensométrique de contact moins invasive de la déflexion centrale, deux caractéristiques particulièrement favorables à la reproductibilité sur un polymère cassant.

Sensibilité à l'orientation d'impression

Les essais en traction présentent une variation marquée pour ce qui est des contraintes et déformations à la rupture selon l'orientation d'impression, tandis que la flexion conduit à des propriétés quasi-isotropes. Cette différence de comportement s'interprète au regard de la **topologie de sollicitation des interfaces inter-couches** caractéristique de la fabrication additive. Dans une éprouvette imprimée couche par couche, les interfaces entre couches successives constituent des plans de moindre cohésion. Lorsque ces interfaces sont orientées perpendiculairement à l'axe de traction, elles se trouvent directement sollicitées en *mode I*

d'ouverture : la rupture peut alors s'amorcer et se propager par décohésion inter-couche, ce qui se traduit par une chute de la contrainte à rupture et une dispersion accrue. En flexion en revanche, la sollicitation est mixte (compression sur une fibre, traction sur l'autre, gradient de contrainte dans l'épaisseur) et le mode d'endommagement préférentiel des interfaces est partiellement masqué par cette complexité du chargement. Cette différence de sensibilité directionnelle explique pourquoi la flexion révèle une apparente *isotropie* du matériau là où la traction met en évidence une anisotropie résiduelle propre au procédé d'impression.

Cette dualité fait de l'essai en flexion un outil de caractérisation **intrinsèquement plus robuste** pour estimer le module élastique d'un matériau imprimé par fabrication additive, et plaide en faveur de son usage prioritaire pour qualifier la rigidité du couple résine/imprimante dans un contexte de validation procédé. Inversement, la traction reste indispensable pour révéler les faiblesses directionnelles induites par les interfaces inter-couches, qui constituent une information critique pour évaluer la sécurité fonctionnelle d'un dispositif soumis à des chargements en service.

4.2.3 Effet de la stérilisation par autoclave

La Figure 4.8 présente la comparaison des propriétés moyennes obtenues sur le batch M (référence) et le batch *Ster* (éprouvettes soumises au cycle autoclave 134°C *Prions* décrit à la Section 3.2.5). L'analyse porte sur deux orientations (0° et 45°), l'orientation 90° n'ayant pas été testée pour le batch *Ster* en flexion car les éprouvettes stérilisées 90° ont été rompues avant utilisation ; elles se sont brisées durant la pré-charge pour les deux essais.

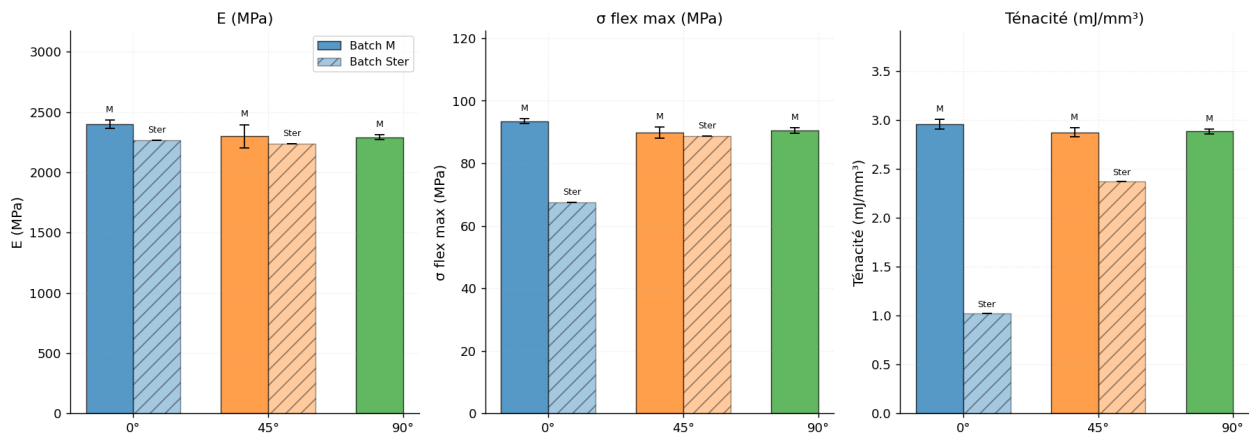


Figure 4.8: Comparaison des propriétés en flexion entre le batch M (référence, non stérilisé) et le batch *Ster* (après stérilisation autoclave 134°C *Prions*) : module E_{flex} (gauche), contrainte de flexion maximale $\sigma_{\text{flex,max}}$ (centre) et ténacité U (droite).

L'effet de la stérilisation reste modéré sur le module de flexion, qui ne diminue que d'environ 5%, valeur compatible avec une dispersion expérimentale ordinaire. La contrainte maximale et la ténacité présentent en revanche une diminution plus marquée à 0° , tandis que l'orientation 45° reste relativement stable. Cette sensibilité de la flexion à la stérilisation demeure néanmoins beaucoup moins prononcée que celle observée en traction (Cf. Figure 4.9), où le procédé d'autoclave produit un effet nettement plus visible. Cette différence est cohérente avec l'analyse développée au paragraphe précédent : la stérilisation, en favorisant un vieillissement physique du réseau polymère, accentue prioritairement les faiblesses inter-couches que la

traction sollicite directement et que la flexion masque partiellement par sa complexité de chargement.

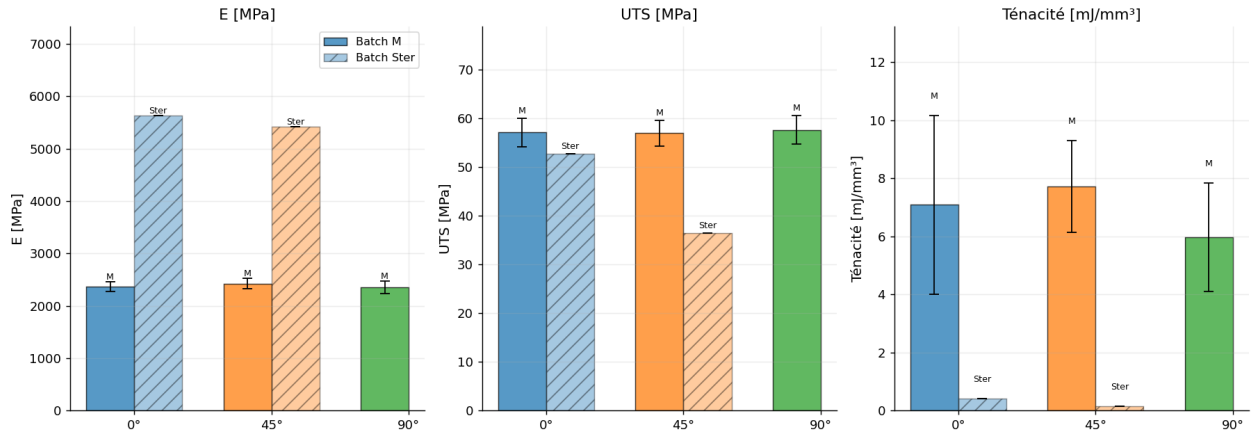


Figure 4.9: Comparaison des propriétés en traction entre le batch M (référence, non stérilisé) et le batch Ster (après stérilisation autoclave 134°C Prions) : module de Young (gauche), contrainte de traction maximale σ_{max} (centre) et ténacité U (droite).

Synthèse : L'ensemble des essais en flexion conduit à un constat globalement favorable : la répétabilité inter-éprouvettes est excellente, l'adéquation aux valeurs de référence Henkel est très bonne sur le module, la quasi-isotropie observée selon les trois orientations conforte la maîtrise du procédé, et la validation croisée du module avec les essais en traction confirme la cohérence de notre caractérisation mécanique. La comparaison directe flexion/traction fait par ailleurs émerger une compréhension plus fine du rôle des interfaces inter-couches, qui constitue un apport méthodologique distinctif du présent travail.

4.3 Géométrie et précision dimensionnelle

Calibration pure : géométries simples

Cette première série caractérise le comportement dimensionnel global du procédé sur des géométries élémentaires : cubes et parallélépipèdes de rapport d'aspect croissant. Les pièces ont été orientées plus grande face normale à l'axe Z, conformément à la stratégie d'impression retenue, et mesurées au pied à coulisse numérique. En l'absence de répétitions intra-pièce et compte tenu de l'incertitude de ce moyen de mesure, les valeurs sont à lire comme des ordres de grandeur.

Pour les pièces à fort rapport d'aspect (parallélépipèdes 20×20×10 et 30×20×5), plusieurs points ont été relevés le long de la dimension considérée afin d'apprécier qualitativement la non-planéité éventuelle (*warping*).

Pièce	Dimension	Nominal [mm]	Mesuré [mm]	Écart [mm]
Cube 5×5×5	x	5	4,97	−0,03
	y	5	4,93	−0,07
	h	5	5,09	+0,09
Cube 10×10×10	x	10	10,05	+0,05
	y	10	10,10	+0,10
	h	10	10,12	+0,12
Pp 20×20×10	x ($\perp Z$)	20	20,11 – 20,19 – 20,12	+0,11 à +0,19
	y ($\perp Z$)	20	20,17 – 20,34 – 20,28	+0,17 à +0,34
	h ($\parallel Z$)	10	10,12 – 10,25	+0,12 à +0,25
Pp 30×20×5	x ($\perp Z$)	30	30,11	+0,11
	y ($\perp Z$)	20	20,18	+0,18
	h ($\parallel Z$)	5	4,40 – 5,28	−0,60 à +0,28

Table 4.6: Écarts dimensionnels mesurés sur les géométries simples. La dimension h correspond à l’axe d’impression Z pour les parallélépipèdes, leur plus grande face étant orientée normalement à Z . Les valeurs multiples reflètent un échantillonnage en plusieurs positions pour caractériser la non-planéité. Les différentes sphères n’ont pas été retenues pour l’étude faute d’outil de mesure approprié.

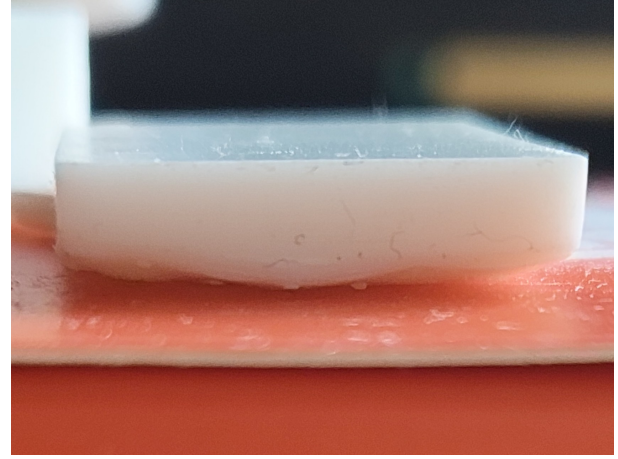
Sur les pièces de nominal ≥ 10 mm, les écarts en XY sont systématiquement positifs (+0,05 à +0,34 mm). Ce sur-dimensionnement s’explique par le *light bleed* et le *cure-through* latéral, deux mécanismes propres à l’impression LCD. Le *light bleed* désigne la diffusion latérale de la lumière au-delà des contours de la zone exposée d’un pixel de l’écran LCD : il polymérise involontairement les zones voisines, d’où une surépaisseur et une perte de résolution géométrique. Le *cure-through* latéral est la polymérisation parasite de la résine liquide le long des parois verticales lors des expositions successives, provoquée par la lumière qui traverse les couches déjà solidifiées ou s’y réfléchit ; il épaissit les parois et tend à obstruer les cavités fines, ici les trous de guidage. Les deux sont liés : le *light bleed* est la cause optique immédiate, le *cure-through* latéral sa manifestation géométrique cumulée sur la hauteur de la pièce. L’absence de corrélation nette avec la dimension nominale indique un décalage des contours plutôt qu’une déformation proportionnelle.

Le cube 5×5×5 fait exception : ses écarts oscillent autour de zéro (−0,07 à +0,09 mm), à une amplitude comparable à l’incertitude du protocole (force d’appui sur une pièce en résine, état de surface des flancs imprimés). À cette échelle, l’offset procédé reste sous le bruit de mesure et les valeurs ne permettent pas de dégager de tendance.

Le parallélépipède (*pp*) 30×20×5 relève d’un régime qualitativement différent : sa dimension Z varie de 4,40 à 5,28 mm selon le point de mesure, soit 0,88 mm d’amplitude pour 5 mm nominal. Une variation du même type mais plus faible apparaît sur le 20×20×10 (0,13 mm en Z). Ces dispersions traduisent la non-planéité des faces étendues, attribuable aux contraintes résiduelles de cure et aux forces de *peel* au décollement de la membrane FEP (figure 4.10) ; elles s’accroissent avec le rapport d’aspect (6:4:1 pour le 30×20×5 contre 2:2:1 pour le 20×20×10). L’effet relève autant de la *conception* (rapport d’aspect, stratégie de supports) que du procédé lui-même et n’est pas corrigé par compensation dimensionnelle.



Dimension $x = 30$ mm



Dimension $y = 20$ mm

Figure 4.10: Le gauchissement (*warping*). Décollement prononcé des bords dans les quatre coins du *pp*.

En résumé, ces géométries simples fixent un ordre de grandeur du sur-dimensionnement procédé entre $+0,1$ et $+0,2$ mm, isotrope en XY/Z à la résolution considérée et compensable au niveau du CAO ou du *slicer*. Le *warping* des pièces à fort rapport d'aspect, lui, n'est pas adressable par compensation et impose une vigilance dès la conception, point critique pour un guide chirurgical reposant sur des appuis fins et étendus.

Calibration fonctionnelle : tubes d'ajustement

Cette deuxième série porte sur des tubes cylindriques d'épaisseur de paroi nominale fixe (1 mm) et de diamètre intérieur variable (de 1,7 à 2,3 mm par pas de 0,1 mm), imprimés axe du cylindre confondu avec Z . Les diamètres intérieur (ID) et extérieur (OD) ont été relevés au pied à coulisse en haut et en bas de chaque tube. Cet artefact reproduit les canaux de guidage d'un guide chirurgical, où l'ajustement avec une tige (fourreau ou foret) constitue l'exigence fonctionnelle principale.

ID nominal [mm]	ID mesuré [mm]	Δ ID [mm]	OD mesuré [mm]	Δ OD [mm]	t_{paroi} [mm]
1,7	1,60	-0,10	3,58	-0,12	0,99
1,8	1,77	-0,04	3,69	-0,12	0,96
1,9	1,88	-0,02	3,84	-0,07	0,98
2,0	1,96	-0,05	3,89	-0,11	0,97
2,1	2,02	-0,08	4,03	-0,08	1,00
2,2	2,13	-0,07	4,10	-0,10	0,99
2,3	2,27	-0,04	4,20	-0,11	0,97

Table 4.7: Diamètres intérieurs (ID) et extérieurs (OD) mesurés sur les tubes d'ajustement (moyennes des relevés haut/bas). L'épaisseur nominale de paroi étant de 1 mm, l'OD nominal vaut ID nominal +2. L'épaisseur effective $t_{\text{paroi}} = (\text{OD} - \text{ID})/2$ permet de découpler la paroi du biais absolu sur les diamètres.

Le diamètre intérieur est systématiquement plus petit que le nominal, d'environ $-0,02$ à

−0,10 mm. La tendance est attendue : le *light bleed* sur le pourtour interne du tube et le *cure-through* latéral des premières couches font avancer la matière polymérisée dans le trou.

Le diamètre extérieur est lui aussi plus petit que le nominal (−0,07 à −0,12 mm), ce qui contraste avec le sur-dimensionnement observé sur les géométries simples (section 4.3). Cette inversion est probablement liée à un retrait de cure plus marqué sur les géométries cylindriques minces, sous réserve de la fiabilité des mesures au pied à coulisse. L'épaisseur effective de paroi reste en revanche proche du nominal de 1 mm sur l'ensemble des tubes (0,96 à 1,00 mm) : comme différence de deux mesures affectées du même biais, elle est moins sensible aux artefacts et constitue l'indicateur le plus fiable. La paroi imprimée est donc conforme au nominal à mieux que 0,05 mm, indépendamment du biais absolu observé sur ID ou OD pris isolément.

On note une faible asymétrie haut/bas (le bas plus petit que le haut d'environ 0,02 à 0,03 mm, en ID comme en OD), cohérente avec un *cure-through* plus marqué côté plateau, mais au seuil du significatif compte tenu de la résolution de mesure. Les relevés à trois hauteurs ($z = 11, 13$ et 18 mm) disponibles pour le nominal 2,0 mm ne montrent pas de tendance monotone avec la hauteur (variations $< 0,10$ mm) : dans la plage testée, la hauteur du tube n'est pas un facteur dimensionnel critique.

En synthèse, le diamètre intérieur d'un canal cylindrique imprimé est sous-dimensionné d'environ 0,05 mm en moyenne par rapport au nominal CAO. Pour obtenir un ajustement coulissant entre une tige étalonnée et un canal imprimé, il faudrait donc sur-dimensionner le diamètre nominal en CAO de l'ordre de +0,05 à +0,10 mm, à confirmer par un test d'ajustement direct avec une tige de référence. Ce résultat alimente directement la conception des trous de guidage du guide chirurgical.

Effet de l'orientation sur les trous cylindriques

Cette série étend l'analyse précédente en faisant varier l'orientation de l'axe du cylindre par rapport à Z : $\theta \in \{0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ\}$, pour six diamètres intérieurs nominaux (2,35 à 5,00 mm) à épaisseur de paroi fixe (1 mm). L'artefact reproduit le cas réaliste d'un canal de guidage dont l'axe de perçage ne coïncide pas avec l'axe d'impression. ID et OD ont été mesurés en haut et en bas de chaque cylindre ; les valeurs reportées correspondent à la mesure en haut, moins affectée par l'accumulation de *cure-through* dans les premières couches.

ID nominal [mm]	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 15^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 45^\circ$
2,35	−0,07	−0,08	−0,11	−0,12
3,20	−0,02	−0,05	−0,09	−0,13
3,50	−0,06	−0,05	−0,10	−0,15
4,00	−0,03	−0,07	−0,09	−0,15
4,50	−0,05	−0,06	−0,10	−0,16
5,00	−0,01	−0,02	−0,07	−0,13
Moyenne	−0,04	−0,06	−0,09	−0,14

Table 4.8: Écart sur le diamètre intérieur $\Delta ID = ID_{\text{mesuré}} - ID_{\text{nominal}}$ [mm] en fonction de l'angle d'inclinaison de l'axe du cylindre par rapport à Z .

OD nominal [mm]	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 15^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 45^\circ$
4,35	-0,10	-0,07	-0,10	-0,10
5,20	-0,12	-0,11	-0,12	-0,12
5,50	-0,12	-0,11	-0,13	-0,13
6,00	-0,13	-0,11	-0,13	-0,14
6,50	-0,13	-0,11	-0,14	-0,16
7,00	-0,15	-0,14	-0,15	-0,16
Moyenne	-0,13	-0,11	-0,13	-0,14

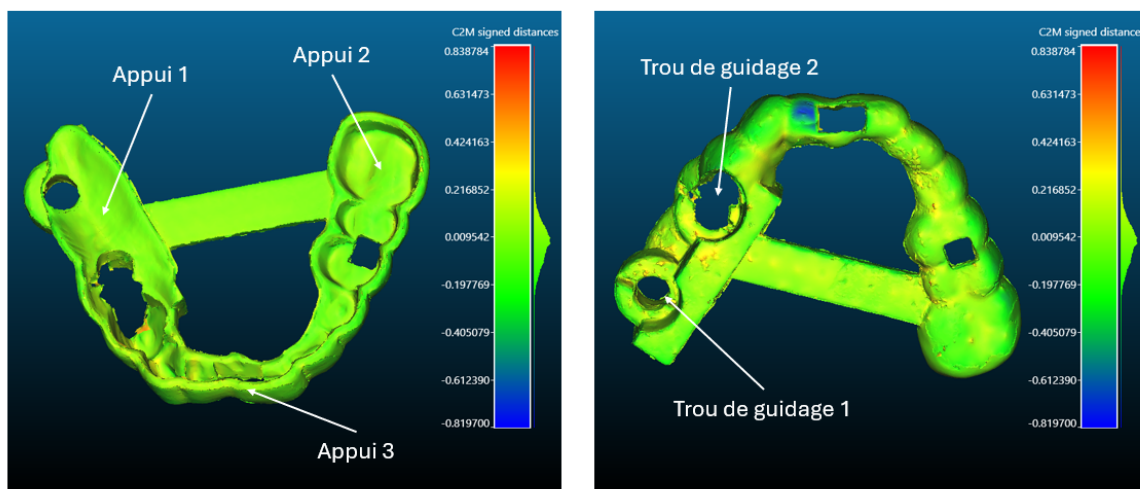
Table 4.9: Écart sur le diamètre extérieur ΔOD [mm] en fonction de l'angle d'inclinaison.

L'écart sur le diamètre intérieur croît de façon monotone avec l'angle : le sous-dimensionnement passe d'environ $-0,04$ mm en moyenne à 0° à $-0,14$ mm à 45° , indépendamment du diamètre nominal. Le mécanisme attendu est le fluage (*drooping*) de la matière polymérisée sur la face inférieure du cylindre incliné : quand l'angle augmente, une portion croissante de la paroi interne se retrouve en surplomb, et la résine sujette au *cure-through* latéral des couches successives s'affaisse vers l'intérieur du trou.

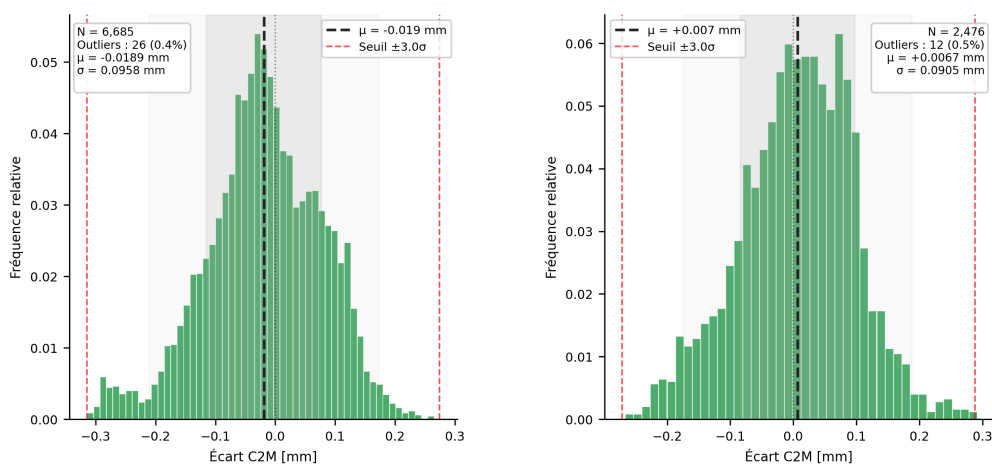
Le diamètre extérieur, à l'inverse, présente un sous-dimensionnement quasi constant de l'ordre de $-0,12$ mm en moyenne, indépendant de l'angle. Ce biais rejoint en ordre de grandeur celui des tubes verticaux de la section précédente ($-0,10$ à $-0,12$ mm) et apparaît comme une signature des parois cylindriques minces, indépendamment de leur orientation.

Validation applicative du procédé

Les mesures présentées dans cette section ont été obtenues à l'aide du logiciel *CloudCompare* pour l'analyse de déviation surfacique. L'analyse consiste à comparer le scan d'une pièce imprimée au fichier CAO nominal correspondant. L'alignement des deux jeux de données reproduit la pose réelle du guide : les surfaces d'appui du scan sont alignées sur celles du modèle nominal par minimisation de l'écart sur l'ensemble des appuis imposés. Une distribution des écarts entre le maillage nominal et le nuage de points issu du scan est ensuite calculée selon la méthode *Cloud-to-Mesh* (C2M). Cette distribution peut être segmentée pour isoler les zones d'intérêt, notamment les zones d'appui, afin d'en vérifier la fidélité, et les zones fonctionnelles telles que les trous de guidage. Cette procédure a été appliquée à trois exemplaires de chacun des deux modèles de guide, ce qui permet d'évaluer la répétabilité du procédé de fabrication et d'identifier d'éventuels biais systématiques.

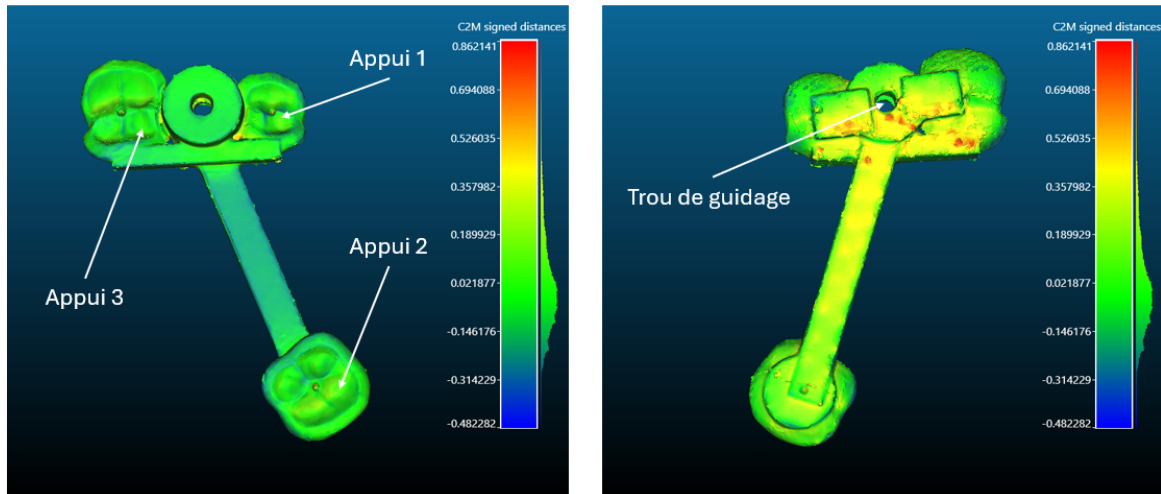


guide témoin rep 1 — Éléments d'intérêt

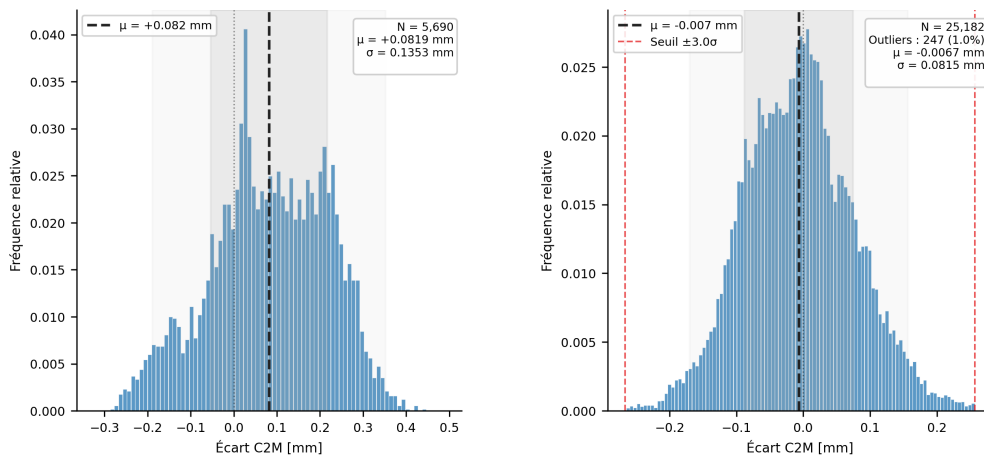


Histogramme C2M des ensembles du trou de guidage 1 (à gauche) et trou de guidage 2 (à droite).

Figure 4.11: Modèle du guide témoin. L'alignement est fait au meilleur ajustement des appuis 1, 2 et 3.



tripode rep 1 — Éléments d'intérêt



Histogramme C2M des ensembles du trou de guidage (à gauche) et des appuis (à droite).

Figure 4.12: Modèle du tripode (guide simple). Des défauts issus des supports sont visibles sur la vue de haut.

Le meilleur ajustement ayant été réalisé sur les surfaces d'appui pour les trois répétitions de chacun des deux modèles, les moyennes globales sur les appuis sont logiquement proches de zéro. Lorsque les surfaces d'appui sont prises individuellement ; c'est-à-dire indépendamment les unes des autres, dans leur position, leur forme et issues de scans distincts, la variance entre moyennes locales est plus marquée. Une tendance à un léger retrait de matière est observée pour le guide simple, mais cette observation ne peut être avancée avec certitude tant que la fiabilité du système de mesure n'a pas été caractérisée. Comme mentionné plus haut, le modèle du tripode présente quant à lui une dispersion généralement plus élevée.

Cette analyse constitue une caractérisation préliminaire du procédé. La répétabilité du système de mesure n'ayant pas pu être évaluée (faute de répétitions de scan intra-pièce), les valeurs de σ doivent être interprétées comme des estimations incluant une contribution

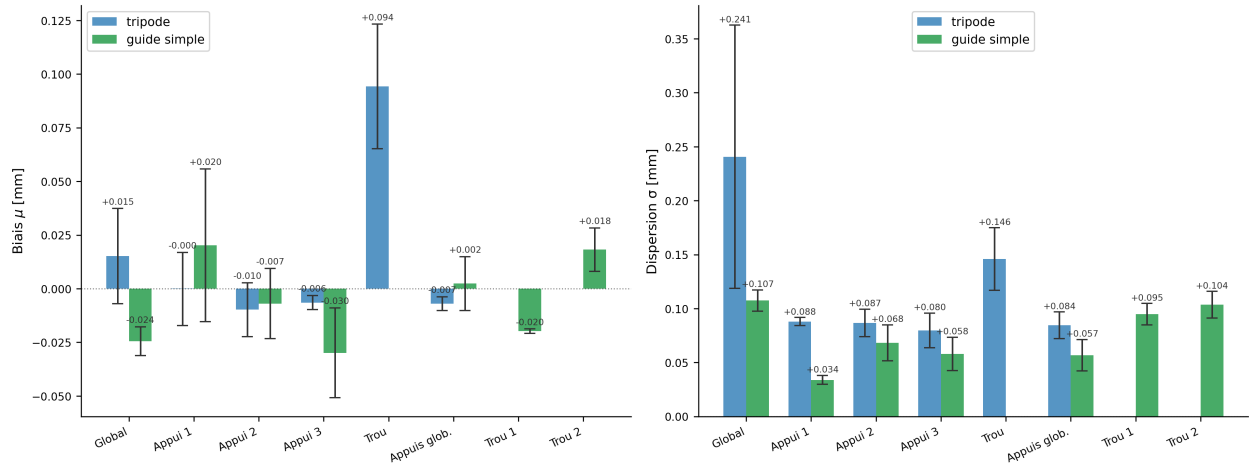


Figure 4.13: Les moyennes (à gauche) et les écarts-types (à droite).

inconnue de la chaîne de mesure. Les tendances relatives entre modèles et entre zones restent néanmoins exploitables. Le tripode présente une précision inférieure à celle du guide simple (cf. figure 4.13), ce qui est cohérent avec une conception peu adaptée à notre plan de fabrication : il comporte des formes concaves et un diamètre de trou relativement faible, conditions défavorables à l'évacuation de la résine lors de l'impression (*light bleed* et *cure-through lateral*). Il convient toutefois de rappeler que le tripode a été conçu pour éprouver le bon positionnement d'un axe de guidage dans un cas critique, et non à des fins fonctionnelles.

Position et orientation des trous de guidage

Les données suivantes ont été obtenues à l'aide du logiciel *Zeiss Inspect Optical 3D*. La méthodologie est identique à celle suivie précédemment : un meilleur ajustement par rapport aux surfaces d'appui reproduit la pose réelle du guide. Les axes des trous de guidage sont ensuite comparés à leur axe nominal respectif, ce qui permet d'extraire trois indicateurs : l'écart de position au point d'entrée, l'écart de position au point de sortie, et l'écart angulaire entre l'axe mesuré et l'axe nominal.

Guide	Écart entrée [mm]	Écart sortie [mm]	Écart angulaire [°]
Guide simple	0,147 ± 0,074 (50,3%)	0,140 ± 0,147 (105,2%)	1,300 ± 0,907 (69,8%)
Tripode	0,250 ± 0,120 (48%)	0,137 ± 0,050 (36,8%)	1,617 ± 0,505 (31,2%)

Table 4.10: Écarts géométriques mesurés sur les trous de guidage (moyenne ± écart-type (CV%) sur $n = 3$ répétitions).

Les écarts géométriques mesurés sont en accord avec les tolérances fixées en amont (cf. section sur le guide témoin). Sous réserve d'une caractérisation rigoureuse du système de mesure, la position et l'orientation des trous de guidage apparaissent compatibles avec un usage fonctionnel.

Une limite métrologique doit être posée dans notre cas. Les valeurs rapportées dans le tableau 4.10 reflètent la sortie du système de mesure et non nécessairement la géométrie réelle de la pièce. Comme discuté précédemment, plusieurs facteurs limitent la confiance que l'on peut accorder à ces chiffres : la résolution et la répétabilité intrinsèques du scanner

optique, la qualité de l'alignement par meilleur ajustement (sensible au choix et à l'état des surfaces d'appui retenues) ainsi que l'absence d'une étude formelle de répétabilité et reproductibilité (R&R) du protocole de mesure. En conséquence, les écarts présentés doivent être interprétés comme des *ordres de grandeur* indicatifs plutôt que comme des valeurs absolues. Pris individuellement, chaque axe réel de trou de guidage satisfait les objectifs fixés, tant en position qu'en orientation (table 4.11). Toutefois, cet objectif est atteint de manière différente d'un guide à l'autre, ce qui s'explique par la non-uniformité de l'alignement et des prises de scan entre répétitions. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour le guide simple, dont les surfaces d'appui sont plus étendues : un même écart absolu d'alignement sur une grande surface d'appui se traduit par un repositionnement plus prononcé de l'axe. Les variations observées sont de l'ordre de la dizaine de microns en position et du pourcent en orientation, ce qui se répercute fortement sur les coefficients de conversion reportés dans le tableau 4.10.

Guide	Écart entrée [mm]	Écart sortie [mm]	Écart angulaire [°]
Guide témoin	[0,23 ; 0,12 ; 0,09]	[0,01 ; 0,11 ; 0,30]	[2,33 ; 0,62 ; 0,95]
Tripode	[0,25 ; 0,37 ; 0,13]	[0,09 ; 0,13 ; 0,19]	[1,04 ; 1,98 ; 1,83]

Table 4.11: Écarts géométriques mesurés sur les trous de guidage pour les répétitions [1, 2, 3].

Chapitre 5

Conclusion

5.1 Synthèse des résultats

Les résultats expérimentaux présentés au Chapitre 4 ont structuré la caractérisation du *workflow* autour des trois axes posés par la question de recherche : le degré de conversion, les propriétés mécaniques et la précision dimensionnelle.

Degré de conversion

L'analyse Raman a montré qu'un plateau de conversion proche de 90 % est atteint dès 180 secondes de post-curing, et que la cinétique de réticulation suit une courbe d'évolution rapide dans les premières minutes d'exposition UV avant de saturer. La conversion en sortie d'impression (*green*) oscille entre 74 et 79 %, ce qui confirme l'apport mécanique direct du post-curing déjà documenté par le fabricant. Une légère dispersion inter-réplicats à 45° a été attribuée à la géométrie en escalier du profil de surface, qui crée des zones d'ombre moins exposées à la source UV lors du post-curing. Pour les autres orientations, le DC ne présente pas de dépendance directionnelle significative.

Propriétés mécaniques

Les essais en traction alignés avec l'ISO 527-2:2025 donnent un module de Young de 2350 à 2430 MPa et une contrainte à la rupture de 47 à 50 MPa selon l'orientation d'impression. Les essais en flexion 3 points, conduits en s'inspirant de l'ISO 178:2019, donnent un module de flexion de 2300 à 2400 MPa avec une dispersion inter-éprouvettes nettement plus faible que celle observée en traction. La concordance entre les deux modules à mieux que 5 % valide la cohérence interne de la caractérisation. Les valeurs obtenues en flexion s'alignent très précisément sur la référence Henkel (2300 MPa, ASTM D790). La stérilisation par autoclave 134°C accentue significativement le caractère fragile/cassant de notre matériau, le module en flexion quant à lui reste presque inchangé.

Précision dimensionnelle

L'évaluation par scan optique tridimensionnel, conduite sur des géométries de calibration et sur un guide chirurgical représentatif, montre que les écarts géométriques restent compatibles avec une application chirurgicale. La comparaison Cloud-to-Mesh entre les pièces imprimées et leurs modèles nominaux fait apparaître une fidélité élevée sur les surfaces d'appui et les zones fonctionnelles, avec des défauts locaux concentrés dans les zones de transition géométrique et les surfaces orientées défavorablement par rapport à l'axe d'impression.

L'ensemble valide la pertinence du *workflow* étudié pour produire des dispositifs chirurgicaux dans un contexte de laboratoire de proximité clinique, sous réserve des limites de cette étude discutées ci-après (Section 5.2).

5.2 Réponse à la question de recherche

Discussion générale — adaptabilité au contexte PoC

Les chapitres précédents ont abordé séparément la conversion chimique, les propriétés mécaniques et le cadre normatif applicable. Cette section vise à recomposer ces différents éléments dans la perspective qui structure l'ensemble du mémoire : ***Dans quelle mesure un workflow de fabrication additive par photopolymérisation, associant une résine commerciale médicale et une imprimante à usage personnel, peut-il être caractérisé et paramétré pour une potentielle production de dispositifs chirurgicaux dans un laboratoire de proximité clinique (PoC3DPL) ?*** La question dépasse le strict cadre du matériau ; elle interroge la cohérence d'un système complet associant une résine, une imprimante, une station de post-traitement, un opérateur et un environnement de production.

Une définition à clarifier

Le terme *Point-of-Care* prête à confusion. Dans son acception clinique historique, il désigne des dispositifs de diagnostic placés au plus près du patient, parfois littéralement à son chevet. Appliqué à la fabrication additive, l'expression a pris un sens plus large : elle ne désigne pas une production au pied du lit du patient, mais bien une fabrication réalisée au sein de l'établissement de soins, par opposition à une production externalisée chez un fabricant tiers [5]. C'est cette acception élargie que recouvre l'acronyme PoC3DPL utilisé dans ce travail. La distinction n'est pas purement sémantique : elle conditionne la nature des contraintes réglementaires, organisationnelles et techniques qui pèsent sur l'institution.

Ce que nos résultats permettent d'affirmer

Le procédé tel qu'évalué dans ce travail produit, dans sa fenêtre nominale, des pièces qui présentent un comportement matériau cohérent avec une utilisation chirurgicale courte durée. La conversion chimique atteint un plateau autour de 0,90 dès quelques minutes de post-curing, et n'évolue plus significativement au-delà. Cette stabilisation rapide constitue un argument favorable à la reproductibilité du procédé : la fenêtre opératoire utile est relativement large, ce qui réduit le risque qu'une variation modérée du temps d'exposition ne se traduise par un écart marqué sur le degré de conversion. Les essais en traction donnent des modules de Young compris entre 2350 et 2430 MPa et des contraintes à rupture autour de 48 MPa, sans dépendance marquée à l'orientation d'impression. Cette quasi-isotropie mécanique, dans la plage des paramètres testés, suggère que les pièces imprimées ne présentent pas, à cette échelle de caractérisation, de faiblesse structurelle directionnelle qui imposerait des règles d'orientation strictes au stade du *slicing*.

Ces deux constats, pris ensemble, indiquent que le *matériau imprimé*, lorsque le procédé est conduit dans la fenêtre nominale, atteint un état chimique et mécanique compatible avec l'usage visé. Ce n'est pas un résultat trivial : il valide rétrospectivement le couple

résine/imprimante retenu et confirme que la fiche technique du fabricant n'est pas démentie par les mesures réalisées dans nos conditions. Nous rappelons que cela constitue une condition nécessaire mais pas suffisante à une validation stricte.

Ce que nos résultats ne permettent pas d'affirmer

L'écart entre cette validation matériau et une véritable qualification procédé reste cependant considérable. Plusieurs limitations apparues au cours du travail expérimental méritent d'être explicitement reformulées dans cette perspective.

D'abord, la station de post-curing utilisée ne permet ni de mesurer ni de contrôler l'irradiance effectivement reçue par les pièces. Les colonnes lumineuses sont fixes par rapport au boîtier mais mobiles relativement à l'échantillon en rotation, et le constructeur ne fournit pas de valeur d'irradiance de référence. En conséquence, le seul paramètre que l'opérateur contrôle est le temps de post-exposition, non la dose énergétique effectivement déposée. Cette opacité constitue une faiblesse intrinsèque du procédé tel que nous l'avons utilisé : deux pièces traitées dans des conditions nominales identiques peuvent recevoir des doses sensiblement différentes selon leur géométrie, leur position sur le plateau ou l'orientation de leurs surfaces vis-à-vis des sources.

Ensuite, les mesures Raman portent sur la surface des échantillons. La profondeur sondée n'excède pas une dizaine de micromètres, ce qui correspond précisément à la zone pertinente pour le relargage d'espèces résiduelles, mais ne renseigne pas sur la conversion en cœur de pièce. Pour des géométries épaisses ou présentant des cavités internes, l'éventualité d'un gradient de conversion ne peut être écartée, et n'a pas été quantifiée dans ce travail.

Enfin, le degré de conversion lui-même reste un indicateur indirect de la sécurité biologique. Comme rappelé au chapitre 2, il constitue un outil de contrôle procédé pertinent, mais il ne se substitue pas aux essais ISO 10993 dont la réalisation conditionne toute revendication de biocompatibilité au sens normatif. Les perspectives de mesures complémentaires (fraction de gel, carbone organique total, chromatographie liquide) abordées à la section suivante visent précisément à combler cette distance entre indicateur de procédé et qualification biologique.

Le glissement de responsabilité

La résine Loctite MED3394 est commercialisée comme *sterilizable* et documentée par son fabricant comme conforme aux exigences de la série ISO 10993. Cette conformité constitue cependant une propriété conditionnelle : elle n'est valide que dans la fenêtre de paramètres validée par le fabricant. Toute déviation - résine périmée ou réutilisée trop souvent, post-curing insuffisant ou excessif, source UV vieillissante, lavage incomplet, géométrie piégeant de la résine non polymérisée - est susceptible de faire sortir la pièce produite de cette fenêtre, sans que cela soit nécessairement détectable par inspection visuelle [5]. Le caractère biocompatible d'une classe de résine ne se transfère donc pas automatiquement à la pièce finale qui en est issue. Cette asymétrie a des conséquences directes pour un laboratoire de proximité clinique : en endossant le rôle de fabricant du dispositif final, l'institution endosse également la responsabilité de démontrer que son procédé reste, à chaque production, dans la fenêtre où la certification du fournisseur est valide. C'est précisément ce point que l'article 5.5 du Règlement (UE) 2017/745, dans le cadre de l'exemption « établissement de santé », opérationnalise par l'exigence d'un système de gestion de la qualité approprié.

Validation produit ou validation procédé

Cette exigence de QMS prend une signification particulière dans le contexte de la fabrication personnalisée. Pour des dispositifs produits en série, la qualité peut s'établir par contrôle sur lot : un échantillon représentatif est testé, et la conformité de l'échantillon est étendue au lot. Cette logique s'effondre dès lors que chaque pièce est unique, ce qui est précisément le cas d'un guide chirurgical dérivé d'une imagerie patient. La qualité ne peut alors plus reposer sur la validation du produit, mais doit s'appuyer sur la validation du procédé : l'institution doit être en mesure de démontrer que son procédé, conduit dans des conditions nominales documentées, produit *de manière reproductible* des pièces conformes aux exigences fixées [5]. Le degré de conversion mesuré dans ce travail, ainsi que les caractérisations mécaniques associées, constituent les briques élémentaires d'une telle validation procédé. Ils ne sauraient cependant en tenir lieu à eux seuls : un QMS opérationnel implique également la traçabilité des lots de résine, le suivi du vieillissement des sources UV, la qualification du personnel, la gestion documentaire et un dispositif de revue post-production.

Positionnement dans la hiérarchie de risque

Cette discussion gagne à être située sur l'échelle de risque que l'on peut associer aux différentes classes de pièces produites par impression 3D en contexte clinique. Les modèles anatomiques, à usage purement visuel ou de planification préopératoire, présentent un risque faible : leur défaillance éventuelle se traduit au pire par une planification chirurgicale imparfaite, sans contact direct avec le patient. Les implants à long terme, à l'opposé, relèvent d'un niveau de risque élevé qui justifie qu'ils restent, à l'heure actuelle, le domaine des fabricants traditionnels disposant d'une chaîne de qualité, de surveillance après commercialisation et de procédures de rappel matures [5]. Les guides chirurgicaux occupent une position intermédiaire : ils entrent en contact peropératoire avec les tissus du patient et peuvent générer des débris en cas de perçage, mais leur durée d'exposition reste courte et leur défaillance n'engage pas le pronostic fonctionnel à long terme du patient. Cette position intermédiaire est précisément celle qui rend l'application pertinente pour un PoC3DPL : le risque résiduel y est suffisamment limité pour qu'une production sur site soit envisageable, tout en étant suffisamment réel pour qu'elle ne puisse s'affranchir d'un cadre qualité structuré.

Bilan

Au terme de cette discussion, le procédé évalué dans ce mémoire se présente comme un démonstrateur de faisabilité plutôt que comme un système opérationnellement qualifié. Le matériau, dans ses conditions nominales d'emploi, atteint un état chimique stable et des propriétés mécaniques compatibles avec l'usage visé. Le couple imprimante/station de post-traitement, accessible à un coût compatible avec un déploiement clinique, permet de produire des pièces de précision dimensionnelle et de finition acceptables. Mais le passage d'un démonstrateur à un véritable laboratoire de proximité clinique reste conditionné à la levée de plusieurs verrous : un contrôle effectif de la dose énergétique reçue lors du post-curing, une caractérisation des éventuels gradients de conversion en profondeur, des essais biologiques venant confirmer ou compléter les indicateurs procédé, et l'intégration de l'ensemble dans un système de gestion de la qualité conforme aux exigences de l'article 5 paragraphe 5 du MDR. Aucune de ces étapes n'est, prise isolément, hors d'atteinte d'une institution clinique motivée ; mais leur cumul dessine la distance qui sépare la démonstration de la pratique courante.

5.3 Perspectives de recherche

Plusieurs pistes prolongeraient utilement le travail mené dans ce mémoire. Elles couvrent trois grands axes : la caractérisation du procédé d'impression lui-même, l'évaluation biologique du matériau et la validation fonctionnelle des dispositifs imprimés. Les paragraphes qui suivent les présentent dans cet ordre.

Sur le **procédé d'impression**, une première piste concerne la caractérisation du comportement de photopolymérisation. Les valeurs de l'énergie critique E_C et de la profondeur de pénétration D_P conditionnent directement la maîtrise du procédé d'impression et auraient permis d'approcher plus précisément le régime optimal de la résine. Leur détermination repose sur une régression linéaire appliquée à des mesures de profondeur de *cure* obtenues pour différents temps d'exposition à intensité lumineuse constante, selon la courbe de Jacobs.

L'influence des phénomènes thermiques, qui agissent à la fois sur la viscosité de la résine en cours d'impression et sur la cinétique de réticulation, n'a pas non plus été approfondie faute d'un moyen de contrôle dédié. Cette piste mériterait d'être creusée : une régulation thermique adéquate pourrait faciliter la cinétique d'impression et améliorer les propriétés mécaniques et chimiques du matériau final.

Concernant les **essais mécaniques**, une rigueur métrologique accrue serait nécessaire pour s'affranchir des biais introduits par l'instrumentation et par la mise en place de l'équipement lors de la détermination des constantes mécaniques. Un alignement plus strict avec les exigences des normes pertinentes pour chaque type d'essai constitue une piste d'amélioration directe.

Sur le volet **biologique**, le degré de conversion mesuré dans ce travail ne constitue qu'un indicateur permettant de se situer dans une zone favorable à la biocompatibilité. La suite logique consisterait à déterminer la fraction de gel, c'est-à-dire la proportion massique non extractible des pièces imprimées. Cette étape est complémentaire des tests de cytotoxicité, et non substitutive : la biocompatibilité dépend en effet principalement des monomères résiduels extractibles, des oligomères mobiles, des additifs (photoinitiateurs, solvants) et de la structure du réseau polymère (densité, réticulation). Le test de fraction de gel permettrait de quantifier la masse extractible, soit l'ensemble des espèces susceptibles de diffuser vers le milieu biologique, et ouvrirait la voie à l'identification de la nature de ces espèces.

L'étape suivante consisterait en une analyse de Carbone Organique Total (COT). Réalisé *in vitro*, ce test quantifie la matière organique relarguée dans un milieu physiologique. Il complète utilement la fraction de gel en distinguant les espèces simplement mobiles des espèces réellement solubles en conditions biologiques.

Une analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC) permettrait d'aller plus loin. Cette technique sépare, identifie et quantifie les différents constituants d'un mélange liquide. Bien que la formulation nominale de la résine soit déjà connue, une HPLC appliquée à la fraction relargable permettrait d'en quantifier la composition réelle, en particulier la proportion des espèces présentant un risque toxicologique avéré.

Concernant la **précision dimensionnelle**, une validation métrologique complémentaire serait nécessaire pour conclure de manière définitive sur la conformité dimensionnelle des guides. Cette validation pourrait passer par une mesure indépendante sur machine à mesurer tridimensionnelle (MMT) ou par tomographie à rayons X. Une étude formelle de répétabilité et reproductibilité (R&R) du protocole de mesure constitue par ailleurs un préalable indispensable

à toute interprétation quantitative fine des écarts mesurés.

Enfin, s'agissant des **guides chirurgicaux**, une mise à l'épreuve en conditions réelles est indispensable. Plusieurs critères fonctionnels doivent être validés. Le premier concerne l'insertion des guides sur l'arcade : elle doit être non ambiguë, sans jeu excessif ni mouvement de bascule (*rocking*), traduisant un ajustement passif satisfaisant. Le deuxième porte sur le repositionnement de l'axe de perçage par rapport à la dentition de référence, qui doit être répétable et confronté aux tolérances cliniques visées. Le troisième est un essai go/no-go avec les forets chirurgicaux réels, qui constitue la validation fonctionnelle ultime : le guide est accepté si le foret traverse la lumière sans contrainte excessive et conserve la trajectoire prescrite. À plus long terme, une étude clinique sur modèle anatomique (*phantom*), puis sur cas patient, permettrait de valider l'ensemble de la chaîne, de la conception CAO au geste opératoire.

Glossaire

2PP *Two-Photon Polymerization.*

3DP *Impression 3D (3D Printing).*

BHT *Butylhydroxytoluène (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol).*

CLIP *Continuous Liquid Interface Production.*

CQ *Camphorquinone.*

DC *Degré de conversion.*

DED *Directed Energy Deposition.*

DLP *Digital Light Processing.*

DMLS *Direct Metal Laser Sintering.*

DIW *Direct Ink Writing.*

EBM *Electron Beam Melting.*

EPL *École polytechnique de Louvain.*

FFF *Fused Filament Fabrication.*

FDM *Fused Deposition Modeling.*

FTIR *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).*

LCD *Liquid Crystal Display.*

LEMSC *Laboratoire d'Essais Mécaniques, Structures et Génie Civil.*

LENS *Laser Engineered Net Shaping.*

LOM *Laminated Object Manufacturing.*

LPBF *Laser Powder Bed Fusion.*

MDCG *Medical Device Coordination Group.*

MED3394 *Loctite MED3394 White Sterilizable.*

MEHQ *4-méthoxyphénol.*

MICA *Microscopic Characterization of functional and nano-materials*

MJF *Multi Jet Fusion.*

MJ *Material Jetting.*

MDR *Medical Device Regulation.*

MJP *MultiJet Printing.*

NPJ *NanoParticle Jetting.*

PoC *Point-of-Care.*

PoC3DP *Point-of-Care 3D Printing.*

PoC3DPL *Point-of-Care 3D Printing Laboratory.*

PPD 1-phényl-1,2-propanédione.

PJ *PolyJet.*

SLA Stéréolithographie (*Stereolithography*).

SLM *Selective Laser Melting.*

SLS *Selective Laser Sintering.*

Tg Température de transition vitreuse.

Tm Température de fusion.

TPO Oxyde de (2,4,6-triméthylbenzoyl)diphénylphosphine.

TPP Two-Photon Polymerization.

UAM Ultrasonic Additive Manufacturing.

UCLouvain Université catholique de Louvain.

UV Ultraviolet.

VP Photopolymérisation en cuve (*Vat Photopolymerization*).

WAAM Wire Arc Additive Manufacturing.

Annexe A

Fiche technique complète de la Loctite MED3394 White Sterilizable

Cette annexe reprend des propriétés documentées par Henkel pour la résine *Loctite MED3394 White Sterilizable* (version 03/28/2025). Seules les données mobilisées dans le corps du mémoire sont reprises dans le préambule du Chapitre 4 ; les autres sont reportées ici pour exhaustivité.

Propriétés mécaniques étendues

Table A.1: Ensemble des propriétés mécaniques documentées par Henkel pour la MED3394 White, états *green* et *post-processed*.

Propriété	Unité	Méthode	Green	Post-Processed
Module de Young (traction)	MPa	ASTM D638	1400–1850	2400–2750
Contrainte à l'écoulement	MPa	ASTM D638	35–46	67–72
Déformation à l'écoulement	%	ASTM D638	3,9–4,2	4,4–4,7
Contrainte à la rupture (traction)	MPa	ASTM D638	31–36	64–70
Déformation à la rupture	%	ASTM D638	18–33	9–13
Module de flexion	MPa	ASTM D790	–	2300
Déformation à la rupture (flexion)	%	ASTM D790	>5	>5
Résistance au choc IZOD (entaillé)	J/m	ASTM D256	–	26,5–27,5
Dureté Shore D (3 s)	D	ASTM D2240	–	74

Propriétés thermiques, physiques et électriques

Effets des méthodes de stérilisation

Henkel documente les effets de six méthodes de stérilisation sur les propriétés mécaniques de la MED3394 White, par variations relatives mesurées peu après stérilisation (les éprouvettes sont conditionnées 24 h minimum avant essai mécanique). Les méthodes sont les suivantes :

Table A.2: Propriétés complémentaires de la MED3394 White (état post-traité sauf mention contraire).

Propriété	Unité	Méthode	Valeur
Température de fléchissement (HDT @ 0,455 MPa)	°C	ASTM D648	97–100
Température de fléchissement (HDT @ 1,82 MPa)	°C	ASTM D648	80–84
Absorption d'eau à 24 h	%	ASTM D570	0,73
Absorption d'eau à 48 h	%	ASTM D570	0,85
Absorption d'eau à 72 h	%	ASTM D570	0,86
Densité (solide post-traité)	g/cm ³	ASTM D792	1,20
Densité (liquide)	g/cm ³	ASTM D1475	1,09
Viscosité à 25 °C	cP	ASTM D7867	1100–1400
Coefficient de dilatation thermique (10–60 °C)	µm/(m·K)	ASTM E831	91,3
Résistivité volumique	·cm	ASTM D257	$8,49 \times 10^{15}$
Permittivité relative AC à 50 Hz (XY)	–	ASTM D150	3,9
Permittivité relative AC à 1 kHz (XY)	–	ASTM D150	3,8
Permittivité relative AC à 1 MHz (XY)	–	ASTM D150	3,5
Facteur de dissipation à 50 Hz (XY)	–	ASTM D150	0,009
Facteur de dissipation à 1 kHz (XY)	–	ASTM D150	0,010
Facteur de dissipation à 1 MHz (XY)	–	ASTM D150	0,031

- **Autoclave** : 134 °C, 18 min, 2,1 bar.
- **Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)** : cycle de stérilisation par injection à 4 phases, H₂O₂ 59 %.
- **Rayons X** : dose nominale 11 kGy.
- **Faisceau d'électrons (E-Beam)** : dose nominale 11 kGy.
- **Gamma** : dose nominale 40 kGy.
- **Oxyde d'éthylène (EtO)** : 3 cycles.
- **Dioxyde de chlore (ClO₂)** : sous vide.

Les données graphiques fournies par Henkel montrent que pour l'autoclave, le module de Young, la contrainte à l'écoulement et la contrainte à la rupture restent à environ 90–100 % de leurs valeurs avant stérilisation, tandis que la déformation à la rupture présente une variation plus marquée (de l'ordre de +50 à +100 % selon les conditions). Les autres méthodes de stérilisation présentent des effets variables selon le mécanisme physique sous-jacent.

Résistance chimique

La fiche technique documente également l'effet d'immersions de 24 h et 168 h dans plusieurs solutions sur les propriétés mécaniques, selon la norme ASTM D543. Les solutions testées sont : alcool isopropylique (IPA), hypochlorite de sodium 5 % (NaClO), acétone, eau désionisée (DI water), éthanol 70 %, peroxyde d'hydrogène 3 %, et solution physiologique (NaCl 0,9 %). Les variations relatives observées sur le module de Young, les contraintes et la déformation à la rupture sont fournies dans la fiche technique d'origine et n'ont pas été mobilisées dans le présent travail, qui ne comporte pas d'essai d'exposition chimique prolongée.

Conformité biocompatibilité

Table A.3: Conformité biocompatibilité déclarée par Henkel pour la MED3394 White post-traitée.

Évaluation	Méthode	État post-traité
Cytotoxicité	ISO 10993-5	Conforme
Sensibilisation	ISO 10993-10	Conforme
Toxicité systémique aiguë	ISO 10993-11	Conforme
Irritation	ISO 10993-23	Conforme
USP Class VI	–	Conforme
Stériorité par autoclave	Procédure interne Henkel	Conforme

Annexe B

Codes Python

L'ensemble des scripts Python utilisés pour le post-traitement des données expérimentales est reporté dans cette annexe. Ces codes ont servi à l'extraction des grandeurs caractéristiques à partir des fichiers bruts fournis par les machines d'essai et le scanner optique.

B.1 Analyse en traction — extraction de E , σ_r et ténacité (ISO 527)

```
1  # -*- coding: utf-8 -*-
2  """
3  essais_tension.py
4  =====
5  Analyse des essais de traction.
6  Extraction du module de Young (ISO 527 & ASTM D638), limite d'élasticité
7  (méthode offset 0,2 %), UTS, déformation et ténacité.
8
9  Sources de données :
10     Batch M      CSV multi-blocs  (CSV_FILE)      Déformation en mm /L0
11     Batch Ster   CSV multi-blocs  (STER_CSV_FILE)  Déformation déjà en % /100
12
13  Structure CSV batch M :
14     Colonnes groupées par essai, chaque groupe débute par 'M'+ 'T' (ex: M5T45).
15     Ligne 0  noms (Contrainte, Déformation) | Ligne 1  unités | Ligne 2+  données
16
17  Structure CSV batch Ster :
18     Identique mais groupes débutant par 'Ster' (Ster0, Ster45).
19     Déformation en % (déjà normalisée par L0).
20  """
21
22  import numpy as np
23  import pandas as pd
24  import matplotlib.pyplot as plt
25  import matplotlib.ticker as mticker
26  from scipy import stats as sp_stats
27  from typing import Optional
28
29  #
30  # STYLE GLOBAL
31  #
```

```

32 plt.rcParams.update({
33     "font.family":      "DejaVu Sans",
34     "axes.spines.top":   False,
35     "axes.spines.right": False,
36     "axes.grid":        True,
37     "grid.alpha":        0.22,
38     "axes.labelsize":    11,
39     "axes.titlesize":    12,
40     "legend.fontsize":   9,
41     "legend.framealpha": 0.7,
42     "figure.dpi":        130,
43 })
44
45 ORI_COLOR = {"T0": "#1f77b4", "T45": "#ff7f0e", "T90": "#2ca02c"}
46 ORI_MARKER = {"T0": "o", "T45": "s", "T90": "^"}
47 ORI_LABEL = {"T0": "0°", "T45": "45°", "T90": "90°"}
48
49 ORI_STYLE = {ori: {"color": ORI_COLOR[ori], "marker": ORI_MARKER[ori]}
50               for ori in ["T0", "T45", "T90"]}
51
52 ORIENTATIONS = ["T0", "T45", "T90"]
53 BATCHES = ["M", "Ster"]
54 LINSTYLES = ["-", "--", ":", "-.", (0, (5, 2))]
55
56 #
57 # CONFIGURATION à adapter
58 #
59
60 CSV_FILE = "essais tension 16 Avril.csv"
61 STER_CSV_FILE = "sterALL.csv"
62
63 # {nom_essai: (section [mm], LO [mm])} batch M
64 SECTIONS = {
65     "M5T45": (2.13*5.14, 40.17),
66     "M5T90": (2.14*5.09, 39.51),
67     "M5T0": (2.07*5.17, 40.42),
68     "M6T45": (2.09*5.12, 40.17),
69     "M6T90": (2.10*5.06, 39.51),
70     "M6T0": (2.07*5.18, 40.42),
71     "M7T45": (2.11*5.13, 40.17),
72     "M7T90": (2.12*5.07, 39.51),
73     "M7T0": (2.09*5.17, 40.42),
74     "M8T45": (2.11*5.12, 39.96),
75     "M8T90": (2.13*5.09, 39.76),
76     "M8T0": (2.10*5.20, 40.61),
77     "M9T45": (2.12*5.15, 40.67),
78     "M9T90": (2.13*5.09, 39.76),
79     "M9T0": (2.05*5.25, 40.18),
80 }
81
82 # {nom_essai: (section [mm], LO [mm])} batch Ster
83 STER_SECTIONS = {
84     "Ster0": (2.02*5.2, 41.03),
85     "Ster45": (2.1*5.1, 41.03),
86 }
87
88 E_WIN = {
89     "ISO": {"eps_min": 0.0005, "eps_max": 0.0025, "drop_n": 5},
90     "ASTM": {"eps_min": 0.0005, "eps_max": 0.0025, "drop_n": 5},

```

```

91 }
92 SIG_THRESHOLD = 0.5      # MPa seuil toe
93 OFFSET_YIELD  = 0.002   # offset 0,2 %
94
95 #
96 # HELPERS  NOM D'ÉPROUVETTE
97 #
98
99 def get_batch(name: str) -> str:
100     """'M7T45' 'M', 'Ster0' 'Ster'"""
101     return "Ster" if name.startswith("Ster") else "M"
102
103
104 def get_orientation(name: str) -> str:
105     """
106     'M5T45' 'T45', 'M9T0' 'T0'
107     'Ster0' 'T0', 'Ster45' 'T45'
108     """
109     if name.startswith("Ster"):
110         angle = name[4:]
111         key   = f"T{angle}"
112         return key if key in ORIENTATIONS else "unknown"
113     for ori in ORIENTATIONS:
114         if ori in name:
115             return ori
116     return "unknown"
117
118
119 def find_column(df: pd.DataFrame, keyword: str) -> str:
120     matches = [c for c in df.columns if keyword in str(c)]
121     if not matches:
122         raise KeyError(
123             f"Colonne '{keyword}' introuvable. Colonnes : {list(df.columns)}"
124         )
125     return matches[0]
126
127
128 def preprocess(df: pd.DataFrame) -> pd.DataFrame:
129     return df.replace(",", ".", regex=True).apply(pd.to_numeric, errors="coerce")
130
131
132 #
133 # NETTOYAGE POST-RUPTURE
134 #
135
136 def clean_after_break(
137     stress: np.ndarray, strain: np.ndarray,
138     smooth_window: int = 9, drop_factor: float = 0.82,
139 ) -> tuple:
140     n = len(stress)
141     if n < smooth_window + 2:
142         return stress, strain
143     kernel = np.ones(smooth_window) / smooth_window
144     s_smooth = np.convolve(stress, kernel, mode="same")
145     idx_peak = int(np.argmax(s_smooth))
146     sigma_max = s_smooth[idx_peak]
147     idx_break = n
148     for i in range(idx_peak + 1, n):
149         if s_smooth[i] < drop_factor * sigma_max:

```

```

150         idx_break = i
151         break
152     return stress[:idx_break], strain[:idx_break]
153
154
155 #
156 # EXTRACTION DU MODULE DE YOUNG
157 #
158
159 def extract_modulus(
160     strain: np.ndarray, stress: np.ndarray,
161     eps_min: float = 0.0005, eps_max: float = 0.0025,
162     sig_min: float = SIG_THRESHOLD, drop_n: int = 0,
163 ) -> Optional[dict]:
164     mask = (strain >= eps_min) & (strain <= eps_max) & (stress > sig_min)
165     eps_r, sig_r = strain[mask][drop_n:], stress[mask][drop_n:]
166     if len(eps_r) < 5:
167         return None
168     slope, intercept, r, *_ = sp_stats.linregress(eps_r, sig_r)
169     return {"E": slope, "R2": r**2, "intercept": intercept}
170
171
172 #
173 # LIMITE D'ÉLASTICITÉ OFFSET 0,2 %
174 #
175
176 def find_yield_offset(
177     strain: np.ndarray, stress: np.ndarray,
178     E: float, offset: float = OFFSET_YIELD,
179 ) -> tuple:
180     line = E * (strain - offset)
181     diff = stress - line
182     crossings = np.where(np.diff(np.sign(diff)))[0]
183     if len(crossings) == 0:
184         return np.nan, np.nan
185     i = crossings[0]
186     d1, d2, e1, e2 = diff[i], diff[i+1], strain[i], strain[i+1]
187     eps_y = e1 - d1 * (e2 - e1) / (d2 - d1)
188     sig_y = float(np.interp(eps_y, [e1, e2], [stress[i], stress[i+1]]))
189     return float(eps_y), sig_y
190
191
192 #
193 # TÉNACITÉ
194 #
195
196 def toughness(strain: np.ndarray, stress: np.ndarray) -> float:
197     """ d [MPa = mJ/mm] compatible NumPy 1.x et 2.x """
198     _trapz = getattr(np, "trapezoid", None) or getattr(np, "trapz")
199     return float(_trapz(stress, strain))
200
201
202 #
203 # CHARGEMENT BATCH M (Déformation en mm /LO)
204 #
205
206 def load_essais(filepath: str) -> dict:
207     """Charge le CSV multi-blocs batch M (groupes 'M'+ 'T')."""
208     raw = pd.read_csv(filepath, encoding="latin1", header=0)

```

```

209     blocs, current, current_cols = {}, None, []
210     for col in raw.columns:
211         if isinstance(col, str) and col.startswith("M") and "T" in col:
212             if current:
213                 blocs[current] = current_cols
214                 current, current_cols = col, [col]
215             elif current:
216                 current_cols.append(col)
217     if current:
218         blocs[current] = current_cols
219
220     essais = {}
221     for k, cols in blocs.items():
222         sub = raw[cols].copy()
223         headers = sub.iloc[0]
224         sub = sub.iloc[2:].copy()
225         sub.columns = headers
226         essais[k] = sub.reset_index(drop=True)
227     return essais
228
229
230 #
231 # CHARGEMENT BATCH STER (Déformation déjà en % /100)
232 #
233
234 def load_ster_csv(filepath: str) -> dict:
235     """
236     Charge le CSV multi-blocs batch Ster (groupes commençant par 'Ster').
237     Même structure que le CSV batch M.
238
239     Différence clé : colonne 'Déformation' en % strain = defo / 100.
240     Ce flag est géré dans la boucle principale via get_batch().
241     """
242     raw = pd.read_csv(filepath, encoding="latin1", header=0)
243     blocs, current, current_cols = {}, None, []
244     for col in raw.columns:
245         if isinstance(col, str) and col.startswith("Ster"):
246             if current:
247                 blocs[current] = current_cols
248                 current, current_cols = col, [col]
249             elif current:
250                 current_cols.append(col)
251     if current:
252         blocs[current] = current_cols
253
254     essais = {}
255     for k, cols in blocs.items():
256         sub = raw[cols].copy()
257         headers = sub.iloc[0]
258         sub = sub.iloc[2:].copy()
259         sub.columns = headers
260         essais[k] = sub.reset_index(drop=True)
261
262     print(f" Batch Ster ({len(essais)}) : {sorted(essais.keys())}")
263     return essais
264
265
266 #
267 # BOUCLE PRINCIPALE traitement unifié M + Ster

```

```

268 #
269
270 essais_M = load_essais(CSV_FILE)
271 essais_S = load_ster_csv(STER_CSV_FILE)
272
273 # Fusion dans un dict unique : {nom: (DataFrame, batch)}
274 all_essais = {k: (v, "M") for k, v in essais_M.items()}
275 all_essais.update({k: (v, "Ster") for k, v in essais_S.items()})
276
277 all_sections = {**SECTIONS, **STER_SECTIONS}
278
279 # Rapport
280 m_loaded = sorted(k for k,(v,b) in all_essais.items() if b == "M")
281 print(f"\n Batch M      ({len(m_loaded)}) : {m_loaded}")
282 expected = [f"M{n}T{a[1:]}" for n in range(5,10) for a in ORIENTATIONS]
283 expected += list(STER_SECTIONS.keys())
284 missing = [e for e in expected if e not in all_sections
285            or e not in all_essais]
286 if missing:
287     print(f"    Manquant(s) : {missing}")
288
289 records = []
290 curves = {} # {nom: (strain, stress, orientation, batch)}
291
292 for name, (df_raw, batch) in all_essais.items():
293     if name not in all_sections:
294         continue
295
296     section, L0 = all_sections[name]
297     orientation = get_orientation(name)
298     if orientation == "unknown":
299         print(f"[SKIP] {name} orientation non reconnue")
300         continue
301
302     data = preprocess(df_raw)
303
304     stress_col = find_column(data, "Contrainte")
305     strain_col = find_column(data, "Déformation")
306
307     stress = data[stress_col].values.astype(float)
308
309     # Batch M : Déformation en mm diviser par L0
310     # Batch Ster : Déformation en % diviser par 100
311     if batch == "M":
312         strain = (data[strain_col] / L0).values.astype(float)
313     else:
314         strain = (data[strain_col] / 100.0).values.astype(float)
315
316     # Nettoyage
317     valid = np.isfinite(stress) & np.isfinite(strain)
318     stress, strain = stress[valid], strain[valid]
319     order = np.argsort(strain)
320     stress, strain = stress[order], strain[order]
321     stress, strain = clean_after_break(stress, strain)
322
323     if len(stress) < 15:
324         print(f"[SKIP] {name} pas assez de points ({len(stress)})")
325         continue
326

```

```

327     curves[name] = (strain.copy(), stress.copy(), orientation, batch)
328
329     # Module ISO + ASTM
330     row = {"name": name, "batch": batch, "orientation": orientation}
331
332     for method, params in E_WIN.items():
333         mod = extract_modulus(
334             strain, stress,
335             eps_min=params["eps_min"], eps_max=params["eps_max"],
336             drop_n=params["drop_n"],
337         )
338         if mod is None:
339             print(f"[WARN] {name} régression E_{method} échouée")
340             row[f"E_{method}"] = np.nan
341             row[f"R2_E_{method}"] = np.nan
342             row[f"sig_yield_{method}"] = np.nan
343             row[f"eps_yield_{method}"] = np.nan
344             continue
345
346         E_val = mod["E"]
347         eps_y, sig_y = find_yield_offset(strain, stress, E_val)
348         row[f"E_{method}"] = round(E_val, 1)
349         row[f"R2_E_{method}"] = round(mod["R2"], 4)
350         row[f"sig_yield_{method}"] = round(sig_y, 3)
351         row[f"eps_yield_{method}"] = round(eps_y, 5)
352
353         # UTS, rupture, ténacité
354         idx_uts = int(np.argmax(stress))
355         row["UTS"] = round(float(stress[idx_uts]), 2)
356         row["eps_UTS"] = round(float(strain[idx_uts]), 5)
357         row["sig_break"] = round(float(stress[-1]), 2)
358         row["eps_break"] = round(float(strain[-1]), 5)
359         row["toughness"] = round(toughness(strain, stress), 4)
360         row["is_brittle"] = bool(row["sig_break"] > 0.90 * row["UTS"])
361
362         records.append(row)
363
364 results = pd.DataFrame(records)
365 results.to_csv("resultats_tension.csv", index=False, float_format="%.4f")
366 print("\n=== RÉSULTATS INDIVIDUELS ===")
367 print(results.to_string(index=False))
368
369 #
370 # STATISTIQUES séparées par batch
371 #
372
373 STAT_COLS = {
374     "E (MPa)": ("E_ISO", 1.0),
375     "_yield (MPa)": ("sig_yield_ISO", 1.0),
376     "_yield (%)": ("eps_yield_ISO", 100.0),
377     "UTS (MPa)": ("UTS", 1.0),
378     "_rupture (%)": ("eps_break", 100.0),
379     "Ténacité (mJ/mm)": ("toughness", 1.0),
380 }
381
382
383 for batch_label in BATCHES:
384     sub = results[results["batch"] == batch_label]
385     if sub.empty:

```

```

386         continue
387     print(f"\n{' '*55}")
388     print(f"  STATISTIQUES  Batch {batch_label}")
389     print(f"{' '*55}")
390     for label, (col, scale) in STAT_COLS.items():
391         print(f"\n {label} ")
392         tbl = sub.groupby("orientation")[col].agg(
393             n="count", mean="mean", std="std", min="min", max="max"
394         ).copy()
395         tbl[["mean", "std", "min", "max"]] *= scale
396         tbl["CV%"] = (tbl["std"] / tbl["mean"] * 100).round(1)
397         tbl = tbl.reindex([o for o in ORIENTATIONS if o in tbl.index])
398         print(tbl.round(3))
399
400
401 #
402 # PRÉPARATION DES GROUPEs
403 #
404
405 groups = {(bat, ori): [] for bat in BATCHES for ori in ORIENTATIONS}
406 for name, (eps, sig, ori, bat) in curves.items():
407     key = (bat, ori)
408     if key in groups:
409         groups[key].append(name)
410
411
412 #
413 # FIG 1  Courbes individuelles batch M par orientation
414 #
415
416 fig, axes = plt.subplots(1, 3, figsize=(15, 5), sharey=True)
417 # fig.suptitle("Courbes contraintes déformation / Batch M", fontweight="bold")
418
419 for ax, ori in zip(axes, ORIENTATIONS):
420     color = ORI_COLOR[ori]
421     for i, name in enumerate(groups[("M", ori)]):
422         eps, sig, *_ = curves[name]
423         rep = int(name[1]) - 4
424         ax.plot(eps * 100, sig,
425                 color=color, linestyle=LINESTYLES[i % len(LINESTYLES)],
426                 lw=1.8, alpha=0.88, label=f"rep {rep}")
427     ax.set_title(ORI_LABEL[ori], fontweight="bold")
428     ax.set_xlabel("Déformation (%)")
429     ax.set_xlim(-0.5, 30)
430     ax.set_ylim(-2, 70)
431     ax.legend(loc="upper left")
432
433 axes[0].set_ylabel("Contrainte (MPa)")
434 plt.tight_layout()
435 plt.show()
436
437
438 #
439 # FIG 2  Courbes moyennes / Batch M
440 #
441
442 common_strain = np.linspace(0, 0.12, 500)
443
444 fig, axes = plt.subplots(1, 3, figsize=(15, 5), sharey=True)

```

```

445 # fig.suptitle("Courbes moyennes écart-type / Batch M", fontweight="bold")
446
447 for ax, ori in zip(axes, ORIENTATIONS):
448     color = ORI_COLOR[ori]
449     names = groups[("M", ori)]
450     if not names:
451         ax.set_title(f"{ORI_LABEL[ori]} (aucune donnée)")
452         continue
453
454     mat = np.array([
455         np.interp(common_strain, curves[n][0], curves[n][1],
456                 left=np.nan, right=np.nan)
457         for n in names
458     ])
459     mean = np.nanmean(mat, axis=0)
460     std = np.nanstd(mat, axis=0, ddof=1 if len(names) > 1 else 0)
461
462     ax.plot(common_strain * 100, mean, color=color, lw=2.2, label="Moyenne")
463     ax.fill_between(common_strain * 100, mean - std, mean + std,
464                    color=color, alpha=0.20, label="1")
465     ax.set_title(ORI_LABEL[ori], fontweight="bold")
466     ax.set_xlabel("Déformation [%]")
467     ax.set_xlim(-0.5, 13)
468     ax.set_ylim(-2, 70)
469     ax.legend(loc="upper left")
470
471 axes[0].set_ylabel("Contrainte [MPa]")
472 plt.tight_layout()
473 plt.show()
474
475
476 #
477 # FIG 3 Barres moyennes / Batch M
478 #
479
480 BAR_PROPS = [
481     ("E_ISO", 1.0, "E [MPa]"),
482     ("sig_yield_ISO", 1.0, "yield [MPa]"),
483     ("UTS", 1.0, "UTS [MPa]"),
484     ("eps_break", 100.0, "rupture [%]"),
485     ("toughness", 1.0, "Ténacité [mJ/mm]"),
486 ]
487
488 sub_M = results[results["batch"] == "M"]
489
490 fig, axes = plt.subplots(2, 3, figsize=(14, 9))
491 # fig.suptitle("Propriétés mécaniques / Batch M (moyennes )", fontweight="bold")
492 axes = axes.flatten()
493
494 for ax, (col, scale, label) in zip(axes, BAR_PROPS):
495     means, stds, ns = [], [], []
496     for ori in ORIENTATIONS:
497         sub = sub_M[sub_M["orientation"] == ori][col].dropna() * scale
498         means.append(sub.mean() if len(sub) else np.nan)
499         stds.append(sub.std(ddof=1) if len(sub) > 1 else 0.0)
500         ns.append(len(sub))
501
502     x = np.arange(len(ORIENTATIONS))
503     colors = [ORI_COLOR[o] for o in ORIENTATIONS]

```

```

504     ymax = np.nanmax(means) if not all(np.isnan(means)) else 1.0
505
506     ax.bar(x, means, color=colors, alpha=0.70, edgecolor="k", linewidth=0.8)
507     ax.errorbar(x, means, yerr=stds, fmt="none", color="k",
508                capsize=5, capthick=1.2, lw=1.2, zorder=4)
509
510     for xi, m, s, n in zip(x, means, stds, ns):
511         if np.isnan(m):
512             ax.text(xi, ymax * 0.1, "N/A", ha="center", fontsize=8, color="grey")
513             continue
514         ax.text(xi, m + s + ymax * 0.01, f"n={n}",
515                ha="center", va="bottom", fontsize=8)
516         cv = (s / m * 100) if m else 0
517         ax.text(xi, m * 0.45, f"CV={cv:.0f}%",
518                ha="center", va="center",
519                fontsize=7, color="white", fontweight="bold")
520
521     ax.set_xticks(x)
522     ax.set_xticklabels([ORI_LABEL[o] for o in ORIENTATIONS])
523     ax.set_ylabel(label)
524     ax.set_title(label)
525     ax.set_ylim(0, ymax * 1.25)
526
527 axes[-1].set_visible(False) #last one dropped out
528 plt.tight_layout()
529 plt.show()
530
531
532 #
533 # FIG 4 M (moy ) + Ster superposés par orientation
534 #
535
536 fig, axes = plt.subplots(1, 3, figsize=(15, 5), sharey=True)
537 # fig.suptitle("Batch M (moy ) vs Batch Ster / par orientation",
538 #              fontweight="bold")
539
540 for ax, ori in zip(axes, ORIENTATIONS):
541     color = ORI_COLOR[ori]
542
543     names_M = groups[("M", ori)]
544     if names_M:
545         mat = np.array([
546             np.interp(common_strain, curves[n][0], curves[n][1],
547                       left=np.nan, right=np.nan)
548             for n in names_M
549         ])
550         mean = np.nanmean(mat, axis=0)
551         std = np.nanstd(mat, axis=0, ddof=1 if len(names_M) > 1 else 0)
552         ax.plot(common_strain * 100, mean, color=color, lw=2.0, ls="--",
553                label=f"{ORI_LABEL[ori]} (n={len(names_M)})")
554         ax.fill_between(common_strain * 100, mean - std, mean + std,
555                        color=color, alpha=0.15)
556
557     names_S = groups[("Ster", ori)]
558     for name in names_S:
559         eps, sig, *_ = curves[name]
560         ax.plot(eps * 100, sig, color=color, lw=2.2, ls="--",
561                label=f"{name[4]}° (Sterilisé)")
562

```

```

563     if not names_S:
564         ax.text(0.55, 0.5, "Ster absent",
565               transform=ax.transAxes, ha="center", va="center",
566               fontsize=9, color="grey", style="italic")
567
568     ax.set_title(ORI_LABEL[ori], fontweight="bold")
569     ax.set_xlabel("Déformation [%]")
570     ax.set_xlim(-0.5, 13)
571     ax.set_ylim(-2, 70)
572     ax.legend(loc="upper left", fontsize=8)
573
574 axes[0].set_ylabel("Contrainte [MPa]")
575 plt.tight_layout()
576 plt.show()
577
578
579 #
580 # FIG 5 Barres M vs Ster côte à côte (propriétés clés)
581 #
582
583 KEY_PROPS = [
584     ("E_ISO", 1.0, "E [MPa]"),
585     ("UTS", 1.0, "UTS [MPa]"),
586     ("toughness", 1.0, "Ténacité [mJ/mm]"),
587 ]
588
589 fig, axes = plt.subplots(1, 3, figsize=(14, 5))
590 # fig.suptitle("Comparaison M vs Ster / propriétés clés par orientation",
591 #             fontweight="bold")
592
593 bar_width = 0.35
594 x = np.arange(len(ORIENTATIONS))
595
596 for ax, (col, scale, label) in zip(axes, KEY_PROPS):
597     ymax_all = 0
598     for bat, offset, hatch in [("M", -bar_width/2, ""), ("Ster", +bar_width/2, "//")]:
599         means, stds = [], []
600         for ori in ORIENTATIONS:
601             sub = results[
602                 (results["batch"] == bat) & (results["orientation"] == ori)
603             ][col].dropna() * scale
604             means.append(sub.mean() if len(sub) else np.nan)
605             stds.append(sub.std(ddof=1) if len(sub) > 1 else 0.0)
606
607         colors = [ORI_COLOR[o] for o in ORIENTATIONS]
608         ax.bar(x + offset, means, bar_width,
609               color=colors, alpha=(0.75 if bat == "M" else 0.40),
610               edgecolor="k", linewidth=0.8,
611               hatch=hatch, label=f"Batch {bat}")
612         ax.errorbar(x + offset, means, yerr=stds, fmt="none", color="k",
613                     capsize=4, capthick=1.0, lw=1.0, zorder=4)
614
615         for xi, m, s in zip(x + offset, means, stds):
616             if not np.isnan(m):
617                 ax.text(xi, m + s + 0.5, bat,
618                       ha="center", va="bottom", fontsize=7)
619             ymax_all = max(ymax_all, m + s)
620
621     ax.set_xticks(x)

```

```

622     ax.set_xticklabels([ORI_LABEL[o] for o in ORIENTATIONS])
623     ax.set_ylabel(label)
624     ax.set_title(label)
625     ax.set_ylim(0, ymax_all * 1.30 if ymax_all else 1)
626
627 axes[0].legend(loc="upper right", fontsize=9)
628 plt.tight_layout()
629 plt.show()
630
631
632 #
633 # FIG 6 R des régressions E
634 #
635
636 fig, axes = plt.subplots(1, 1, figsize=(7, 4))
637 axes = [axes]
638 # fig.suptitle("Qualité de la régression linéaire (R) pour E", fontweight="bold")
639
640 for ax, method in zip(axes, ["ISO"]):
641     for ori in ORIENTATIONS:
642         for bat in BATCHES:
643             sub = results[
644                 (results["orientation"] == ori) & (results["batch"] == bat)
645             ].dropna(subset=[f"R2_E_{method}"])
646             if sub.empty:
647                 continue
648             ax.scatter(sub["name"], sub[f"R2_E_{method}"],
649                       color=ORI_COLOR[ori], marker=ORI_MARKER[ori],
650                       s=60 if bat == "M" else 100,
651                       edgecolors="k" if bat == "Ster" else "none",
652                       linewidths=1.2, zorder=3,
653                       label=f"{ORI_LABEL[ori]} {bat}")
654
655             ax.axhline(0.999, color="r", ls="--", lw=1, label="R=0,999")
656             ax.set_ylim(0.990, 1.001)
657             ax.set_title("Régression E")
658             ax.set_xlabel("Essai")
659             ax.set_ylabel("R")
660             ax.tick_params(axis="x", rotation=45)
661             ax.yaxis.set_major_formatter(mticker.FormatStrFormatter("%.4f"))
662             ax.legend(fontsize=8, ncol=2)
663
664         break
665
666 plt.tight_layout()
667 plt.show()

```

B.2 Analyse en flexion — module et ténacité (ISO 178, Euler-Bernoulli)

```

1 # -*- coding: utf-8 -*-
2 """
3 essais_flexion.py
4 =====
5 Analyse des essais de flexion 3 points.

```

```

6 Dataset attendu (18 essais) :
7   Batch M      : M5, M6, M7, M8, M9      0° / 45° / 90° = 15 essais
8                 (M5-90 MISSING !!!!!)
9   Batch Ster  : Ster0, Ster45, Ster90      = 3 essais
10                (Ster90 MISSING !!!!!)
11
12 Structure des fichiers XLSX :
13   Onglet 0 "Results " (None, Date, Specimen, Fmax, a0=h, b0=b, S0)
14   Onglet 1 "Values "  Time | Standard force | Deformation | Crosshead
15                      s   | N               | mm              | mm
16
17 Formules (Euler-Bernoulli, section rectangulaire) :
18   I          = bh / 12
19   _flex(F)   = 3FL / (2bh)          [MPa]
20   _flex()    = 6h / L               []
21   E          = pente(_flex, _flex)  [MPa]   E_traction sous H3
22   ""
23
24 import glob
25 import os
26 import numpy as np
27 import pandas as pd
28 import matplotlib.pyplot as plt
29 import matplotlib.ticker as mticker
30 import openpyxl
31 from scipy import stats as sp_stats
32 import scipy.signal as sc
33 from typing import Optional
34
35 #
36 # STYLE GLOBAL
37 #
38 plt.rcParams.update({
39     # Fonte
40     "font.family":      "DejaVu Sans",
41     "font.size":        11,
42
43     # Axes
44     "axes.titlesize":   12,
45     "axes.labelsize":   11,
46     "axes.spines.top":   False,
47     "axes.spines.right": False,
48
49     # Ticks
50     "xtick.labelsize":  10,
51     "ytick.labelsize":  10,
52
53     # Grille
54     "axes.grid":        True,
55     "grid.alpha":        0.25,
56     "grid.linestyle":    ":",
57
58     # Lignes & marqueurs
59     "lines.linewidth":   1.6,
60     "lines.markersize":  6,
61
62     # Légende
63     "legend.fontsize":   9,
64     "legend.framealpha": 0.7,

```

```

65     "legend.edgecolor":      "0.8",
66
67     # Résolution
68     "figure.dpi":            130,
69     "savefig.dpi":           300,
70     "savefig.bbox":          "tight",
71 })
72
73 # Couleur par orientation, style de ligne par batch
74 ORI_COLOR = {"0": "#1f77b4", "45": "#ff7f0e", "90": "#2ca02c"}
75 ORI_MARKER = {"0": "o",      "45": "s",      "90": "^"}
76 ORI_LABEL = {"0": "0°",      "45": "45°",    "90": "90°"}
77
78 BATCH_STYLE = {
79     "M": {"ls": "-", "lw": 1.8, "alpha": 0.85, "label_suffix": ""},
80     "Ster": {"ls": "--", "lw": 2.2, "alpha": 0.95, "label_suffix": " (Ster)"},
81 }
82
83 ORIENTATIONS = ["0", "45", "90"]
84 BATCHES = ["M", "Ster"]
85 LINSTYLES = ["-", "--", ":", "-.", (0, (5, 2))]
86
87 #
88 # CONFIGURATION    adapter si besoin
89 #
90
91 XLSX_FOLDER = "."      # dossier contenant les fichiers Test-*.xlsx
92 L_SPAN = 66.5          # [mm] (ISO 178 : 16h 66.5, mean)
93
94 E_EPS_MIN = 0.002      # début fenêtre régression E
95 E_EPS_MAX = 0.010      # fin fenêtre régression E --> norme ISO? 5% ?
96 OFFSET_YIELD = 0.002   # offset 0,2 %
97
98 #
99 # HELPERS  NOM D'ÉPROUVETTE
100 #
101
102 def get_batch(name: str) -> str:
103     """'M7-45' 'M', 'Ster45' 'Ster'"""
104     return "Ster" if name.startswith("Ster") else "M"
105
106
107 def get_orientation(name: str) -> str:
108     """
109     Extrait l'angle depuis le nom.
110     'M7-45' '45'
111     'Ster0' '0'
112     'Ster45' '45'
113     'Ster90' '90'
114     """
115     if name.startswith("Ster"):
116         # angle = tout ce qui suit "Ster"
117         angle = name[4:]
118         return angle if angle in ORIENTATIONS else "unknown"
119     # format M{n}-{angle}
120     parts = name.split("-")
121     return parts[-1] if len(parts) >= 2 else "unknown"
122
123

```

```

124 #
125 # CHARGEMENT DES XLSX
126 #
127
128 def load_all_xlsx(folder: str) -> dict:
129     """
130     Charge tous les Test-*.xlsx du dossier.
131     Retourne {specimen_name: {force, defo, b, h, file}}
132
133     Fichiers avec < 2 onglets (résumé sans données) ignorés.
134     Doublons on garde le fichier avec le plus de points.
135     """
136     files = sorted(glob.glob(os.path.join(folder, "Test-*.xlsx")))
137     loaded: dict = {}
138
139     for fpath in files:
140         wb = openpyxl.load_workbook(fpath, read_only=True, data_only=True)
141
142         if len(wb.worksheets) < 2:
143             wb.close()
144             continue
145
146         ws_results = wb.worksheets[0]
147         ws_values = wb.worksheets[1]
148
149         rows_res = list(ws_results.iter_rows(max_row=3, values_only=True))
150         if len(rows_res) < 3:
151             wb.close()
152             continue
153
154         # Ligne 2 : (None, datetime, specimen_name, Fmax, a0=h, b0=b, S0)
155         geom = rows_res[2]
156         specimen_name = geom[2] if geom[2] is not None else None
157         if specimen_name is None:
158             wb.close()
159             continue
160         specimen_name = str(specimen_name)
161
162         try:
163             h = float(geom[4]) # a0 hauteur (direction chargement) [mm]
164             b = float(geom[5]) # b0 largeur [mm]
165         except (TypeError, IndexError, ValueError):
166             wb.close()
167             continue
168
169         forces, defos = [], []
170         for row in ws_values.iter_rows(min_row=4, values_only=True):
171             if row[1] is not None and row[2] is not None:
172                 try:
173                     forces.append(float(row[1]))
174                     defos.append(float(row[2]))
175                 except (ValueError, TypeError):
176                     continue
177         wb.close()
178
179         if len(forces) < 20:
180             print(f"[SKIP] {os.path.basename(fpath)} ({specimen_name}) "
181                   f"{len(forces)} points, ignoré")
182             continue

```

```

183
184     if specimen_name in loaded:
185         existing_n = len(loaded[specimen_name]["force"])
186         if len(forces) <= existing_n:
187             print(f"[SKIP] {os.path.basename(fpath)} doublon {specimen_name} "
188                   f"({len(forces)} pts {existing_n} pts déjà chargés)")
189             continue
190         print(f"[REPLACE] {specimen_name} {os.path.basename(fpath)} "
191               f"({len(forces)} pts > {existing_n} pts)")
192
193     loaded[specimen_name] = {
194         "force": np.array(forces, dtype=float),
195         "defo": np.array(defos, dtype=float),
196         "b": b, "h": h,
197         "file": os.path.basename(fpath),
198     }
199
200     # Rapport de chargement
201     m_specimens = sorted(k for k in loaded if get_batch(k) == "M")
202     ster_specimens = sorted(k for k in loaded if get_batch(k) == "Ster")
203     print(f"\n {len(loaded)} éprouvettes chargées")
204     print(f" Batch M      ({len(m_specimens)}) : {m_specimens}")
205     print(f" Batch Ster ({len(ster_specimens)}) : {ster_specimens}")
206
207     # Signalement des données manquantes
208     expected_M = [f"M{n}-{a}" for n in range(5, 10) for a in ORIENTATIONS]
209     expected_S = [f"Ster{a}" for a in ORIENTATIONS]
210     missing = [e for e in expected_M + expected_S if e not in loaded]
211     if missing:
212         print(f" Manquant(s) : {missing}")
213
214     return loaded
215
216
217 #
218 # CONVERSION F,      _flex, _flex
219 #
220
221 def convert_to_flex(
222     force: np.ndarray, defo: np.ndarray,
223     b: float, h: float, L: float,
224 ) -> tuple:
225     """
226     _flex = 3FL / (2bh)      [MPa]
227     _flex = 6h / L          []
228     """
229     return 6.0 * h * defo / L**2, 3.0 * force * L / (2.0 * b * h**2)
230
231
232 #
233 # NETTOYAGE POST-RUPTURE
234 #
235
236 def clean_after_break(
237     stress: np.ndarray, strain: np.ndarray,
238     smooth_window: int = 11, drop_factor: float = 0.82,
239 ) -> tuple:
240     n = len(stress)
241     if n < smooth_window + 2:

```

```

242     return stress, strain
243     kernel = np.ones(smooth_window) / smooth_window
244     s_smooth = np.convolve(stress, kernel, mode="same")
245     idx_peak = int(np.argmax(s_smooth))
246     sigma_max = s_smooth[idx_peak]
247     idx_break = n
248     for i in range(idx_peak + 1, n):
249         if s_smooth[i] < drop_factor * sigma_max:
250             idx_break = i
251         break
252     return sc.savgol_filter(stress[:idx_break],21,3), sc.savgol_filter(strain[:idx_break
253 ],21,3)
254
255 #
256 # MODULE DE YOUNG
257 #
258
259 def extract_modulus(
260     strain: np.ndarray, stress: np.ndarray,
261     eps_min: float = E_EPS_MIN, eps_max: float = E_EPS_MAX,
262 ) -> Optional[dict]:
263     mask = (strain >= eps_min) & (strain <= eps_max) & (stress > 0)
264     if mask.sum() < 5:
265         return None
266     slope, intercept, r, *_ = sp_stats.linregress(strain[mask], stress[mask])
267     return {"E": slope, "R2": r**2, "intercept": intercept}
268
269
270 #
271 # PSEUDO-LIMITE ÉLASTIQUE OFFSET 0,2 %
272 #
273
274 def find_yield_offset(
275     strain: np.ndarray, stress: np.ndarray,
276     E: float, offset: float = OFFSET_YIELD,
277 ) -> tuple:
278     diff = stress - E * (strain - offset)
279     crossings = np.where(np.diff(np.sign(diff)))[0]
280     if len(crossings) == 0:
281         return np.nan, np.nan
282     i = crossings[0]
283     d1, d2, e1, e2 = diff[i], diff[i+1], strain[i], strain[i+1]
284     eps_y = e1 - d1 * (e2 - e1) / (d2 - d1)
285     sig_y = float(np.interp(eps_y, [e1, e2], [stress[i], stress[i+1]]))
286     return float(eps_y), sig_y
287
288
289 #
290 # TÉNACITÉ
291 #
292
293 def toughness(strain: np.ndarray, stress: np.ndarray) -> float:
294     """ d [MPa = mJ/mm] """
295     # np.trapezoid (NumPy 2.0) replace np.trapz (NumPy < 2.0)
296     _trapz = getattr(np, "trapezoid", None) or getattr(np, "trapz")
297     return float(_trapz(stress, strain))
298
299

```

```

300 #
301 # BOUCLE PRINCIPALE
302 #
303
304 raw_data = load_all_xlsx(XLSX_FOLDER)
305
306 records = []
307 curves = {} # {name: (eps, sig, orientation, batch)}
308
309 for name, d in raw_data.items():
310     b, h, L = d["b"], d["h"], L_SPAN
311     I = b * h**3 / 12.0
312     orientation = get_orientation(name)
313     batch = get_batch(name)
314
315     force = d["force"].copy()
316     defo = d["defo"].copy()
317
318     valid = np.isfinite(force) & np.isfinite(defo)
319     force, defo = force[valid], defo[valid]
320     order = np.argsort(defo)
321     force, defo = force[order], defo[order]
322     defo = defo - defo[0] # remise à zéro
323
324     eps, sig = convert_to_flex(force, defo, b, h, L)
325     sig, eps = clean_after_break(sig, eps)
326
327     if len(sig) < 15:
328         print(f"[SKIP] {name} {len(sig)} points après nettoyage")
329         continue
330
331     curves[name] = (eps.copy(), sig.copy(), orientation, batch)
332
333     # Module E
334     mod = extract_modulus(eps, sig)
335     if mod is None:
336         print(f"[WARN] {name} régression E échouée")
337         E, R2_E = np.nan, np.nan
338     else:
339         E, R2_E = mod["E"], mod["R2"]
340
341     # Cohérence F/ direct
342     mask_win = (eps >= E_EPS_MIN) & (eps <= E_EPS_MAX) & (sig > 0)
343     if mask_win.sum() >= 5:
344         slope_FD, *_ = sp_stats.linregress(
345             defo[:len(eps)][mask_win], force[:len(eps)][mask_win]
346         )
347         E_direct = (L**3 / (48.0 * I)) * slope_FD
348     else:
349         E_direct = np.nan
350
351     eps_y, sig_y = (
352         find_yield_offset(eps, sig, E) if not np.isnan(E) else (np.nan, np.nan)
353     )
354
355     idx_max = int(np.argmax(sig))
356     sig_flex_max = float(sig[idx_max])
357     eps_flex_max = float(eps[idx_max])
358

```

```

359     records.append({
360         "name":         name,
361         "batch":        batch,
362         "orientation":  orientation,
363         "file":         d["file"],
364         "b_mm":         round(b, 3),
365         "h_mm":         round(h, 3),
366         "L_mm":         L,
367         "I_mm4":        round(I, 4),
368         "E":            round(E, 1),
369         "E_direct":     round(E_direct, 1),
370         "R2_E":         round(R2_E, 5),
371         "sig_yield":    round(sig_y, 3),
372         "eps_yield":    round(eps_y, 6),
373         "sig_flex_max": round(sig_flex_max, 2),
374         "eps_flex_max": round(eps_flex_max, 6),
375         "sig_break":    round(float(sig[-1]), 2),
376         "eps_break":    round(float(eps[-1]), 6),
377         "toughness":    round(toughness(eps, sig), 4),
378     })
379
380 results = pd.DataFrame(records)
381 results.to_csv("resultats_flexion.csv", index=False, float_format="%.4f")
382
383 print("\n=== RÉSULTATS INDIVIDUELS ===")
384 cols_show = ["name", "batch", "orientation", "b_mm", "h_mm",
385             "E", "R2_E", "sig_yield", "sig_flex_max",
386             "eps_flex_max", "eps_break", "toughness"]
387 print(results[cols_show].to_string(index=False))
388
389 #
390 # STATISTIQUES
391 #
392
393 STAT_COLS = {
394     "E (MPa)":         ("E", 1.0),
395     "_flex_max (MPa)": ("sig_flex_max", 1.0),
396     "_flex_max (%)":  ("eps_flex_max", 100.0),
397     "_yield (MPa)":   ("sig_yield", 1.0),
398     "_rupture (%)":   ("eps_break", 100.0),
399     "Ténacité (mJ/mm)": ("toughness", 1.0),
400 }
401
402
403 for batch_label in BATCHES:
404     sub = results[results["batch"] == batch_label]
405     if sub.empty:
406         continue
407     print(f"\n{' '*55}")
408     print(f"  STATISTIQUES  Batch {batch_label}")
409     print(f"{' '*55}")
410     for label, (col, scale) in STAT_COLS.items():
411         print(f"\n {label} ")
412         tbl = sub.groupby("orientation")[col].agg(
413             n="count", mean="mean", std="std", min="min", max="max"
414         ).copy()
415         tbl[["mean", "std", "min", "max"]] *= scale
416         tbl["CV%"] = (tbl["std"] / tbl["mean"] * 100).round(1)
417         # Réordonner selon les orientations disponibles

```

```

418     tbl = tbl.reindex([o for o in ORIENTATIONS if o in tbl.index])
419     print(tbl.round(3))
420
421
422 #
423 # PRÉPARATION DES GROUPEES POUR LES GRAPHIQUES
424 #
425
426 # groups[(batch, orientation)] = [liste de noms]
427 groups = {(bat, ori): [] for bat in BATCHES for ori in ORIENTATIONS}
428 for name, (eps, sig, ori, bat) in curves.items():
429     key = (bat, ori)
430     if key in groups:
431         groups[key].append(name)
432
433
434 #
435 # FIG 1 Courbes individuelles batch M, par orientation
436 #
437
438 fig, axes = plt.subplots(1, 3, figsize=(15, 5), sharey=True)
439 # fig.suptitle("Courbes _flex _flex / Batch M", fontweight="bold")
440
441 for ax, ori in zip(axes, ORIENTATIONS):
442     color = ORI_COLOR[ori]
443     for i, name in enumerate(groups[("M", ori)]):
444         eps, sig, *_ = curves[name]
445         ax.plot(eps * 100, sig,
446                 color=color,
447                 linestyle=LINESTYLES[i % len(LINESTYLES)],
448                 lw=1.8, alpha=0.85, label=name)
449     ax.set_title(ORI_LABEL[ori], fontweight="bold")
450     ax.set_xlabel("_flex (%)")
451     ax.set_xlim(left=-0.05)
452     ax.set_ylim(bottom=-2)
453     ax.legend(loc="upper left", fontsize=8)
454
455 axes[0].set_ylabel("_flex (MPa)")
456 plt.tight_layout()
457 plt.show()
458
459
460 # #
461 # # FIG 2 Courbes moyennes / Batch M
462 # #
463
464 # eps_common = np.linspace(0, 0.08, 500)
465
466 # fig, axes = plt.subplots(1, 3, figsize=(15, 5), sharey=True)
467 # fig.suptitle("Courbes moyennes / Batch M", fontweight="bold")
468
469 # for ax, ori in zip(axes, ORIENTATIONS):
470 #     color = ORI_COLOR[ori]
471 #     names = groups[("M", ori)]
472 #     if not names:
473 #         ax.set_title(f"{ORI_LABEL[ori]} (aucune donnée)")
474 #         continue
475
476 #     mat = np.array([

```

```

477 #         np.interp(eps_common, curves[n][0], curves[n][1], left=np.nan, right=np.nan)
478 #         for n in names
479 #     ])
480 #     mean = np.nanmean(mat, axis=0)
481 #     std = np.nanstd(mat, axis=0, ddof=1 if len(names) > 1 else 0)
482
483 #     ax.plot(eps_common * 100, mean, color=color, lw=2.2, label="Moyenne")
484 #     ax.fill_between(eps_common * 100, mean - std, mean + std,
485 #                     color=color, alpha=0.20, label="1")
486 #     ax.set_title(ORI_LABEL[ori], fontweight="bold")
487 #     ax.set_xlabel("_flex (%)")
488 #     ax.legend(loc="upper left")
489
490 # axes[0].set_ylabel("_flex (MPa)")
491 # plt.tight_layout()
492 # plt.show()
493
494
495 #
496 # FIG 3 Barres moyennes      / Batch M
497 #
498
499 BAR_PROPS = [
500     ("E",          1.0,   "E (MPa)"),
501     # ("sig_flex_max", 1.0,   " flex max (MPa)"),
502     # ("eps_flex_max", 100.0, " flex max (%)" ),
503     # ("sig_yield",   1.0,   " yield (MPa)"),
504     # ("eps_break",   100.0, " rupture (%)" ),
505     ("toughness",    1.0,   "Ténacité (mJ/mm)" ),
506 ]
507
508 sub_M = results[results["batch"] == "M"]
509
510 fig, axes = plt.subplots(1, 2, figsize=(14, 9)) #2, 3 if all prop in BAR_PROPS
511 # fig.suptitle("Propriétés en flexion Batch M (moyennes )", fontweight="bold")
512 axes = axes.flatten()
513
514 for ax, (col, scale, label) in zip(axes, BAR_PROPS):
515     means, stds, ns = [], [], []
516     for ori in ORIENTATIONS:
517         sub = sub_M[sub_M["orientation"] == ori][col].dropna() * scale
518         means.append(sub.mean() if len(sub) else np.nan)
519         stds.append(sub.std(ddof=1) if len(sub) > 1 else 0.0)
520         ns.append(len(sub))
521
522     x = np.arange(len(ORIENTATIONS))
523     colors = [ORI_COLOR[o] for o in ORIENTATIONS]
524     xlabels = [ORI_LABEL[o] for o in ORIENTATIONS]
525     ymax = np.nanmax(means) if not all(np.isnan(means)) else 1.0
526
527     bars = ax.bar(x, means, color=colors, alpha=0.70, edgecolor="k", linewidth=0.8)
528     ax.errorbar(x, means, yerr=stds, fmt="none", color="k",
529                capsize=5, capthick=1.2, lw=1.2, zorder=4)
530
531     for xi, m, s, n in zip(x, means, stds, ns):
532         if np.isnan(m):
533             ax.text(xi, ymax * 0.1, "N/A", ha="center", fontsize=8, color="grey")
534             continue
535         ax.text(xi, m + s + ymax * 0.02, f"n={n}",

```

```

536         ha="center", va="bottom", fontsize=8)
537     cv = (s / m * 100) if m else 0
538     ax.text(xi, m * 0.45, f"CV={cv:.0f}%",
539           ha="center", va="center",
540           fontsize=7, color="white", fontweight="bold")
541
542     ax.set_xticks(x)
543     ax.set_xticklabels(xlabels)
544     ax.set_ylabel(label)
545     ax.set_title(label)
546     ax.set_ylim(0, ymax * 1.30)
547
548 plt.tight_layout()
549 plt.show()
550
551
552 # #
553 # # FIG 4 Superposition M (moy ) + Ster, par orientation
554 # # Comparaison directe batch stérilisé vs non stérilisé
555 # #
556
557 # fig, axes = plt.subplots(1, 3, figsize=(15, 5), sharey=True)
558 # fig.suptitle("Batch M (moy ) vs Batch Ster / par orientation",
559 #             fontweight="bold")
560
561 # for ax, ori in zip(axes, ORIENTATIONS):
562 #     color = ORI_COLOR[ori]
563
564 #     # Moyenne batch M
565 #     names_M = groups[("M", ori)]
566 #     if names_M:
567 #         mat = np.array([
568 #             np.interp(eps_common, curves[n][0], curves[n][1],
569 #                       left=np.nan, right=np.nan)
570 #             for n in names_M
571 #         ])
572 #         mean = np.nanmean(mat, axis=0)
573 #         std = np.nanstd(mat, axis=0, ddof=1 if len(names_M) > 1 else 0)
574
575 #         ax.plot(eps_common * 100, mean,
576 #               color=color, lw=2.0, ls="-",
577 #               label=f"M {ORI_LABEL[ori]} (n={len(names_M)})")
578 #         ax.fill_between(eps_common * 100, mean - std, mean + std,
579 #               color=color, alpha=0.15)
580
581 #     # Courbe Ster (si disponible)
582 #     names_S = groups[("Ster", ori)]
583 #     for name in names_S:
584 #         eps, sig, *_ = curves[name]
585 #         ax.plot(eps * 100, sig,
586 #               color=color, lw=2.2, ls="--",
587 #               label=f"{name} (Ster)")
588
589 #     if not names_S:
590 #         ax.text(0.5, 0.5, "Ster absent",
591 #               transform=ax.transAxes,
592 #               ha="center", va="center",
593 #               fontsize=9, color="grey", style="italic")
594

```

```

595 # ax.set_title(ORI_LABEL[ori], fontweight="bold")
596 # ax.set_xlabel("_flex (%)")
597 # ax.set_xlim(left=-0.05)
598 # ax.set_ylim(bottom=-2)
599 # ax.legend(loc="upper left", fontsize=8)
600
601 # axes[0].set_ylabel("_flex (MPa)")
602 # plt.tight_layout()
603 # plt.show()
604
605
606 #
607 # FIG 5 Barres M vs Ster côte à côte (propriétés clés)
608 #
609
610 KEY_PROPS = [
611     ("E", 1.0, "E (MPa)"),
612     ("sig_flex_max", 1.0, " flex max (MPa)"),
613     ("toughness", 1.0, "Ténacité (mJ/mm)"),
614 ]
615
616 fig, axes = plt.subplots(1, 3, figsize=(14, 5))
617 # fig.suptitle("Comparaison M vs Ster / propriétés clés par orientation",
618 # fontweight="bold")
619
620 bar_width = 0.35
621 x = np.arange(len(ORIENTATIONS))
622
623 for ax, (col, scale, label) in zip(axes, KEY_PROPS):
624     for bi, (bat, offset, hatch) in enumerate([("M", -bar_width/2, ""),
625                                                 ("Ster", +bar_width/2, "//")]):
626         means, stds = [], []
627         for ori in ORIENTATIONS:
628             sub = results[
629                 (results["batch"] == bat) & (results["orientation"] == ori)
630             ][col].dropna() * scale
631             means.append(sub.mean() if len(sub) else np.nan)
632             stds.append(sub.std(ddof=1) if len(sub) > 1 else 0.0)
633
634         colors = [ORI_COLOR[o] for o in ORIENTATIONS]
635
636         ax.bar(x + offset, means, bar_width,
637             color=colors, alpha=(0.75 if bat == "M" else 0.40),
638             edgecolor="k", linewidth=0.8,
639             hatch=hatch, label=f"Batch {bat}")
640         ax.errorbar(x + offset, means, yerr=stds,
641             fmt="none", color="k",
642             capsize=4, capthick=1.0, lw=1.0, zorder=4)
643
644         for xi, m, s in zip(x + offset, means, stds):
645             if not np.isnan(m):
646                 ax.text(xi, m + s + max(filter(lambda v: not np.isnan(v),
647                                                 means + [0])) * 0.02,
648                     bat, ha="center", va="bottom", fontsize=7)
649
650         ax.set_xticks(x)
651         ax.set_xticklabels([ORI_LABEL[o] for o in ORIENTATIONS])
652         ax.set_ylabel(label)
653         ax.set_title(label)

```

```

654     ymax = results[col].dropna().max() * scale
655     ax.set_ylim(0, ymax * 1.30 if not np.isnan(ymax) else 1)
656
657 axes[0].legend(loc="upper right", fontsize=9)
658 plt.tight_layout()
659 plt.show()
660
661
662 # #
663 # # FIG 6 Cohérence E (/ vs F/, droite 1:1)
664 # #
665
666 # sub_v = results.dropna(subset=["E", "E_direct"])
667 # if len(sub_v) >= 2:
668 #     fig, ax = plt.subplots(figsize=(6, 5))
669 #     fig.suptitle("Cohérence E voie / vs F/", fontweight="bold")
670
671 #     for ori in ORIENTATIONS:
672 #         for bat in BATCHES:
673 #             sub = sub_v[(sub_v["orientation"] == ori) & (sub_v["batch"] == bat)]
674 #             if sub.empty:
675 #                 continue
676 #             mk = ORI_MARKER[ori]
677 #             co = ORI_COLOR[ori]
678 #             ax.scatter(sub["E"], sub["E_direct"],
679 #                 color=co, marker=mk,
680 #                 s=70 if bat == "M" else 120,
681 #                 alpha=1.0 if bat == "M" else 0.6,
682 #                 edgecolors="k" if bat == "Ster" else "none",
683 #                 linewidths=1.2,
684 #                 zorder=3,
685 #                 label=f"{ORI_LABEL[ori]} {bat}")
686 #             for _, row in sub.iterrows():
687 #                 ax.annotate(row["name"], (row["E"], row["E_direct"] * 1.003),
688 #                     fontsize=7, alpha=0.55)
689
690 #             lims = [sub_v[["E", "E_direct"]].min().min() * 0.95,
691 #                 sub_v[["E", "E_direct"]].max().max() * 1.05]
692 #             ax.plot(lims, lims, "--", color="grey", lw=1, label="1:1", zorder=0)
693 #             ax.set_xlim(lims); ax.set_ylim(lims)
694 #             ax.set_aspect("equal", "box")
695 #             ax.set_xlabel("E via _flex/_flex (MPa)")
696 #             ax.set_ylabel("E via F/ direct (MPa)")
697 #             ax.legend(fontsize=7, ncol=2)
698 #             plt.tight_layout()
699 #             plt.show()
700
701
702 #
703 # FIG 7 R des régressions E
704 #
705
706 fig, ax = plt.subplots(figsize=(11, 4))
707 fig.suptitle("Qualité de la régression linéaire (R) pour E", fontweight="bold")
708
709 for ori in ORIENTATIONS:
710     for bat in BATCHES:
711         sub = results[
712             (results["orientation"] == ori) & (results["batch"] == bat)

```

```

713     ].dropna(subset=["R2_E"])
714     if sub.empty:
715         continue
716     ax.scatter(sub["name"], sub["R2_E"],
717               color=ORI_COLOR[ori],
718               marker=ORI_MARKER[ori],
719               s=60 if bat == "M" else 100,
720               edgecolors="k" if bat == "Ster" else "none",
721               linewidths=1.2,
722               zorder=3,
723               label=f"{ORI_LABEL[ori]} {bat}")
724
725 ax.axhline(0.999, color="r", ls="--", lw=1, alpha=0.7, label="R=0,999")
726 ax.set_xlabel("Éprouvette")
727 ax.set_ylabel("R")
728 ax.tick_params(axis="x", rotation=45)
729 ax.yaxis.set_major_formatter(mticker.FormatStrFormatter("%.4f"))
730 ax.legend(fontsize=8, ncol=3)
731 plt.tight_layout()
732 plt.show()

```

B.3 Calcul du degré de conversion par spectroscopie Raman

```

1  # -*- coding: utf-8 -*-
2  """
3  Raman_improved.py
4  =====
5  Analyse du DC par spectroscopie Raman.
6
7  Structure:
8      1. Configuration
9      2. Fonctions
10     3. Hardcoded-data pipeline (baseline-corrected + SG-smoothed) # mesures labo du soft
11     4. Raw-file pipeline (reads .txt spectra, optional)
12     5. Plots
13  """
14
15 import numpy as np
16 import pandas as pd
17 import matplotlib.pyplot as plt
18 import matplotlib.ticker as mticker
19 from scipy.optimize import curve_fit
20
21 # =====
22 # 1. CONFIGURATION
23 # =====
24
25 PEAKS = {"C=C aliphatic": 1448, "C=C vinyl": 1639, "C=O ester": 1760}
26 WINDOW = 5 # integration half-window (cm-1)
27 REPLICATES = [1, 2, 3]
28
29 NAMES = ["NP", "NO", "N4", "N9", "B", "C", "D", "E", "CO", "C4", "C9", "H"]
30 # ---> A and F dropped out
31 # Exposure time mapping (minutes)

```

```

32 TIME_MAP = {
33     "NO": 0,
34     "B": 90 / 60,
35     "C": 180 / 60,
36     "D": 300 / 60,
37     "E": 600 / 60,
38     "CO": 1500 / 60,
39     "H": 1800 / 60,
40 }
41
42 # Label overrides
43 LABEL_DISPLAY = {
44     "NO": "t = 0", "B": "1.5 min", "C": "3 min",
45     "D": "5 min", "E": "10 min", "CO": "25 min", "H": "30 min",
46 }
47
48 # Global matplotlib style
49 plt.rcParams.update({
50     # Fonte
51     "font.family": "DejaVu Sans",
52     "font.size": 11,
53
54     # Axes
55     "axes.titlesize": 12,
56     "axes.labelsize": 11,
57     "axes.spines.top": False,
58     "axes.spines.right": False,
59
60     # Ticks
61     "xtick.labelsize": 10,
62     "ytick.labelsize": 10,
63
64     # Grille
65     "axes.grid": True,
66     "grid.alpha": 0.25,
67     "grid.linestyle": ":",
68
69     # Lignes & marqueurs
70     "lines.linewidth": 1.6,
71     "lines.markersize": 6,
72
73     # Légende
74     "legend.fontsize": 9,
75     "legend.framealpha": 0.7,
76     "legend.edgecolor": "0.8",
77
78     # Résolution
79     "figure.dpi": 130,
80     "savefig.dpi": 300,
81     "savefig.bbox": "tight",
82 })
83
84 PALETTE = {
85     "sw": "#2166ac", # consistent color per dataset
86     "raw": "#d6604d", # software-processed (blue)
87     "fit": "#1a1a2e", # raw-file data (red)
88     "np": "#4dac26", # sigmoid fit (dark)
89     # non-polymerised ref (green)
90 }

```

```

91
92 # =====
93 # 2. FUNCTIONS
94 # =====
95
96 def integrate_peak(wave: np.ndarray, intensity: np.ndarray,
97                   center: float, hw: float = WINDOW) -> float:
98     """Trapezoidal integration within [center-hw, center+hw]."""
99     mask = (wave > center - hw) & (wave < center + hw)
100     return float(np.trapz(intensity[mask], wave[mask]))
101
102
103 def compute_dc(I_vinyl: float, I_ester: float, ref_ratio: float) -> float:
104     """DC = 1 (I_vinyl / I_ester) / ref_ratio"""
105     return 1.0 - (I_vinyl / I_ester) / ref_ratio
106
107
108 def propagate_dc_error(I_vinyl, I_ester, s_vinyl, s_ester,
109                       ref_ratio: float) -> float:
110     """
111     First-order error propagation on DC = 1 R/ref_ratio,
112     where R = I_vinyl / I_ester.
113     """
114     R = I_vinyl / I_ester
115     dR = R * np.sqrt((s_vinyl / I_vinyl)**2 + (s_ester / I_ester)**2)
116     return dR / ref_ratio
117
118
119 def build_dc_dataframe(mean_df: pd.DataFrame, std_df: pd.DataFrame,
120                       ref_sample: str = "NP") -> pd.DataFrame:
121     """Compute DC and its uncertainty for every sample."""
122     ref_ratio = mean_df.loc[ref_sample, "I1639"] / mean_df.loc[ref_sample, "I1760"]
123     records = []
124     for sample in mean_df.index:
125         I1639 = mean_df.loc[sample, "I1639"]
126         I1760 = mean_df.loc[sample, "I1760"]
127         dc = compute_dc(I1639, I1760, ref_ratio)
128         dc_err = propagate_dc_error(I1639, I1760,
129                                    std_df.loc[sample, "I1639"],
130                                    std_df.loc[sample, "I1760"],
131                                    ref_ratio)
132         records.append({"sample": sample, "DC": dc, "DC_std": dc_err})
133     return pd.DataFrame(records).set_index("sample")
134
135
136 def sigmoid_model(t, DC_inf, DC_0, k):
137     """
138     Mono-exponential approach to plateau:
139     DC(t) = DC_inf - (DC_inf - DC_0) * exp(-k * t)
140
141     Physically: DC_0 = conversion at t=0 (dark reaction during printing),
142                 DC_inf = plateau conversion, k = rate constant (min-1).
143     """
144     return DC_inf - (DC_inf - DC_0) * np.exp(-k * t)
145
146
147 # =====
148 # 3. HARDCODED DATA (baseline-corrected + Savitzky-Golay) --> from software data
149 # =====

```

```

150 # Format: {sample: [[I1448, I1639, I1760], ...]} 3 replicates each
151
152 I_SOFTWARE = {
153     "NP": [[27199, 49512, 12942], [23443, 43500, 11261], [25862, 48506, 12580]],
154     "NO": [[67976, 30787, 31433], [67673, 30526, 31349], [76819, 36107, 35938]],
155     "N4": [[61832, 28597, 31778], [73894, 35466, 38831], [54439, 26569, 29042]],
156     "N9": [[67714, 29523, 35758], [71456, 30777, 37241], [70253, 30656, 37685]],
157     "B": [[77251, 14364, 33346], [83761, 16146, 35803], [92426, 17458, 40075]],
158     "C": [[66684, 11041, 28908], [80673, 12957, 33353], [81993, 13248, 35568]],
159     "D": [[91323, 15255, 39970], [92723, 15099, 40753], [88002, 14300, 38408]],
160     "E": [[73512, 11158, 31964], [77543, 11696, 33303], [88122, 12924, 37654]],
161     "CO": [[75807, 12707, 33815], [66819, 10603, 28635], [75941, 11669, 32454]],
162     "C4": [[43453, 7938, 19930], [61296, 12003, 29991], [70217, 13934, 34027]],
163     "C9": [[77390, 15370, 38637], [67684, 13125, 33364], [71359, 14443, 35253]],
164     "H": [[77510, 12000, 33700], [73395, 10843, 32471], [77192, 12176, 33273]],
165 }
166
167 rows_sw = []
168 for sample, reps in I_SOFTWARE.items():
169     for rep in reps:
170         rows_sw.append([sample] + rep)
171
172 df_sw = pd.DataFrame(rows_sw, columns=["sample", "I1448", "I1639", "I1760"])
173 grp_sw = df_sw.groupby("sample")
174 dc_sw = build_dc_dataframe(grp_sw.mean(), grp_sw.std())
175 dc_sw["time"] = dc_sw.index.map(TIME_MAP)
176
177 print(" DC (software: baseline corr. + SG smoothing) ")
178 print(dc_sw.round(4).sort_values("time"))
179
180
181 # =====
182 # 4. RAW-FILE PIPELINE (reads spectra .txt, optional)
183 # =====
184 # Wrapped in try/except so the script runs even without the files.
185
186 dc_raw = None
187 try:
188     rows_raw = []
189     for sample in NAMES:
190         for rep in REPLICATES:
191             data = pd.read_csv(
192                 f"{sample} -{rep}_Acq1.txt",
193                 sep=r"\s+", comment="#", header=None
194             )
195             wave = data[0].to_numpy()
196             intensity = data[1].to_numpy()
197             peaks_int = [integrate_peak(wave, intensity, c)
198                         for c in PEAKS.values()]
199             rows_raw.append([sample, rep] + peaks_int)
200
201 df_raw = pd.DataFrame(rows_raw,
202                       columns=["sample", "rep", "I1448", "I1639", "I1760"])
203 grp_raw = df_raw.groupby("sample")
204 dc_raw = build_dc_dataframe(grp_raw.mean(), grp_raw.std())
205 dc_raw["time"] = dc_raw.index.map(TIME_MAP)
206
207 print("\n DC (raw spectra: trapezoidal integration) ")
208 print(dc_raw.round(4).sort_values("time"))

```

```

209
210 except FileNotFoundError:
211     print("\n[Info] Raw .txt files not found  raw pipeline skipped.")
212
213
214 # =====
215 # 5. PLOTS
216 # =====
217
218 # -----
219 # Helper: prepare time-series data
220 # -----
221 def time_series(dc_df: pd.DataFrame):
222     d = dc_df.dropna(subset=["time"]).sort_values("time")
223     return d["time"].values, d["DC"].values, d["DC_std"].values, d.index.tolist()
224
225
226 # -----
227 # 5a. DC vs Time  software data + exponential fit
228 # -----
229 t_sw, dc_sw_val, dc_sw_err, labels_sw = time_series(dc_sw)
230
231 # Fit
232 try:
233     p0 = [0.95, dc_sw_val[0], 0.5]
234     popt, pcov = curve_fit(sigmoid_model, t_sw, dc_sw_val,
235                           p0=p0, bounds=([0, 0, 0], [1, 1, 50]),
236                           sigma=dc_sw_err, absolute_sigma=True, maxfev=5000)
237     DC_inf, DC_0, k_fit = popt
238     perr = np.sqrt(np.diag(pcov))
239     t_fit = np.linspace(0, t_sw.max() * 1.05, 400)
240     y_fit = sigmoid_model(t_fit, *popt)
241     fit_ok = True
242     print("\n Exponential fit (software) ")
243     print(f"  DC_inf = {DC_inf:.4f}  {perr[0]:.4f}")
244     print(f"  DC_0   = {DC_0:.4f}    {perr[1]:.4f}")
245     print(f"  k      = {k_fit:.4f}    {perr[2]:.4f} min")
246 except RuntimeError:
247     fit_ok = False
248     print("[Warning] Curve fitting did not converge.")
249
250 fig, ax = plt.subplots(figsize=(8, 4.5))
251
252 ax.errorbar(t_sw, dc_sw_val, yerr=dc_sw_err,
253             fmt="o", color=PALETTE["sw"], capsize=4, capthick=1.2,
254             elinewidth=1.0, markersize=6, label="DC mesurés", zorder=5)
255
256 if fit_ok:
257     ax.plot(t_fit, y_fit, color=PALETTE["fit"], lw=1.8, ls="--",
258            label=rf"Fit: $DC_{\infty}$={DC_inf:.2f}$, $k$={k_fit:.2f}$ min$^{{-1}}$")
259
260 # Sample labels with smart offset to avoid overlap
261 offsets = [(3, 6)] * len(labels_sw)
262 for i, lbl in enumerate(labels_sw):
263     ax.annotate(lbl, xy=(t_sw[i], dc_sw_val[i]),
264                xytext=offsets[i], textcoords="offset points",
265                fontsize=8.5, color="#333333", ha="left")
266
267 ax.set_xlabel("Temps d'exposition [min]")

```

```

268 ax.set_ylabel("Degrée de Conversion")
269 ax.set_title("(Correction de la baseline + lissage par SavitzkyGolay)")
270 ax.set_xlim(-0.5, t_sw.max() + 2)
271 ax.set_ylim(0, 1.05)
272 ax.yaxis.set_major_formatter(mticker.PercentFormatter(xmax=1, decimals=0))
273 ax.legend(loc="lower right")
274 ax.grid(True, alpha=0.3, linestyle=":")
275 fig.tight_layout()
276 fig.savefig("DC_vs_time_sw.png")
277 plt.show()
278
279
280 # -----
281 # 5b. Comparison: raw vs software (if raw available)
282 # -----
283 if dc_raw is not None:
284     t_r, dc_r_val, dc_r_err, labels_r = time_series(dc_raw)
285
286     fig, ax = plt.subplots(figsize=(8, 4.5))
287
288     ax.errorbar(t_r, dc_r_val, yerr=dc_r_err,
289                 fmt="s--", color=PALETTE["raw"], capsize=4, capthick=1,
290                 elinewidth=1.0, markersize=6,
291                 label="Raw spectra (trapz integration)")
292     ax.errorbar(t_sw, dc_sw_val, yerr=dc_sw_err,
293                 fmt="o-", color=PALETTE["sw"], capsize=4, capthick=1,
294                 elinewidth=1.0, markersize=6,
295                 label="Processed (baseline + SG)")
296
297     ax.set_xlabel("Exposure time (min)")
298     ax.set_ylabel("Degree of Conversion")
299     ax.set_title("DC vs time pipeline comparison")
300     ax.set_ylim(0, 1.05)
301     ax.yaxis.set_major_formatter(mticker.PercentFormatter(xmax=1, decimals=0))
302     ax.legend()
303     ax.grid(True, alpha=0.3, linestyle=":")
304     fig.tight_layout()
305     fig.savefig("DC_comparison.png")
306     plt.show()
307
308
309 # -----
310 # 5c. Bar chart all samples (including spatial: N4, N9, C4, C9)
311 # -----
312 # Separate time-series and spatial-replicate groups
313 TIME_SAMPLES = list(TIME_MAP.keys())
314 SPATIAL_SAMPLES = [s for s in NAMES if s not in TIME_SAMPLES and s != "NP"]
315
316 fig, axes = plt.subplots(1, 2, figsize=(12, 4.5),
317                          gridspec_kw={"width_ratios": [2.5, 1]})
318
319 # Left panel: time-series bar
320 ax = axes[0]
321 x = np.arange(len(labels_sw))
322 bars = ax.bar(x, dc_sw_val, yerr=dc_sw_err,
323               color=PALETTE["sw"], alpha=0.75, capsize=5,
324               error_kw={"elinewidth": 1.2}, width=0.55, zorder=3)
325 ax.set_xticks(x)
326 ax.set_xticklabels([LABEL_DISPLAY.get(l, l) for l in labels_sw], rotation=20)

```

```

327 ax.set_ylabel("Degrée de Conversion")
328 ax.set_title("Série chronologique")
329 ax.set_ylim(0, 1.05)
330 ax.yaxis.set_major_formatter(mticker.PercentFormatter(xmax=1, decimals=0))
331 # ax.axhline(dc_sw.loc["NP", "DC"] if "NP" in dc_sw.index else 0,
332 #           color=PALETTE["np"], ls=":", lw=1.4, label="NP (ref. non-polymérisé)")
333 ax.legend(loc="lower right", fontsize=9)
334 ax.grid(axis="y", alpha=0.3, linestyle=":")
335
336 # Right panel: spatial replicates
337 ax2 = axes[1]
338 spatial_dc = dc_sw.loc[[s for s in SPATIAL_SAMPLES if s in dc_sw.index], "DC"]
339 spatial_err = dc_sw.loc[[s for s in SPATIAL_SAMPLES if s in dc_sw.index], "DC_std"]
340 x2 = np.arange(len(spatial_dc))
341 ax2.bar(x2, spatial_dc.values, yerr=spatial_err.values,
342         color="#762a83", alpha=0.75, capsize=5,
343         error_kw={"linewidth": 1.2}, width=0.55, zorder=3)
344 ax2.set_xticks(x2)
345 ax2.set_xticklabels(spatial_dc.index.tolist())
346 ax2.set_title("Réplikat d'orientation")
347 ax2.set_ylim(0, 1.05)
348 ax2.yaxis.set_major_formatter(mticker.PercentFormatter(xmax=1, decimals=0))
349 ax2.grid(axis="y", alpha=0.3, linestyle=":")
350
351 fig.suptitle("(Correction de la baseline + SavitzkyGolay)",
352             y=1.01)
353 fig.tight_layout()
354 fig.savefig("DC_all.png")
355 plt.show()
356
357
358 # -----
359 # 5d. Representative spectra (NP vs NO) with peak markers
360 # -----
361 # Uses the pre-computed mean intensities at 3 peaks to draw markers;
362 # actual spectrum lines require the raw files.
363 if dc_raw is not None:
364     # --- If files were loaded, draw actual spectra ---
365     fig, ax = plt.subplots(figsize=(8, 4.5))
366     colors_sp = {"NP": PALETTE["np"], "NO": PALETTE["sw"]}
367     linestyles = ["-", "--", ":"]
368
369     for sample in ["NP", "NO"]:
370         for i, rep in enumerate(REPLICATES):
371             data = pd.read_csv(
372                 f"{sample} -{rep}_Acq1.txt",
373                 sep=r"\s+", comment="#", header=None
374             )
375             w, I = data[0].to_numpy(), data[1].to_numpy()
376             lbl = f"{sample} (rep {rep+1})" if i == 0 else f"_{sample}_rep{rep}"
377             ax.plot(w, I, color=colors_sp[sample],
378                   ls=linestyles[i % 3], alpha=0.75,
379                   lw=1.4, label=lbl)
380
381     # Peak markers
382     for name, center in PEAKS.items():
383         ax.axvline(center, color="#888888", ls=":", lw=1, alpha=0.7)
384         ax.text(center + 3, ax.get_ylim()[1] * 0.92,
385               f"{center} cm-1", fontsize=7.5,

```

```

386         va="top", color="#555555")
387
388     ax.set_xlim(1350, 1850)
389     ax.set_xlabel(r"[cm$^{-1}$]")
390     ax.set_ylabel("Intensité (a.u.)")
391     ax.set_title("NP vs NO")
392     ax.legend(ncol=2, fontsize=8.5)
393     ax.grid(alpha=0.25, linestyle=":")
394     fig.tight_layout()
395     fig.savefig("NPvsNO.png")
396     plt.show()
397
398 else:
399     # --- Schematic version using hardcoded peak integrals only ---
400     fig, ax = plt.subplots(figsize=(7, 3.5))
401
402     peak_centers = list(PEAKS.values())
403     peak_names = list(PEAKS.keys())
404
405     for sample, color, label in [("NP", PALETTE["np"], "NP (non-polymérisé)",
406                                  ("NO", PALETTE["sw"], "NO (t = 0s post-cure)"))]:
407         row = grp_sw.mean().loc[sample]
408         vals = [row["I1448"], row["I1639"], row["I1760"]]
409         ax.bar(np.array(peak_centers) + (5 if sample == "NO" else -5),
410               vals, width=8, alpha=0.75, color=color, label=label)
411
412     for c, n in zip(peak_centers, peak_names):
413         ax.axvline(c, color="#999999", ls=":", lw=0.8)
414         ax.text(c, ax.get_ylim()[1] * 0.98 if ax.get_ylim()[1] > 1 else 50000,
415                f"{c}", ha="center", fontsize=8, color="#555555")
416
417     ax.set_xlabel(r"[cm$^{-1}$]")
418     ax.set_ylabel("Integrated intensity (a.u.)")
419     ax.set_title("Peak integrals NP vs NO\n(schematic no raw spectra loaded)")
420     ax.legend()
421     ax.grid(axis="y", alpha=0.3, linestyle=":")
422     fig.tight_layout()
423     fig.savefig("spectra_NP_NO_schematic.png")
424     plt.show()
425
426 print("\nDone. Output figures saved as DC_vs_time_sw.png, DC_all_samples.png,
spectra_NP_NO_*.png")

```

B.4 Histogrammes de déviation dimensionnelle (guides multi-pièces)

```

1 """
2 histogram_c2m_multipiece.py
3 =====
4 Datasets obtenue de CloudCompare pour les différents appuis
5 et éléments d'intérêts.
6
7
8 """
9

```

```

10
11
12 import numpy as np
13 import matplotlib.pyplot as plt
14 import matplotlib.gridspec as gridspec
15 import pandas as pd
16 from pathlib import Path
17 from typing import Optional
18
19 #
20 #             CONFIGURATION
21 #
22
23 PIECES = [
24     {
25         "label":     "tripode rep 1",
26         "color":     "#2c7bb6",
27         "global":    "CC_1_tripode/global.csv",
28         "appuis":    [
29             ("CC_1_tripode/appui1.csv", "Appui 1"),
30             ("CC_1_tripode/appui2.csv", "Appui 2"),
31             ("CC_1_tripode/appui3.csv", "Appui 3"),
32         ],
33         "elements": [
34             ("CC_1_tripode/trou.csv", "Trou"),
35             ("CC_1_tripode/appuis.csv", "Appuis glob."),
36         ],
37     },
38     {
39         "label":     "tripode rep 2",
40         "color":     "#2c7bb6",
41         "global":    "CC_2_tripode/global.csv",
42         "appuis":    [
43             ("CC_2_tripode/appui1.csv", "Appui 1"),
44             ("CC_2_tripode/appui2.csv", "Appui 2"),
45             ("CC_2_tripode/appui3.csv", "Appui 3"),
46         ],
47         "elements": [
48             ("CC_2_tripode/trou.csv", "Trou"),
49             ("CC_2_tripode/appuis.csv", "Appuis glob."),
50         ],
51     },
52     {
53         "label":     "tripode rep 3",
54         "color":     "#2c7bb6",
55         "global":    "CC_3_tripode/global.csv",
56         "appuis":    [
57             ("CC_3_tripode/appui1.csv", "Appui 1"),
58             ("CC_3_tripode/appui2.csv", "Appui 2"),
59             ("CC_3_tripode/appui3.csv", "Appui 3"),
60         ],
61         "elements": [
62             ("CC_3_tripode/trou.csv", "Trou"),
63             ("CC_3_tripode/appuis.csv", "Appuis glob."),
64         ],
65     },
66     {
67         "label":     "guide témoin rep 1",
68         "color":     "#1a9641",

```

```

69     "global": "CC_1_dent/global.csv",
70     "appuis": [
71         ("CC_1_dent/appui1.csv", "Appui 1"),
72         ("CC_1_dent/appui2.csv", "Appui 2"),
73         ("CC_1_dent/appui3.csv", "Appui 3"),
74     ],
75     "elements": [
76         ("CC_1_dent/trou1.csv", "Trou 1"),
77         ("CC_1_dent/trou2.csv", "Trou 2"),
78         # ("CC_1_dent/appuis.csv", "Appuis glob."),
79     ],
80 },
81 {
82     "label": "guide témoin rep 2",
83     "color": "#1a9641",
84     "global": "CC_2_dent/global.csv",
85     "appuis": [
86         ("CC_2_dent/appui1.csv", "Appui 1"),
87         ("CC_2_dent/appui2.csv", "Appui 2"),
88         ("CC_2_dent/appui3.csv", "Appui 3"),
89     ],
90     "elements": [
91         ("CC_2_dent/trou1.csv", "Trou 1"),
92         ("CC_2_dent/trou2.csv", "Trou 2"),
93         ("CC_2_dent/appuis.csv", "Appuis glob."),
94     ],
95 },
96 {
97     "label": "guide témoin rep 3",
98     "color": "#1a9641",
99     "global": "CC_3_dent/global.csv",
100    "appuis": [
101        ("CC_3_dent/appui1.csv", "Appui 1"),
102        ("CC_3_dent/appui2.csv", "Appui 2"),
103        ("CC_3_dent/appui3.csv", "Appui 3"),
104    ],
105    "elements": [
106        ("CC_3_dent/trou1.csv", "Trou 1"),
107        ("CC_3_dent/trou2.csv", "Trou 2"),
108        ("CC_3_dent/appuis.csv", "Appuis glob."),
109    ],
110 },
111 ]
112
113 # Groupes pour la figure de comparaison inter-pièces
114 GROUPS = {
115     "tripode": ["tripode rep 1", "tripode rep 2", "tripode rep 3"],
116     "guide simple": ["guide simple rep 1", "guide simple rep 2", "guide simple rep 3"],
117 }
118
119 UNITS = "mm"
120 COLOR_MEAN = "#222222"
121 COLOR_STD = "#aaaaaa"
122 COLOR_OUTLIER = "#e31a1c"
123 ALPHA_BARS = 0.78
124 N_COLS = 3
125 OUTLIER_METHOD = "sigma"
126 OUTLIER_THRESH = 3.0

```

```

127 SHARED_XAXIS = False
128
129 #
130 # FONCTIONS UTILITAIRES
131 #
132
133 def load_cc_histogram(path: str) -> Optional[dict]:
134     if not Path(path).exists():
135         print(f"    manquant : {path}")
136         return None
137     df = pd.read_csv(path, sep=";", skipinitialspace=True)
138     df.columns = [c.strip() for c in df.columns]
139     df = df[["Class start", "Class end", "Value"]].dropna()
140     df.columns = ["x_start", "x_end", "count"]
141     x_start = df["x_start"].values
142     x_end = df["x_end"].values
143     counts = df["count"].values.astype(int)
144     centers = (x_start + x_end) / 2
145     width = x_end[0] - x_start[0]
146     return dict(x_start=x_start, x_end=x_end,
147                centers=centers, counts=counts, width=width)
148
149
150 def compute_stats(centers, counts) -> dict:
151     total = counts.sum()
152     if total == 0:
153         return dict(total=0, mean=0, std=0, val_min=0, val_max=0,
154                    pct_1s=0, pct_2s=0)
155     mean = np.average(centers, weights=counts)
156     std = np.sqrt(np.average((centers - mean) ** 2, weights=counts))
157     nz = counts > 0
158     p1 = counts[(centers >= mean-std) & (centers <= mean+std)].sum() / total *
159     100
160     p2 = counts[(centers >= mean-2*std) & (centers <= mean+2*std)].sum() / total *
161     100
162     return dict(total=total, mean=mean, std=std,
163                val_min=centers[nz].min(), val_max=centers[nz].max(),
164                pct_1s=p1, pct_2s=p2)
165
166
167 def apply_outlier_filter(raw: dict):
168     if OUTLIER_METHOD is None:
169         return raw, None, None
170     centers = raw["centers"]
171     counts = raw["counts"]
172     s = compute_stats(centers, counts)
173     if OUTLIER_METHOD == "sigma":
174         lo = s["mean"] - OUTLIER_THRESH * s["std"]
175         hi = s["mean"] + OUTLIER_THRESH * s["std"]
176     elif OUTLIER_METHOD == "iqr":
177         cumsum = np.cumsum(counts) / counts.sum()
178         q25 = centers[np.searchsorted(cumsum, 0.25)]
179         q75 = centers[np.searchsorted(cumsum, 0.75)]
180         iqr = q75 - q25
181         lo = q25 - OUTLIER_THRESH * iqr
182         hi = q75 + OUTLIER_THRESH * iqr
183     else:
184         return raw, None, None
185     mask = (centers >= lo) & (centers <= hi)

```

```

184     n_out = int(counts[~mask].sum())
185     filtered = {
186         "x_start": raw["x_start"][mask], "x_end": raw["x_end"][mask],
187         "centers": centers[mask], "counts": counts[mask],
188         "width": raw["width"], "n_outliers": n_out,
189         "total_raw": int(counts.sum()),
190     }
191     return filtered, lo, hi
192
193
194 def get_xlim(filtered: dict, lo, hi, margin: float = 0.05):
195     if lo is not None and len(filtered["centers"]) > 0:
196         span = hi - lo
197         return lo - margin * span, hi + margin * span
198     nz = filtered["counts"] > 0
199     if nz.any():
200         xmin = filtered["x_start"][nz].min()
201         xmax = filtered["x_end"][nz].max()
202         span = xmax - xmin
203         return xmin - margin * span, xmax + margin * span
204     return -1, 1
205
206
207 def _stats_anchor(mean: float, xlim: tuple):
208     """Côté opposé au pic pour l'encadré stats."""
209     xmid = (xlim[0] + xlim[1]) / 2
210     if mean >= xmid:
211         return 0.02, 0.97, "left", "top"
212     return 0.98, 0.97, "right", "top"
213
214
215 def plot_zone(ax, raw: dict, title: str, color: str,
216             xlim: Optional[tuple] = None) -> dict:
217     filtered, lo, hi = apply_outlier_filter(raw)
218     s_raw = compute_stats(raw["centers"], raw["counts"])
219     s_filt = compute_stats(filtered["centers"], filtered["counts"])
220     total_raw = filtered.get("total_raw", s_raw["total"])
221     freq = filtered["counts"] / total_raw
222
223     ax.bar(filtered["centers"], freq, width=filtered["width"] * 0.95,
224           color=color, alpha=ALPHA_BARS, edgecolor="white", linewidth=0.3)
225
226     # Bandes (sans label)
227     for k, a in zip([1, 2], [0.18, 0.07]):
228         ax.axvspan(s_filt["mean"] - k*s_filt["std"],
229                  s_filt["mean"] + k*s_filt["std"],
230                  color=COLOR_STD, alpha=a)
231
232     # Ligne
233     ax.axvline(s_filt["mean"], color=COLOR_MEAN, linewidth=1.6,
234               linestyle="--", label=f" = {s_filt['mean']:.3f} {UNITS}")
235
236     # Ligne zéro
237     ax.axvline(0, color="black", linewidth=0.8, linestyle=":", alpha=0.45)
238
239     # Outliers
240     n_out = filtered.get("n_outliers", 0)
241     if lo is not None and n_out > 0:
242         for b in [lo, hi]:

```

```

243         ax.axvline(b, color=COLOR_OUTLIER, linewidth=1.0,
244                   linestyle="--", alpha=0.75,
245                   label=f"Seuil {OUTLIER_THRESH}" if b == lo else None)
246
247     # xlim
248     applied_xlim = xlim if xlim is not None else get_xlim(filtered, lo, hi)
249     ax.set_xlim(*applied_xlim)
250
251     # Légende courte côté opposé à l'encadré
252     bx, by, bha, bva = _stats_anchor(s_filt["mean"], applied_xlim)
253     leg_loc = "upper right" if bha == "left" else "upper left"
254     ax.legend(fontsize=7, framealpha=0.85, loc=leg_loc)
255
256     # Encadré stats
257     n_out_line = (f"\nOutliers : {n_out:}, ({n_out/total_raw*100:.1f}%)"
258                  if n_out > 0 else "")
259     stats = (f"N = {s_filt['total']:},{n_out_line}\n"
260             f"  f = {s_filt['mean']:+.4f} {UNITS}\n"
261             f"  f = {s_filt['std']:.4f} {UNITS}\n"
262             f"  # f\"min = {s_filt['val_min']:+.4f} {UNITS}\n"
263             f"  # f\"max = {s_filt['val_max']:+.4f} {UNITS}\n"
264             f"  # f\"1 : {s_filt['pct_1s']:.1f} %\n"
265             f"  # f\"2 : {s_filt['pct_2s']:.1f} %"
266             )
267     ax.text(bx, by, stats, transform=ax.transAxes,
268            fontsize=6.8, va=bva, ha=bha,
269            bbox=dict(boxstyle="round,pad=0.3", fc="white",
270                    ec="#cccccc", alpha=0.92))
271
272     # ax.set_title(title, fontsize=9, fontweight="bold")
273     ax.set_xlabel(f"Écart C2M [{UNITS}]", fontsize=8)
274     ax.set_ylabel("Fréquence relative", fontsize=8)
275     ax.tick_params(labelsize=7.5)
276     ax.spines[["top", "right"]].set_visible(False)
277     return s_filt
278
279
280 def make_figure(entries: list, supitle: str, output: str,
281                shared_x: bool = SHARED_XAXIS) -> list:
282     n = len(entries)
283     if n == 0:
284         return []
285     if shared_x:
286         lims = [get_xlim(*apply_outlier_filter(r)[:1] + apply_outlier_filter(r)[1:])
287                 for r, _, _ in entries]
288         # simpler:
289         lims2 = []
290         for r, _, _ in entries:
291             f, lo, hi = apply_outlier_filter(r)
292             lims2.append(get_xlim(f, lo, hi))
293         global_xlim = (min(l[0] for l in lims2), max(l[1] for l in lims2))
294     else:
295         global_xlim = None
296
297     n_cols = min(n, N_COLS)
298     n_rows = int(np.ceil(n / n_cols))
299     fig = plt.figure(figsize=(5 * n_cols, 3.8 * n_rows + 0.7))
300     fig.suptitle(supitle, fontsize=12, fontweight="bold", y=0.99)
301     gs = gridspec.GridSpec(n_rows, n_cols, figure=fig,

```

```

302             hspace=0.62, wspace=0.38)
303     stats_out = []
304     for i, (raw, title, color) in enumerate(entries):
305         ax = fig.add_subplot(gs[i // n_cols, i % n_cols])
306         s = plot_zone(ax, raw, title, color, xlim=global_xlim)
307         stats_out.append(s)
308     for j in range(n, n_rows * n_cols):
309         fig.add_subplot(gs[j // n_cols, j % n_cols]).set_visible(False)
310     if shared_x and n > 1:
311         fig.text(0.5, 0.005,
312                 f"Axe X partagé [{global_xlim[0]:.3f}, {global_xlim[1]:.3f}] {UNITS}",
313                 ha="center", fontsize=7, color="#666666")
314     Path(output).parent.mkdir(parents=True, exist_ok=True)
315     plt.savefig(output, dpi=300, bbox_inches="tight")
316     print(f"    {output}")
317     plt.show()
318     plt.close()
319     return stats_out
320
321
322 def make_comparison_figure(df_stats: pd.DataFrame, output: str):
323     """
324     Figure de synthèse inter-pièces :
325     Pour chaque groupe (tripode / dent) :
326         - par zone avec barres d'erreur (1 écart-type inter-pièces)
327         - par zone avec barres d'erreur
328     """
329     zones_order = df_stats["Zone"].unique().tolist()
330     groups = df_stats["Groupe"].unique().tolist()
331     group_colors = {"tripode": "#2c7bb6", "guide simple": "#1a9641"}
332
333     fig, axes = plt.subplots(1, 2, figsize=(13, 5))
334     # fig.suptitle("Comparaison inter-pièces et par zone",
335     #              fontsize=13, fontweight="bold")
336
337     metrics = [("mean_mm", "Biais  $\mu$  [mm]"), ("std_mm", "Dispersion [mm]")]
338
339     for ax, (metric, ylabel) in zip(axes, metrics):
340         n_zones = len(zones_order)
341         n_groups = len(groups)
342         x = np.arange(n_zones)
343         bar_w = 0.35
344
345         for gi, grp in enumerate(groups):
346             sub = df_stats[df_stats["Groupe"] == grp]
347             means, errs = [], []
348             for zone in zones_order:
349                 vals = sub[sub["Zone"] == zone][metric].values
350                 means.append(np.mean(vals) if len(vals) else np.nan)
351                 errs.append(np.std(vals, ddof=1) if len(vals) > 1 else 0)
352
353             offset = (gi - (n_groups - 1) / 2) * bar_w
354             bars = ax.bar(x + offset, means, bar_w,
355                          yerr=errs, capsize=4,
356                          color=group_colors.get(grp, "#888888"),
357                          alpha=0.80, label=grp,
358                          error_kw=dict(elinewidth=1.2, ecolor="#333333"))
359
360             # Valeurs au-dessus des barres

```

```

361         for bar, m, e in zip(bars, means, errs):
362             if not np.isnan(m):
363                 ax.text(bar.get_x() + bar.get_width()/2,
364                         bar.get_height() + e + 0.001,
365                         f"{m:+.3f}", ha="center", va="bottom",
366                         fontsize=6.5, color="#333333")
367
368         ax.axhline(0, color="black", linewidth=0.8, linestyle=":", alpha=0.5)
369         ax.set_xticks(x)
370         ax.set_xticklabels(zones_order, rotation=25, ha="right", fontsize=8)
371         ax.set_ylabel(ylabel, fontsize=10)
372         ax.legend(fontsize=9)
373         ax.spines[["top", "right"]].set_visible(False)
374         ax.tick_params(labelsize=8)
375
376     plt.tight_layout()
377     Path(output).parent.mkdir(parents=True, exist_ok=True)
378     plt.savefig(output, dpi=300, bbox_inches="tight")
379     print(f"    {output}")
380     plt.show()
381     plt.close()
382
383
384 def _row(plabel, groupe, zone, s):
385     return {"Pièce": plabel, "Groupe": groupe, "Zone": zone,
386            "N": s["total"], "mean_mm": round(s["mean"], 5),
387            "std_mm": round(s["std"], 5), "min_mm": round(s["val_min"], 5),
388            "max_mm": round(s["val_max"], 5),
389            "pct_1s": round(s["pct_1s"], 2), "pct_2s": round(s["pct_2s"], 2)}
390
391
392 #
393 #                               MAIN
394 #
395
396 # Mapping pièce groupe
397 piece_to_group = {p: g for g, labels in GROUPS.items() for p in labels}
398
399 all_rows = []
400 Path("figures").mkdir(exist_ok=True)
401
402 for piece in PIECES:
403     plabel = piece["label"]
404     color = piece["color"]
405     slug = plabel.replace(" ", "_").lower()
406     groupe = piece_to_group.get(plabel, "autre")
407     print(f"\n {plabel} ")
408
409     dg = load_cc_histogram(piece["global"])
410     appuis_raw = [(load_cc_histogram(c), l) for c, l in piece.get("appuis", [])]
411     elements_raw = [(load_cc_histogram(c), l) for c, l in piece.get("elements", [])]
412     appuis_raw = [(d, l) for d, l in appuis_raw if d]
413     elements_raw = [(d, l) for d, l in elements_raw if d]
414
415     if dg:
416         s = make_figure([(dg, "Global", color)],
417                         f"{plabel} Vue globale",
418                         f"figures/fig_{slug}_global.png",
419                         shared_x=False)[0]

```

```

420     all_rows.append(_row(plabel, groupe, "Global", s))
421     print(f"    Global           ={s['mean']:+.4f}  ={s['std']:.4f}")
422
423     if appuis_raw:
424         sl = make_figure([(d, l, color) for d, l in appuis_raw],
425                          f"{plabel} Surfaces d'appui",
426                          f"figures/fig_{slug}_appuis.png")
427         for (_, lbl), s in zip(appuis_raw, sl):
428             all_rows.append(_row(plabel, groupe, lbl, s))
429             print(f"    {lbl:14s} ={s['mean']:+.4f}  ={s['std']:.4f}")
430
431     if elements_raw:
432         sl = make_figure([(d, l, color) for d, l in elements_raw],
433                          f"{plabel} Éléments d'intérêt",
434                          f"figures/fig_{slug}_elements.png")
435         for (_, lbl), s in zip(elements_raw, sl):
436             all_rows.append(_row(plabel, groupe, lbl, s))
437             print(f"    {lbl:14s} ={s['mean']:+.4f}  ={s['std']:.4f}")
438
439     # Tableau
440     df_stats = pd.DataFrame(all_rows)
441     df_stats.to_csv("stats_all.csv", index=False, sep=";")
442
443     # Figure de comparaison inter-pièces
444     if len(df_stats) > 0:
445         make_comparison_figure(df_stats, "figures/fig_comparison.png")
446
447     # Console
448     print("\n" + "*" * 90)
449     print(f"{r['Pièce']:<12} {r['Groupe']:<10} {r['Zone']:<18} {' (mm)':>9} "
450           f"{' (mm)':>9} {'1%':>7} {'2%':>7}")
451     print("*" * 90)
452     for r in all_rows:
453         print(f"{r['Pièce']:<12} {r['Groupe']:<10} {r['Zone']:<18} "
454               f"{r['mean_mm']:>+9.4f} {r['std_mm']:>9.4f} "
455               f"{r['pct_1s']:>7.1f} {r['pct_2s']:>7.1f}")
456     print("*" * 90)
457     print("\nTableau exporté : stats_all.csv")

```

Bibliographie

- [1] ANYCUBIC. *Photon Mono M7 Max User Manual*. LCD 3D printer specifications. 2024.
- [2] Ali BAGHERI et Jianyong JIN. « Photopolymerization in 3D Printing ». In : *ACS Applied Polymer Materials* 1.4 (2019), p. 593-611. DOI : 10.1021/acsapm.8b00165. URL : <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.
- [3] Christopher BARNATT. *3D Printing: Third Edition*. ExplainingTheFuture.com, 2016.
- [4] Kai BILLERBECK, Corinna HÄGELE et Jens TRÄGER. « Relation of the working curve and exposure intensity in VPP 3D-printing ». In : *Progress in Additive Manufacturing* 9 (2024), p. 1015-1023. DOI : 10.1007/s40964-023-00498-5.
- [5] Erik BOELEN. *3D Printing at Point-of-Care with Quality*. <https://3dheals.com/3d-printing-at-point-of-care-with-quality/>. Accessed: 2026-05-02. Mars 2023.
- [6] Ruijun CAI et al. « Effects of the printing parameters on geometric accuracy and mechanical properties of digital light processing printed polymer ». In : *Journal of Materials Science* 59.32 (2024), p. 14807-14819. DOI : 10.1007/s10853-024-10018-7.
- [7] C. DECKER et B. ELZAOUK. « Photopolymerisation de monomères multifonctionnels VII : Évaluation des constantes de vitesse de propagation et de terminaison ». In : *European Polymer Journal* 31.12 (1995), p. 1155-1163. DOI : 10.1016/0014-3057(95)00085-2.
- [8] António H. S. DELGADO et Anne M. YOUNG. « Methacrylate peak determination and selection recommendations using ATR-FTIR to investigate polymerisation of dental methacrylate mixtures ». In : *Dental Materials* (2021).
- [9] ELEGOO. *Mercury XS Bundle Operations Guide*. 2023.
- [10] Callum GUTTRIDGE et al. « Biocompatible 3D printing resins for medical applications: A review of marketed intended use, biocompatibility certification, and post-processing guidance ». In : *Annals of 3D Printed Medicine* 5 (2022), p. 100044. DOI : 10.1016/j.stlm.2021.100044.
- [11] HENKEL AG & CO. KGAA. *Safety Data Sheet: LOCTITE 3D MED3394 White*. Rapp. tech. SDS No. 829036. 2025.
- [12] HENKEL CORPORATION. *LOCTITE 3D MED3394 Technical Data Sheet*. Rapp. tech. Version 2025-03-28. 2025.
- [13] HENKEL CORPORATION. *LOCTITE® 3D MED3394 Technical Data Sheet*. Rapp. tech. Version 2025/03/28. Mars 2025. URL : <https://3d.henkel.com>.
- [14] William F. HOSFORD. *Mechanical Behavior of Materials*. 2^e éd. Cambridge University Press, 2010. ISBN : 9780521195690.
- [15] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Medical devices — Quality management systems — Requirements for regulatory purposes*. Standard ISO 13485:2016. Geneva, Switzerland : International Organization for Standardization, 2016.
- [16] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Biological evaluation of medical devices — Part 1: Evaluation and testing within a risk management process*.

- Standard ISO 10993-1:2018. Geneva, Switzerland : International Organization for Standardization, 2018.
- [17] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Plastics — Determination of flexural properties*. Standard ISO 178:2019. Geneva, Switzerland : International Organization for Standardization, 2019.
 - [18] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles*. Standard ISO 527-1:2019. Geneva, Switzerland : International Organization for Standardization, 2019.
 - [19] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Plastics — Test specimens*. Standard ISO 20753:2023. Geneva, Switzerland : International Organization for Standardization, 2023.
 - [20] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Plastics — Determination of tensile properties — Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics*. Standard ISO 527-2:2025. Geneva, Switzerland : International Organization for Standardization, 2025.
 - [21] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION et ASTM INTERNATIONAL. *Additive manufacturing — General principles — Fundamentals and vocabulary*. Standard ISO/ASTM 52900:2021. Geneva, Switzerland : ISO/ASTM International, 2021.
 - [22] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION et ASTM INTERNATIONAL. *Additive manufacturing — Qualification principles — Requirements for industrial additive manufacturing processes and production sites*. Standard ISO/ASTM 52920:2023. Geneva, Switzerland : ISO/ASTM International, 2023.
 - [23] KEYENCE CORPORATION. *One-Click 3D Scanning: All-in-One Solution – From Scanning to CAD Conversion, VL-700 Series*. Technical brochure, WW-GB 2043-1 601531. KEYENCE Corporation. 2023. URL : <https://www.keyence.com/>.
 - [24] Igor V. KHUDYAKOV et al. « Kinetics of Photopolymerization of Acrylates with Functionality of 1–6 ». In : *Journal of Polymer Science* (2000). Photo-DSC study of multifunctional acrylates.
 - [25] Thomas J. KOLIBABA, Jason P. KILLGORE, Benjamin W. CAPLINS et al. « Results of an interlaboratory study on the working curve in vat photopolymerization ». In : *Additive Manufacturing* (2024).
 - [26] Isabelle LAHOUD. « Contribution à la détermination de cinétiques de polymérisation radicalaire conventionnelle et RAFT en solution par calorimétrie ». Thèse de doctorat. Normandie Université, 2020. URL : <https://theses.hal.science/tel-03080427>.
 - [27] Tai Yeon LEE et al. « The kinetics of vinyl acrylate photopolymerization ». In : *Polymer* 44 (2003), p. 2859-2865. DOI : 10.1016/S0032-3861(03)00213-1.
 - [28] Zhiming LUO et al. « Digital light processing 3D printing for microfluidic chips with enhanced resolution via dosing- and zoning-controlled vat photopolymerization ». In : *Microsystems & Nanoengineering* 9 (2023), p. 103. DOI : 10.1038/s41378-023-00542-y. URL : <https://doi.org/10.1038/s41378-023-00542-y>.
 - [29] MEDICAL DEVICE REGULATION. *MDR Article 5 – Placing on the Market and Putting into Service*. Consulté le 20 mai 2026. 2024. URL : <https://www.medical-device-regulation.eu/mdr-article-5-placing-on-the-market-and-putting-into-service/>.
 - [30] C. PIANELLI et al. « The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins ». In : *Journal of Biomedical Materials Research* 48.5 (1999), p. 675-681. DOI : 10.1002/(SICI)1097-4636(1999)48:5<675::AID-JBM11>3.0.CO;2-P.

- [31] Guillermo PRADÍES et al. « Current applications of 3D printing in dental implantology: A scoping review mapping the evidence ». In : *Clinical Oral Implants Research* 35.8 (2024), p. 1011-1032. DOI : 10.1111/clr.14198.
- [32] Laura SCHITTECATTE et al. « From resin formulation and process parameters to the final mechanical properties of 3D printed acrylate materials ». In : *MRS Communications* 13.3 (2023), p. 357-377. DOI : 10.1557/s43579-023-00352-3.
- [33] SHIMADZU CORPORATION. *Autograph AGS-X Series: Precision Universal Tester*. Catalogue technique, First Edition November 2013, Revised 2019. Shimadzu Corporation. Kyoto, Japan, 2019. URL : <https://www.shimadzu.com/an/>.
- [34] Leslie H. SPERLING. *Introduction to Physical Polymer Science*. 4^e éd. Wiley-Interscience, 2006.
- [35] Patryk SZYMASZEK et al. « Review of quantitative and qualitative methods for monitoring photopolymerization reactions ». In : *Polymer Chemistry* 14 (2023), p. 1690-1717. DOI : 10.1039/D2PY01538B.
- [36] Siham TELITEL. « Photopolymérisation radicalaire contrôlée pour la micro-nanostructuration de polymères fonctionnels ». French. HAL Id: tel-01424184. Thèse de doctorat. Université de Haute-Alsace - Mulhouse, 2015. URL : <https://theses.hal.science/tel-01424184>.

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN
École polytechnique de Louvain

Rue Archimède, 1 bte L6.11.01, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique | www.uclouvain.be/epl