



HAL
open science

Matériaux photopolymères avancés et systèmes de photo-amorçages pour l'impression 3D

Tuba Kavalli

► **To cite this version:**

Tuba Kavalli. Matériaux photopolymères avancés et systèmes de photo-amorçages pour l'impression 3D. Polymères. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2019. Français. NNT : 2019MULH2579 . tel-03703597

HAL Id: tel-03703597

<https://theses.hal.science/tel-03703597v1>

Submitted on 24 Jun 2022

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

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

THESE CIFRE

Présentée par

Tuba KAVALLI ORUC

Pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR EN CHIMIE DES MATERIAUX
DE L'UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE**

Matériaux photopolymères avancés et systèmes de photo-amorçages pour l'impression 3D

Soutenance confidentielle le 23 avril 2019 devant le jury composé de :

Dr. Frédéric Dumur	Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
Dr. Safi Jradi	Université de Technologie de Troyes	Rapporteur
Pr. Etienne Fleury	INSA Lyon	Examineur
Pr. Angélique Simon-Masseron	Université de Haute Alsace	Examineur
Pr. Jacques Lalevée	Université de Haute Alsace	Directeur de thèse
Dr. Fabrice Morlet-Savary	Université de Haute Alsace	Co-directeur de thèse
Dr. Khalid Zahouily	Photon and Polymers Lutterbach	Responsable industriel

A tous ceux qui me sont chers,

*A mes très chers parents qui voient, aujourd'hui, leurs efforts et leurs sacrifices
couronnés par ce doctorat.*

Ils ont veillé, avec infiniment d'amour, à mon éducation.

*Que Dieu me permette de leur rendre au moins une partie, aussi infime soit-
elle, de tout ce que je leurs dois.*

*A mon mari si précieux, aucune dédicace et remerciement ne sauraient lui
exprimer mes sentiments. Que ce travail soit l'accomplissement de tes vœux et
le fruit de ton soutien infaillible.*

A mes beaux-parents Ismail, Lucinda et mon grand-père Osman.

A la mémoire de ma grand-mère.

« La science a plus de valeur que la richesse. La richesse a besoin
d'être protégée tandis que la science vous protège. »

Hz.Ali

Remerciements

Cette thèse CIFRE a été réalisée d'une part à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M-CNRS) sous la direction du **Pr. Jacques Lalevée** et d'une autre part à l'entreprise Photon and Polymers à Lutterbach (PnP) avec le **Dr. Khalid Zahouily**.

Avant toute chose, mes premiers remerciements sont adressés à mon directeur de thèse, **Pr. Jacques Lalevée** de m'avoir accueilli dans son équipe Chimie Radicalaire des Matériaux (CRM) durant ces trois années de thèse. Je le remercie de m'avoir témoigné sa confiance, sa disponibilité et pour son immense culture scientifique qu'il a partagée avec moi. Sa passion pour la recherche, son esprit d'analyse et sa capacité à trouver des solutions sont les qualités qui m'ont guidée au cours de ma thèse.

J'aimerais également exprimer ma gratitude à mon encadrant industriel, le **Dr. Khalid Zahouily**, de m'avoir ouvert les portes de son entreprise sans aucune limite. Je le remercie pour sa disponibilité, son enthousiasme et sa pédagogie qu'il m'a accordés durant ces 3 années. Les précieux conseils qu'il m'a prodigués, la patience et la confiance qu'il m'a témoignées ont été déterminantes dans la réalisation de mon travail de recherche.

Mes remerciements vont également aux **Dr. Frédéric Dumur**, **Dr. Safi Jradi**, **Pr. Etienne Fleury** et au **Pr. Angélique Simon-Masseron** qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de cette thèse et d'examiner mes travaux.

Je tenais à remercier la brillante **Dr. Sofia Telitel** qui m'a donné goût à la photochimie. Je ne pourrai, en aucun cas oublier, tout ce qu'elle a fait pour moi. Je la remercie pour toutes ces connaissances scientifiques qu'elle m'a transmises.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide du **Dr. Haifaa Mokbel**. Mille mercis pour ton aide tout au long de ces années de thèse et tes conseils toujours très pertinents.

Je suis tout particulièrement gré à ma collègue de PnP, **Asma Lefouili**, pour sa présence, sa joie de vivre et sa bonne humeur. Tout ceci m'a permis de travailler dans un cadre convivial.

Je tiens tout spécialement à remercier le **Dr. Fabrice Morlet-Savary** pour l'attention et l'aide pour la relecture enrichissante de ce manuscrit.

Durant ma thèse j'ai eu la chance de rencontrer le brillant homme, un des doyens de la photochimie, l'écrivain de plus de 400 articles scientifiques, le Professeur **Yusuf Yağci**. Merci Yusuf pour toutes vos précieuses paroles qui sont toutes pour moi des conseils de valeur.

Je passe ensuite une dédicace spéciale à tous mes stagiaires et apprentis que j'ai eu le plaisir d'encadrer durant ces quelques années chez Photon and Polymers à savoir, **Florine Meyer, Asma Lefouili, ElMehdi Benagouzlane, François Sutter, Ines Bouhabila, Dan Chen, Esma Kavalli, Soraya Zahouily** et **Xiaorui Ye**... Je tiens à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler avec vous tous.

J'exprime ma gratitude à toutes mes amies docteurs du CNRS avec lesquelles j'ai passé des très bons moments à savoir **Mira Abdallah, Siham Telitel, Emel Ay-Albrecht, Mariem Bouzrati-Zerelli** et **Mariem Ghali**.

David Oruç, mon cher époux, je le remercie pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général. Nous avons la chance de partager le même métier, de parler le même langage. Merci Dieu tout-puissant de t'avoir mis sur mon chemin et merci à toi de me combler d'amour et de bonheur.

Mes derniers remerciements vont à mes êtres les plus importants, mes parents. Merci **maman**, merci **papa**, merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Une grande pensée pour mes beaux-parents **Ismail, Lucinda** et mon **grand-père Osman**. Merci à **mes sœurs et frères**. Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
PARTIE I : PRESENTATION DU SUJET, CONTEXTE ET OBJECTIFS.....	7
Chapitre I : Généralités sur la réaction de photopolymérisation.....	8
A. La photopolymérisation radicalaire.....	9
1) Introduction.....	9
2) Les résines photopolymérisables.....	9
2a. Résines acryliques et méthacryliques.....	9
2b. Résines polyester insaturé-styrène.....	10
2c. Résines thiol-polyènes.....	10
2d. Systèmes accepteur/donneur.....	11
3) Les photoamorceurs radicalaires.....	11
3a. Photoamorceurs de Type I.....	12
3b. Photoamorceurs de Type II.....	13
4) Propriétés du photosensibilisateur (PS).....	14
5) L'inhibition par l'oxygène.....	15
6) Mécanisme de polymérisation radicalaire.....	16
6a. Réaction d'amorçage.....	16
6b. Réaction de propagation.....	17
6c. Réaction de terminaison.....	17
7) Cinétiques de photopolymérisation.....	18
B. La photopolymérisation cationique.....	22
1) Introduction.....	22
2) Les résines photopolymérisables.....	22
2a. Epoxydes.....	22
2b. Ethers vinyliques.....	23
3) Les photoamorceurs cationiques.....	24
4) Mécanisme de polymérisation cationique.....	24
4a. Réactions d'amorçage et de propagation.....	24
4b. Terminaison.....	25
5) La polymérisation cationique sensibilisée par des radicaux : FRPCP.....	25
C. Les systèmes hybrides : Réseaux Interpénétrés de Polymères (RIP).....	29
1) Introduction.....	29
2) Définitions.....	29
3) Méthode d'obtention des RIP.....	30

4)	Etat de l'art sur les réseaux interpénétrés	30
D.	Application des résines photopolymérisables	33
1)	Introduction	33
2)	Revêtements	33
3)	Adhésifs.....	34
4)	Matériaux composites	34
5)	Impression 3D	34
6)	Autres exemples d'applications.....	35
Chapitre II : Généralités sur la réaction thiol-ène.....		37
A.	La réaction thiol-ène	38
1)	Introduction	38
2)	Principe de la réaction	38
2a.	Influence de la nature du monomère « ène »	39
2b.	Influence de la nature du thiol	40
3)	La réaction thiol-ène avec les différents acides gras insaturés	40
4)	Importance de cette combinaison thiol-ène	42
B.	Les alkydes.....	46
1)	Introduction	46
2)	Composition des alkydes	46
3)	Différents types d'alkydes.....	47
4)	Réactivités des alkydes.....	48
4a.	Par voie thermique.....	48
4a.1.	Principe de la polymérisation thermique	48
4a.2.	Dans le cas des alkydes	51
4b.	Par voie photochimique.....	53
5)	Applications des alkydes	54
C.	Les thiols.....	57
1)	Généralités.....	57
2)	Obtention des thiols.....	57
2a.	Avec un organomagnésien.....	57
2b.	Avec un alcool.....	58
2c.	Avec un halogénure d'alkyles	58
3)	Réactivité chimique.....	58
3a.	Réduction des thiols	58
3b.	Oxydation des thiols.....	59
3c.	Addition des thiols sur les alcènes.....	59
Chapitre III : L'impression 3D, une technologie disruptive.....		61
1)	Principe de l'impression 3D	62
2)	Procédés industriels.....	62

2a. Dépôt de matière.....	62
2b. L'agglomération par collage (frittage)	63
2c. Solidification par la lumière (stéréolithographie)	64
2d. Conclusion.....	65
3) Résines commerciales pour l'impression 3D	66
3a. Photoamorceurs	66
3b. Monomères.....	67
3c. Effet de l'oxygène	68
4) Exemples d'applications	68
4a. Médical.....	68
4b. Architecture	69
4c. Aéronautique	69
4d. Art, mode, design, décoration.....	69
PARTIE II : LE DESIGN DE NOUVEAUX AMORCEURS DE TYPE II.....	72
Chapitre I : Obtention d'un polymère par voie RADICALAIRE à partir d'un photoamorceur de Type II	73
1) Introduction	74
2) Photoamorceurs étudiés.....	74
3) Spectres d'absorption	75
4) Cinétiques de polymérisation avec ces nouveaux photoamorceurs	76
4a. Cinétiques de polymérisation en laminé	77
4b. Cinétiques de polymérisation sous air	80
4c. Conclusion.....	81
Chapitre II : Comparaison avec des photoamorceurs commerciaux	84
1) Cinétiques de polymérisation	85
1a. Irgacure TPO	86
1b. Irgacure 819.....	86
1c. Irgacure 907 & Irgacure 369.....	87
2) Récapitulatif et comparaison avec les nouvelles structures proposées	88
3) Conclusion.....	89
Chapitre III : Obtention d'un polymère par voie CATIONIQUE à partir d'un photoamorceur de Type II	91
1) Introduction.....	92
2) Cinétiques de polymérisation obtenues avec les nouveaux photoamorceurs	94
2a. Avec le DGEBA.....	94
2b. Avec l'UVACURE 1500.....	95

2c. Effet de la concentration en sel d'iodonium	96
2d. Ajout d'additifs	97
3) Suivi de polymérisation dans le proche IR avec des échantillons épais	99
4) Conclusion.....	100
Chapitre IV : La photopolymérisation hybride radicalaire/cationique pour la synthèse de RIP.....	102
1) Introduction	103
2) Cinétiques de polymérisation des réseaux interpénétrés dans le visible.....	103
3) Suivi de polymérisation dans le proche IR avec des échantillons épais	104
4) Conclusion.....	106
Chapitre V : Applications potentielles de ces nouveaux amorceurs @405 nm	107
1) Introduction	108
2) Impression bidimensionnelle.....	108
2a. Projecteur LED (Light-Emitting Diode).....	108
2a.1. Distance source lumineuse/mire	110
2a.2. Support	111
2a.3. Récapitulatif	112
2b. Impression laser.....	112
2b.1. Principe	112
2b.2. Résultats	113
3) Profilométrie	114
4) Conclusion.....	114
PARTIE III : LE DEVELOPPEMENT DE MONOMERES HAUTEMENT REACTIFS	116
Chapitre I : Une nouvelle résine photosensible @405 nm basée sur le système alkyde/TRIS	117
1) Introduction	118
2) Réactifs utilisés	119
3) Cinétiques de polymérisation de l'alkyde sous lumière visible avec notre approche tout-organique	120
4) Impact de la stœchiométrie.....	121
5) Influence du système photoamorceur.....	123
5a. Irgacure TPO	123
5b. Irgacure 369.....	124
Chapitre II : Mécanisme réactionnel	128

1) Mise en évidence des radicaux par RPE.....	129
2) Mécanismes chimiques	131
Chapitre III : Vers d'autres alkydes	134
1) Introduction.....	135
2) Les alkydes d'Allnex.....	135
2a. VAF 6091	135
2b. VIALKYD AF 474/55WS & VIALKYD SAL 766	137
3) Les alkydes de Synthopol.....	139
Chapitre IV : Propriétés des alkydes	141
1) Etude des insaturations par RMN.....	142
2) Etude des longueurs de chaîne par SEC	143
3) Etude de la viscosité	145
3a. Sans diluant réactif	146
3b. Avec diluant réactif	147
4) Etude des propriétés mécaniques finales par DMA.....	149
5) Bilan.....	151
Chapitre V : La copolymérisation des alkydes en présence de diluants réactifs	154
1) Introduction	155
2) Les diluants réactifs utilisés	155
2a. Le Triéthylène-glycol-divinyl-éther (DVE-3)	155
2b. Les vinyles esters : VEM9 & VEM10.....	157
2c. Les systèmes allyliques	159
2c.1. APE	159
2c.2. TMPDE90	160
2c.3. TMPO.....	160
3) Conclusion.....	161
Chapitre VI : Polymérisation en profondeur : les alkydes pour l'accès aux échantillons épais.....	164
1) Principe	165
2) Résultats	167
3) « Dark » polymérisation.....	168
Chapitre VII : Applications des résines alkydes tout-organique développées	172
1) Introduction.....	173
2) Matériaux composites	173
2a. Composites alkyde/fibres de verre.....	174
2b. Composites alkyde/fibres de carbone	175

3) Impression 2D/3D	177
3a. Projecteur LED	177
3b. Impression laser.....	177
4) Caractérisations	179
4a. Profilométrie.....	179
3b. Microscopie optique numérique	180
5) Conclusion.....	181
ANNEXE.....	183
1) Etude des insaturations par RMN.....	184
2) Etude des longueurs de chaîne par SEC	185
3) Etude des propriétés mécaniques finales par DMA.....	190
 PARTIE IV : LA POLYMERISATION THERMIQUE	 196
 Chapitre I : Polymérisation des alkydes en l'absence de lumière	 197
1) Introduction	198
2) Catalyseur utilisé : OctaSolingen173	198
3) Profils de polymérisation	199
4) Comparaison thermique/photochimique	201
5) Autre catalyseur : Oxycoat1101	202
6) Conclusion.....	203
 Chapitre II : Combinaison « thermique + photochimique »	 206
1) Introduction	207
2) V70WS/OctaSolingen173	208
2a. Thermique + photochimique	208
2b. Photochimique + thermique	209
3) V70WS/Oxycoat1101	210
4) Conclusion.....	210
 Chapitre III : Combinaison « thermique+photochimique » avec sensibilisateur	 213
1) Introduction	214
2) V70WS/OctaSolingen173	214
2a. CPTX.....	214
2b. ITX	216
3) V70WS/OxyCoat1101	217
 Chapitre IV : « Dark » polymérisation des alkydes.....	 220
1) Introduction	221
2) « Dark » polymérisation du système organique : V70WS/TRIS/BAPO/S938.....	221

3)	« Dark » polymérisation du système métallique : V70WS/catalyseur	222
4)	Conclusion.....	223

PARTIE V : UNE PREMIERE APPROCHE D'UNE MISE A L'ECHELLE

INDUSTRIELLE224

1)	Introduction	225
2)	Essais préliminaires.....	225
1a.	A base d'alkyde	225
1b.	Mélange alkyde+acrylate	227
3)	Paramètres à optimiser	228
4)	Conclusion.....	229

CONCLUSION-PERSPECTIVES230

PARTIE EXPERIMENTALE232

1)	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	233
1a.	Principe.....	233
1b.	Polymérisation en laminé	234
1c.	Polymérisation sous air.....	235
1d.	Grandeurs caractéristiques	236
2)	Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	237
3)	Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	239
3a.	Principe.....	239
3b.	Méthode de détection des radicaux : « Spin-traps »	240
4)	Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).....	241
5)	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	241
6)	Analyse Mécanique Dynamique (DMA).....	242
7)	Viscosimétrie.....	242
8)	Profilométrie	242
9)	Imprimante bidimensionnelle.....	242
9a.	Projecteur LED	242
9b.	Imprimante laser.....	243
10)	Imprimante tridimensionnelle	243

Bonne lecture

Liste des Abréviations

Composés chimiques dans les systèmes (photo)amorceurs :

BAPO : Irgacure 819 ou Oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine

CARET : 9H-carbazole-9-éthanol

CPTX : 1-chloro-4-propoxythioxanthone

ITX : Isopropylthioxanthone

NVK : N-vinylcarbazole

OctaSol173 : OctaSolingen173

Ar₂I⁺ : Bis-(4-tert-butylphényl)-iodonium hexafluorophosphate

S938 : Speedcure 938 (bis-(4-tert-butylphényl)-iodonium hexafluorophosphate)

TPO : 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphényl-phosphineoxide

Monomères utilisés :

APE : Allyl pentaérythritol

DGEBA : 2,2-Bis (4-(glycidyloxy)phényl)propane

DVE-3 : Divinyl éther-3

Eb8402 : Ebecryl 8402

EPOX : (3,4-époxy cyclohexane) méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate

HDDA : Diacrylate d'hexanediol

PL 754 : Synthalat PL 754

SAU 550 : SAU 550/70WS

SF 653 : Synthalat SF 653

SF 690 : Synthalat SF 690

TMPDE 90 : Triméthylolpropane diallyl éther 90

TMPO : Triméthylolpropane oxétane

TRIS : Triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate)

UVACURE 1500 : Cyracure cycloaliphatique

VEM9 : Vinyl Ester Monomer 9

VEM10 : Vinyl Ester Monomer 10

V70WS : Vialkyd TS 354/70WS

V6267 : VAX 6267W/40WA

Autres :

λ : Longueur d'onde

ν : Nombre d'onde (cm^{-1})

η : Viscosité (mPa/s ou cP)

cP : Centipoise

ABS : Acrylonitrile Butadiène Styrène

Ar•: Radicaux aryles

BaF₂ : Fluorure de Baryum

CAO : Conception Assistée par Ordinateur

CDCl₃ : Chloroforme deutéré

COV : Composé Organique Volatil

CT : « Carving Time », temps d'irradiation en impression laser

D : Dispersité

DH : Donneur d'hydrogène

DMA : Analyse Mécanique Dynamique (AMD)

FRPCP : Polymérisation Cationique sensibilisée par des Radicaux

k_{act} : Constante d'activation

k_c : Constante de combinaison

k_{desact} : Constante de désactivation

k_p : Constante de propagation

k_q : Constante de désactivation (quenching)

k_t : Constante de terminaison globale

k_{td} : Constante de vitesse de terminaison par dismutation

k_{tr} : Constante de vitesse de terminaison par recombinaison

Liaison C-C : Liaison Carbone-Carbone

M_n : Masse molaire moyenne en nombre (g/mol)

M_w : Masse molaire moyenne en poids (g/mol)

M_p : Masse principale du pic (g/mol)

LED : Diodes électroluminescentes (DEL)

O₂ : Oxygène (ou dioxygène pour les puristes...)

PA : Photoamorceur

PA* : Photoamorceur à l'état excité

PBN : α -Phényl-N-tert-butylnitro

PLA : Acide polylactique

PS : Photosensibilisateur

R• : Radical libre

RIP : Réseaux Interpénétrés de Polymères / **IPN** : Interpenetrated Polymer Network

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

RT-FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier/ Fourier transform infrared spectroscopy

RO₂• : Radical peroxy

SEC : Chromatographie d'Exclusion Stérique

STL : Stéréolithographie (SLA)

RS• : Radical thiyle

T_{amb} : Température ambiante

UV : Ultraviolet

V : « Value », unité de mesure de la résolution en impression laser

Introduction générale

Le phénomène de l'impression 3D a connu, depuis quelques années, un développement considérable dans notre société : armes, aéronautique, médecine...

Malgré la « démocratisation » tardive de l'impression 3D, ce procédé existe déjà depuis plus de 25 ans [1]. Dans les années 1980, le premier brevet est déposé par trois français : Jean-Claude André, Olivier de Witte et Alain Le Méhauté [2].

Cependant, les premières imprimantes utilisaient des résines non propices à un usage intensif et produisaient uniquement des prototypes. Ces prototypes présentaient un caractère fragile et cassant.

Dans les années 2010, cette technique connaît un fort développement suite à l'utilisation des nouveaux matériaux et à l'apparition des LED dans les imprimantes 3D. Elle sort alors du champ exclusif du prototypage rapide. Des pièces mécaniques pour l'industrie peuvent alors être créées comme par exemple les pièces métalliques pour les avions, des implants en titane, des bijoux ...

De nos jours, l'impression tridimensionnelle peut à la fois utiliser des imprimantes 3D à des prix abordables pour un usage domestique (pièce unique) jusqu'à de grandes machines pour la production semi-industrielle. Cette technique présente alors de nombreux avantages : fabrication de formes très complexes, divers matériaux utilisables [3-4]...

L'impression 3D, quel que soit le procédé industriel utilisé, correspond à une fabrication additive. Parmi les sous-techniques de fabrication additive, la stéréolithographie est fondée sur une polymérisation sous l'effet d'un laser ou d'une source UV.

Brièvement, le procédé est le suivant : on place une résine liquide, composée d'un photoamorceur et d'un monomère, (molécule possédant une ou plusieurs fonctions réactives) dans une cuve. Cette résine liquide va durcir sous irradiation lumineuse à des endroits définis par des coordonnées issues de la Conception Assistée par Ordinateur (CAO). L'impression 3D consiste alors en un empilement successif de couches l'une sur l'autre. Cet empilement correspond au volume de l'objet final [5]. Le passage de la résine de l'état liquide à l'état solide

correspond au phénomène de polymérisation par voie photochimique appelé photopolymérisation [6].

Afin qu'un objet puisse être réalisé à l'aide de la stéréolithographie, il faut que la résine contienne un composé photosensible (appelé photoamorceur). Ce dernier, lors de l'exposition à la source lumineuse, va générer des espèces réactives qui vont amorcer la polymérisation [7]. Ces espèces réactives peuvent être de natures différentes : des radicaux libres, des cations ou des anions suivant le type de polymérisation à amorcer. Ces espèces réactives en présence d'un monomère conduisent à la formation d'un réseau polymère.

Cependant le nombre de résines photopolymérisables spécifiquement développées pour la stéréolithographie est encore très réduit. Il existe peu de propriétés finales accessibles. Un autre problème majeur de ce domaine est la vitesse d'écriture. Dans le but d'augmenter la productivité, il est indispensable d'améliorer fortement ce facteur [7f]. De plus, les résines photosensibles commerciales sont limitées pour les propriétés mécaniques finales comme par exemple la dureté.

Les résines actuelles sont basées sur des systèmes amorceurs UV commerciaux (Type I ou Type II) qui ne sont pas adaptés aux longueurs d'ondes d'irradiation utilisées dans l'impression 3D (souvent 405 nm) aboutissant à des vitesses d'impression assez lentes. De la même manière, pour les monomères, seuls des composants traditionnels de l'UV curing (peintures, revêtements...) sont actuellement utilisés ; le développement de nouveaux monomères hautement réactifs caractérisés par des vitesses de propagation élevées serait un avantage fort pour cette technologie. Les autres problématiques majeures sont que la plupart, voire la totalité, des résines disponibles sur le marché sont à base d'acrylates [8] connus pour leur toxicité [9] et dépendent de ressources souvent non renouvelables. Les réponses à ces deux derniers points s'inscrivent dans le cadre d'une politique de recherche ambitieuse en accord avec les objectifs d'un procédé industriel ayant un faible impact écologique.

Le développement des matériaux photopolymères avancés et systèmes de photo-amorçages pour l'impression 3D représentera donc le point majeur de cette thèse CIFRE à visée industrielle. Mon travail a consisté à développer les résines photosensibles par une présence à 60% chez le partenaire industriel et 40% dans le laboratoire académique.

Nous nous proposons de développer des résines photosensibles à base de produits biosourcés. De nos jours face à la raréfaction à venir des matières premières non renouvelables,

le développement de résines biosourcées est une priorité pour l'industrie. Cette chimie présente un avantage très important notamment par une émission limitée de gaz à effet de serre et un faible impact environnemental (toxicité, déchets...). Parmi les pistes envisagées, nous nous sommes basés sur des recherches en cours sur les résines alkydes d'origine végétale [10].

Des nouvelles résines spécifiquement adaptées pour l'impression 3D seront étudiées. Chacun des composants sera analysé dans le but d'améliorer la réactivité de la résine pour l'impression 3D. D'autres facteurs seront examinés comme les longueurs d'onde d'excitation, l'intensité de la source, la viscosité de la résine ou encore la vitesse d'écriture.

A travers ces nouvelles résines biosourcées, nous allons aussi tenter d'apporter des nouvelles propriétés mécaniques aux polymères obtenus en impression 3D.

Au cours de cette thèse, trois approches différentes seront abordées :

- i. la conception de nouveau amorceur
- ii. l'emploi des monomères/oligomères hautement réactifs
- iii. une mise à l'échelle industrielle

Ces trois enjeux seront traités de manière indépendante dans ce manuscrit.

Dans un premier temps, la recherche de nouveaux amorceurs de photopolymérisation est au cœur de ce travail. Ces amorceurs seront étudiés à travers les différentes voies de polymérisation : radicalaire, cationique et les systèmes hybrides. Ces nouvelles molécules sensibles à 405 nm pourront substituer les amorceurs UV utilisés actuellement dans l'impression 3D. En effet, les systèmes commerciaux, sensibles aux UV, atteignent leur limite d'utilisation par une absorption à 405 nm souvent trop faible. L'utilisation des diodes électroluminescentes (LED) présentent aussi de nombreux avantages : une faible nocivité, une faible consommation énergétique et un faible coût.

Dans une deuxième partie, une autre stratégie pour exalter la photosensibilité des résines pour l'impression 3D peut être l'utilisation de monomère toujours plus réactifs. Dans mon cas les monomères réactifs sont les alkydes. Les alkydes ont été choisis comme résines biosourcées pour diverses raisons : ils sont facilement accessibles utilisés depuis plus d'un siècle et restent bien connus dans les revêtements [11].

Les alkydes sont aussi connus pour leur bonne réactivité thermique en présence de catalyseurs (en particulier le cobalt). Cependant ces catalyseurs sont connus pour leur forte

toxicité [12] et leur remplacement est aussi un enjeu économique et scientifique. Avec une nouvelle approche tout organique en utilisant des molécules sensibles à la lumière, nous allons tenter d'obtenir des polymères à base d'alkyde.

Dans le but de substituer la toxicité des acrylates utilisés sur le marché, nous allons proposer un système à base d'huile naturelle efficace pour la stéréolithographie. L'alkyde pourrait être une nouvelle résine plus sûre pour la santé et pour l'environnement.

Les expériences préliminaires avaient montré que les résines alkydes étaient des candidates favorables en leurs associant une réaction peu étudiée dans la littérature dans ce cadre : la réaction de thiol-ène [13]. Cette dernière réaction, ayant pour avantage sa forte réactivité, fait intervenir des doubles liaisons avec des groupements mercaptans (thiol) pour former un réseau polymère.

Une fois la nouvelle résine optimisée, elle sera transposée à l'échelle industrielle. Différents paramètres seront modifiés dans le but d'optimiser la réactivité de la résine. Dans un premier temps des études de viscosité seront faites au préalable pour pouvoir utiliser cette résine dans l'impression 3D. La résine alkyde sera combinée à différents diluants réactifs dans le but d'obtenir une viscosité adaptée. Un autre paramètre qui devra être changé est le temps d'irradiation par couche.

L'ensemble de ce travail de recherche et de développement a fait appel à diverses techniques de caractérisation: la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (RT-FTIR) en temps réel, la spectroscopie d'absorption UV-Visible, la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC), l'Analyse Mécanique Dynamique (AMD), la microscopie optique numérique, la profilométrie, les imprimantes 2D et 3D. Le principe de ces techniques sera décrit en détail dans la partie expérimentale.

Ce travail de recherche fait l'objet d'une étude de brevetabilité en cours ainsi qu'une publication à European Coatings Journal. Ce travail a aussi été présenté (en partie pour des raisons de confidentialité) au congrès European Chemical Sciences EuChemMS.

Références:

- [1] Hull C.W., Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography, US4575330B1, 1984.
- [2] André J.C., Le Méhauté A., De Witte O., Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle, FR2567668A1, 1984.
- [3] **a)** Dietliker K., A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today, Sita Technology Ltd, London, 2002 ; **b)** Scranton A.B., Bowman A., Peiffer R.W., Photopolymerization : Fundamentals and Applications, Eds., ACS Symp. Ser. 673, Washington DC, 1997 ; **c)** Green W.A., Industrial Photoinitiators, CRC Press, Boca Raton, 2010 ; **d)** Mishra M.K., Yagci Y., Handbook of Vinyl Polymers, Eds., CRC Press, 2008.
- [4] Tumbleston J.R., Shirvanyants D., Ermoshkin N., Januszewicz R., Johnson A.R., Kelly D., Chen K., Pinschmidt R., Rolland J.P., Ermoshkin A., Samulski E.T., DeSimone J.M., Science, 347, 1349, 2015.
- [5] **a)** Le Hoang S., Korhonen H., Liikanen M., Malin M., Nguyen D.L., Weisser J., Walter T., Schnabelrauch M., Seppälä J., RSC Adv., 6, 50706, 2016 ; **b)** Liu T., Guessasma S., Zhu J., Zhang W., Nouri H., Belhabib S., Journal of Materials Processing Tech., 251, 37, 2018 ; **c)** Dickey M. D., Burns R.L., Kim E.K., Johnson S.C., Stacey N.A., Willson C.G., AIChE Journal 51, 2547, 2005 ; **d)** Jariwala A.S., Ding F, Boddapati A., Breedveld V., Grover M.A., Henderson C.L., Rosen D.W., Rapid Prototyping Journal 17, 168, 2011.
- [6] **a)** Fouassier J.P., Lalevée J., Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency, John Wiley & Sons, 2012 ; **b)** Fouassier J.P., Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring, Hanser, München, 1995 ; **c)** Fouassier J.P., Ed., Photochemistry and UV Curing: New Trends, Research Signpost, Trivandrum India, 2006 ; **d)** Davidson S., Exploring the Science, Technology and Application of UV and EB Curing, Sita Technology Ltd, London, 1999 ; **e)** Neckers D.C., UV and EB at the Millenium, Sita Technology, London, 1999 ; **f)** Davidson R.S., Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Polymerization mechanism, Eds. Fouassier J.P., Rabek J.F., Elsevier Science Publishers LTD, London, Vol III, 1993.
- [7] **a)** Belfied K.D., Crivello J.V., Photoinitiated Polymerization, ACS Symposium series 847, Eds, Washington DC, 2003 ; **b)** Dietliker K., A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today, Sita Technology Ltd, London, 2002 ; **c)** Fouassier J.P., Allonas X., Lalevée J., Macromolecular engineering: precise synthesis, materials properties, applications,

Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L., Eds, 1, 643, Wiley-VCH, Weinheim, 2007 ; **d)** Fouassier J.P., Allonas X., Lalevée J., Dietlin C., Handbook on photochemistry and photophysics of polymer materials, Allen N.S., Eds, Wiley, USA, 2010 ; **e)** Fouassier J.P., Allonas X. Eds., Basics of photopolymerization reactions, Research Signpost, Trivandrum India, 2010 ; **f)** De Beer M.P., Van der Laan H.L., Cole M.A., Whelan R.J., Burns M.A., Scott T.F., Science Adv., 5, 1, 2019.

[8] Zhang J., Dumur F., Xiao P., Graff B., Bardelang D., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J, Macromolecules, 48, 2054, 2015.

[9] Autian J., Environmental Health Perspectives, 11, 141, 1975.

[10] Zhou H., Huang Y., Zhan Y., Song D., Huang H., Zhong C., Ye G., RSC Adv., 6, 68952, 2016.

[11] **a)** Selim M.S., Shenashen M.A., Hashem A.I., El-Safty S.A., New J. Chem., 42, 10048, 2018 ; **b)** Deyab M.A., Slota R., Bloise E., Mele G., RSC Adv., 8, 1909, 2018.

[12] **a)** Greimel K.J., Perz V., Koren K. Feola R., Temel A., Sohar C., Acero E.H., Klimant I., Guebitz G.M., Green Chem, 15, 381, 2013 ; **b)** Nine Md.J., Cole M.A., Tran D.N.H., Losic D., J. Mater.Chem.A, 3, 12580, 2015.

[13] **a)** Hoyle C.E., Lee T.Y., Roper T., Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry, Vol. 42, 5301, 2004 ; **b)** Lee T.Y., Roper T., Jonsson E.S., Guymon C.A., Hoyle C.E., Macromolecules, 37, 3606, 2004 ; **c)** Wei H., Li Q., Ojelade M., Madbouly S., Otaigbe J.U., Hoyle C.E., Macromolecules, 40, 8788, 2007.

PARTIE I

Partie I : Présentation du sujet, contexte et objectifs

Chapitre I : Généralités sur la réaction de photopolymérisation

Chapitre II : Généralités sur la réaction thiol-ène

Chapitre III : L'impression 3D, une technologie disruptive

Chapitre I : Généralités sur la réaction de photopolymérisation

A. La photopolymérisation radicalaire

B. La photopolymérisation cationique

C. Les systèmes hybrides : Réseaux Interpénétrés de Polymères (RIP)

D. Applications des résines photopolymérisables

A. La photopolymérisation radicalaire

1) Introduction

Ces dernières années, les réactions de photopolymérisation radicalaire touchent de plus en plus de domaines dans l'industrie de par ses nombreuses applications et ses avantages caractéristiques [1-5]. En effet, la photopolymérisation radicalaire est plus répandue par rapport aux autres types de photopolymérisation (cationique, anionique, polyaddition...).

Ce type de polymérisation fait intervenir des espèces actives radicalaires formées par la décomposition du photoamorceur sous l'action de la lumière. Ces espèces actives appelées radicaux peuvent réagir avec les doubles liaisons des monomères pour amorcer la photopolymérisation radicalaire. Il existe principalement quatre grands types de résines photosensibles utilisées dans de domaine.

2) Les résines photopolymérisables

2a. Résines acryliques et méthacryliques

De nos jours la plupart des résines radicalaires sont à base d'acrylates ou de méthacrylates. Le choix des monomères est très important pour les propriétés chimiques, physiques et mécaniques du polymère final obtenu. Par exemple des polymères à caractères élastomériques sont obtenus avec des chaînes aliphatiques (non aromatiques) et des polymères durs ou vitreux sont principalement générés avec des structures aromatiques [6]. Quelques exemples de monomères acryliques et méthacryliques sont représentés sur la **Figure 1**.

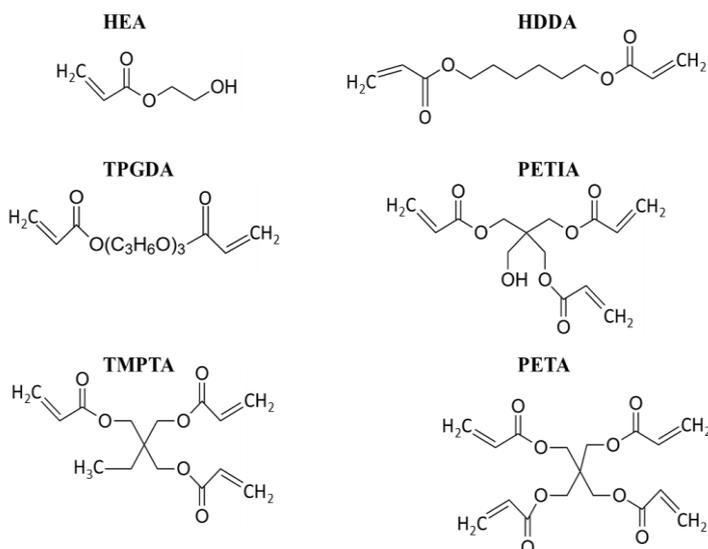


Figure 1 : Exemples de monomères acryliques utilisés en photopolymérisation.

- HEA : Hydroxyéthylacrylate
- HDDA : Hexanedioldiacrylate
- TPGDA : Tripropylène glycoldiacrylate
- PETIA : Pentaérythritoltriacrylate
- TMPTA : Triméthylolpropane triacrylate
- PETA : Pentaérythritoltétraacrylate

2b. Résines polyester insaturé-styrène

Il y a quelques dizaines d'années, les premières résines photosensibles utilisées étaient à base de polyester insaturé dissous dans le styrène et de benzophénone (photoamorceur de Type II). Il y a une copolymérisation entre le monomère vinylique et la double liaison présente sur le polymère (**Schéma 1**). Cependant ce type de résine présente de nombreux désavantages avec en particulier une vitesse de polymérisation très lente ainsi qu'une forte volatilité [7].

Ces résines sont utilisées dans l'industrie de l'ameublement comme vernis photodurcissables à cause de leurs faibles prix.

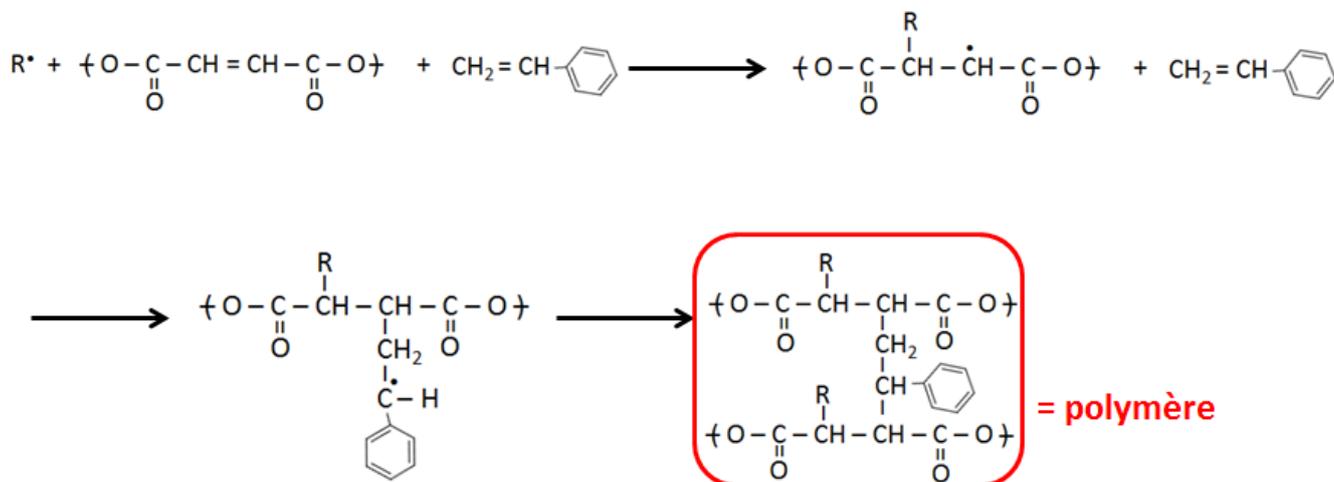


Schéma 1 : Photopolymérisation pour un polyester insaturé.

2c. Résines thiol-polyènes

Un autre système de monomères utilisés en polymérisation radicalaire est un thiol en présence d'un polyène. Une réticulation a lieu grâce à la réaction entre une fonction thiol (RSH) sur une double liaison vinylique (**Schéma 2**). Ici le photoamorceur utilisé peut-être la benzophénone (Ph₂C=O). Sous l'action de la lumière, la benzophénone réagit avec les thiols

pour générer des radicaux thiyles (RS^{\bullet}). Ces radicaux formés vont alors réagir avec une insaturation pour former un réseau réticulé [7-8].

Ce type de polymérisation est souvent utilisé actuellement dans les revêtements, adhésifs, photorésists...

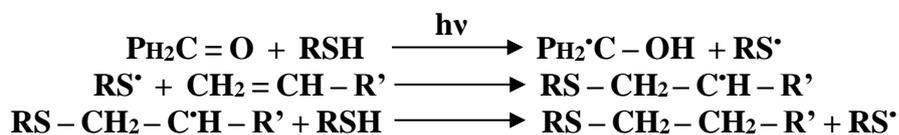


Schéma 2 : Photopolymérisation thiol-ène.

2d. Systèmes accepteur/donneur

Un autre système de monomères capables de former des polymères correspond au couple : accepteur (A)/donneur (D). Ce système de polymérisation permet d'obtenir des copolymères alternés (= macromolécules comprenant deux unités monomères dans une séquence alternée) [9]. Sous irradiation UV et avec un mélange stœchiométrique, un polymère est obtenu grâce à un échange d'électron entre un monomère qui a un rôle de donneur (e.g. éther vinylique) et un autre qui a un rôle d'accepteur d'électron (e.g. maléate). Ce type de polymérisation est représenté par le **Schéma 3**.



Schéma 3 : Photopolymérisation pour un couple accepteur/donneur.

Dans ce type de système, un réseau tridimensionnel peut se former si les monomères possèdent au moins deux fonctions réactives comme par exemple le divinyl éther de triéthylèneglycol (DVE-3) et le dimaléate du diéthylène-glycol (DMA-2).

3) Les photoamorceurs radicalaires

Un photoamorceur pour être fonctionnel doit satisfaire un certain nombre de conditions [7] :

- posséder une importante absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée
- un rendement quantique aussi élevé que possible en espèces réactives
- les espèces réactives formées doivent présenter une grande réactivité

Chaque type de polymérisation nécessite un photoamorceur spécifique. Actuellement, deux sortes de photoamorceurs sont présents dans le domaine de la photochimie : les

photoamorces radicalaires et les cationiques. La polymérisation anionique reste encore marginale malgré des travaux récents.

Les photoamorces industriels capables de créer des espèces radicalaires se divisent en deux grandes catégories [10].

3a. Photoamorces de Type I

Les photoamorces de Type I sont en général composés de cétones aromatiques qui subissent une coupure homolytique C-C lorsqu'ils sont soumis à l'exposition UV [11]. Cette rupture peut avoir lieu à deux positions :

- en position α par rapport au groupement carbonyle (type Norrish I). Cette coupure génère deux fragments radicalaires (**Schéma 4**). Il y a le radical benzoyle qui est connu pour sa grande réactivité avec les monomères vinyliques et acryliques. Le second fragment radicalaire, issu de la coupure en α , peut également participer de manière plus ou moins importante à l'amorçage de la polymérisation.

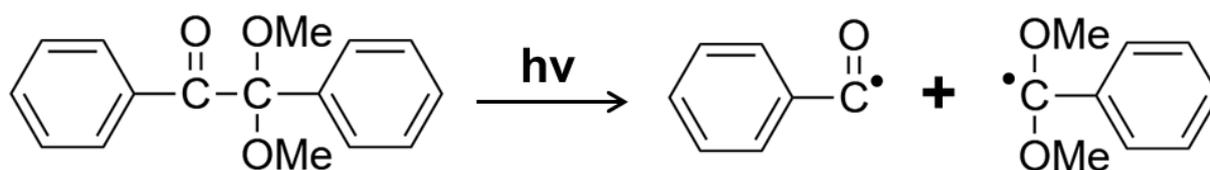


Schéma 4 : Coupure en α de la 2,2 diméthoxyphénylacétophénone (DMPA) sous l'action de la lumière.

- la seconde coupure peut se réaliser en position β par rapport au groupement carbonyle (**Schéma 5**) essentiellement pour les liaisons C-X où X correspond à un halogène.

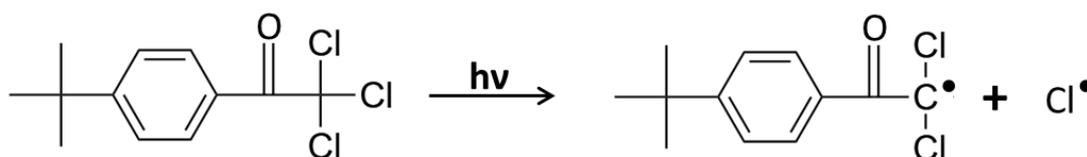
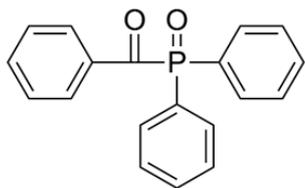


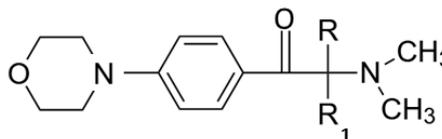
Schéma 5 : Coupure en β de la 2, 2, 2-trichloro-tertio-butylacétophénone (TAP).

Quelques exemples de photoamorces de Type I commerciaux très utilisés sont représentés dans la **Figure 2** [12].

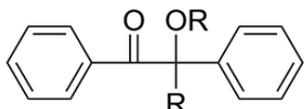
ACYLPHOSPHINE OXYDE



α -AMINOCÉTONE



BENZOÏNE ÉTHER



HYDROXYALKYLACÉTOPHÉNONE

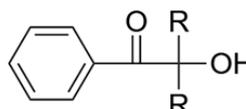


Figure 2 : Structures des photoamorceurs commerciaux de Type I.

3b. Photoamorceurs de Type II

Dans ce cas le système amorceur est composé de deux molécules : le photoamorceur qui absorbe de la lumière et le co-amorceur qui engendre la réduction du photoamorceur à l'état excité.

Parmi les photoamorceurs de Type II, il y a les dérivés de benzophénone, thioxanthone (Figure 3), camphorquinone (Figure 4), benzile ... [1a], [12].

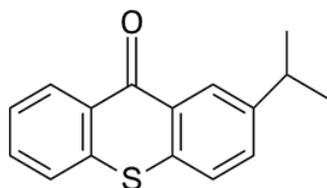


Figure 3 : 2-isopropylthioxanthone (ITX).

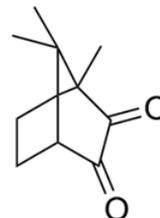


Figure 4 : Camphorquinone (CQ).

Le co-amorceur est soit:

- un donneur d'hydrogène, par exemple les éthers ou les alcools (Schéma 6) [13], [14].
- un donneur d'électron suivi de proton, par exemple des amines, des thiols ou des silanes [1a], [7b], [14] qui génère deux radicaux (Schéma 7).

Dans le cas de la benzophénone avec un éther cyclique comme co-amorceur, il y a production par un arrachement d'hydrogène d'un radical alkyle qui amorce la polymérisation (**Schéma 6**).

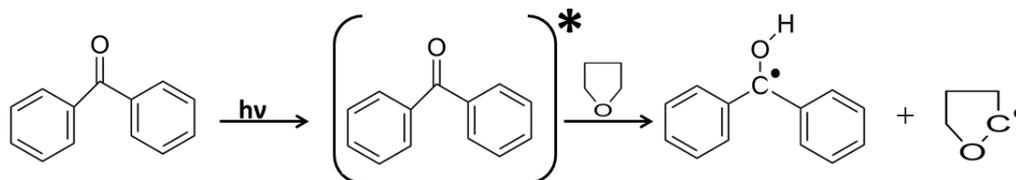


Schéma 6 : Réaction d'arrachement d'hydrogène entre la benzophénone et l'éther cyclique.

Dans le cas d'un transfert d'électron, le photoamorceur passe à l'état excité sous l'action de la lumière. Un transfert d'électron est réalisé avec le co-amorceur qui en général est une amine. L'étape suivante correspond à un transfert de proton de l'amine vers le photoamorceur. Il y a donc formation d'un radical aminoalkyle responsable de l'amorçage (**Schéma 7**).

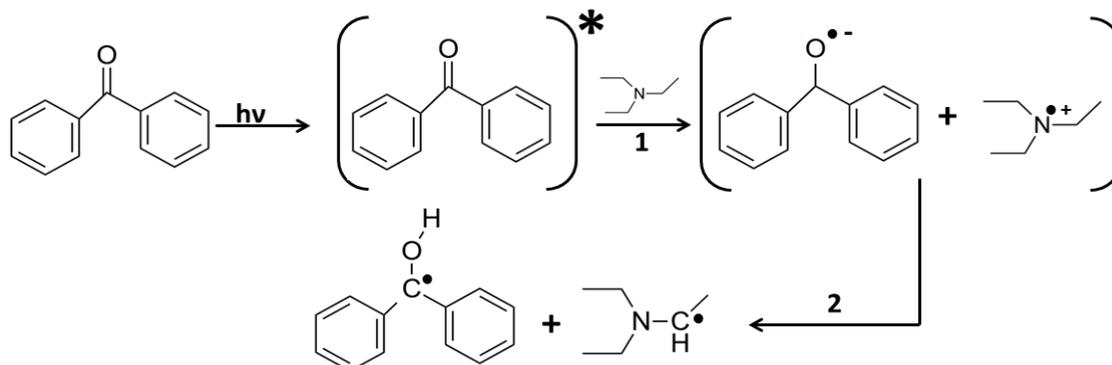


Schéma 7 : Réaction de transfert d'électron suivi d'un transfert de proton entre la benzophénone et le triéthylamine (TEA) où 1: transfert d'électron ; 2: transfert de proton.

4) Propriétés du photosensibilisateur (PS)

A la longueur d'onde d'émission étudiée, le photosensibilisateur doit être capable d'absorber de l'énergie pour amorcer la réaction de photopolymérisation en combinaison avec un photoamorceur (PA). Suite à une absorption de lumière le photosensibilisateur va passer de l'état excité (**Schéma 8**) après transfert d'énergie avec le photoamorceur retourner à l'état fondamental. Le photosensibilisateur n'est pas dégradé au cours de la réaction de sensibilisation.

Un second mécanisme réactionnel peut faire intervenir un transfert d'électron entre photosensibilisateur et photoamorceur [15].



Schéma 8 : Réaction du photosensibilisateur avec le photoamorceur.

5) L'inhibition par l'oxygène

La polymérisation radicalaire peut être fortement perturbée par divers facteurs. Le facteur principal reste la présence de l'oxygène (O₂) de l'air. En effet l'oxygène a un effet inhibiteur sur la polymérisation radicalaire. En comparaison, les polymérisations cationiques restent insensibles à la présence de l'oxygène.

Le photoamorceur passe de l'état fondamental à l'état excité sous l'action de la lumière. Quand l'oxygène réagit avec cet état excité une désactivation a lieu. Ces molécules d'oxygène présentent un état fondamental triplet et lorsqu'elles réagissent avec l'état excité du photoamorceur, un transfert d'énergie a lieu. Suite à ce transfert d'énergie le photoamorceur repasse à son état fondamental (Schéma 9), on dit qu'il est désactivé.

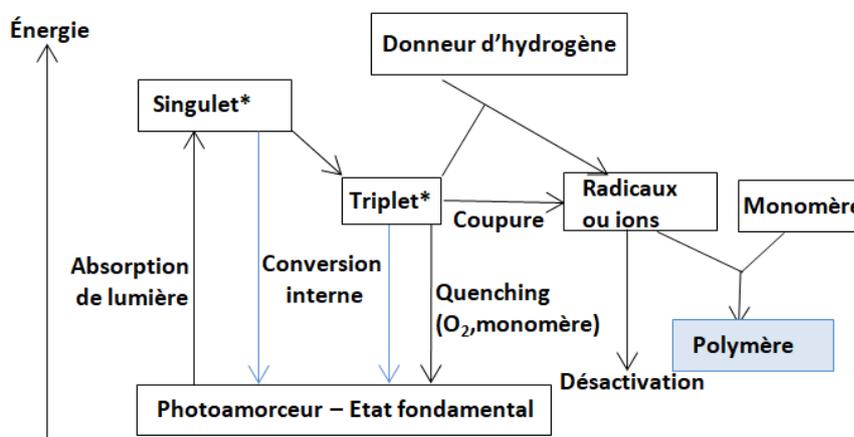


Schéma 9 : Diverses voies de désactivation d'une molécule de photoamorceur à l'état excité.

D'une autre part, les radicaux formés par le photoamorceur peuvent également réagir avec l'oxygène pour générer des radicaux peroxydes ROO[•]. Ces radicaux peroxydes sont connus pour être stables et donc inactifs. Les peroxydes ne pourront en aucun cas amorcer la polymérisation radicalaire et cela induit une inhibition importante [1c], [16-17].

L'effet inhibiteur de l'oxygène peut être réduit par différentes méthodes. La première est la méthode de polymérisation en laminaire c'est-à-dire que la réaction a lieu entre deux

couches de polymère (e.g. polypropylène) empêchant toute diffusion de l'oxygène dans le milieu réactionnel [18]. Il y a d'autres approches basées sur l'utilisation d'atmosphère inerte ou l'utilisation de systèmes amorceurs hautes performances...

6) Mécanisme de polymérisation radicalaire

Cette voie de polymérisation, comme son nom l'indique, fait intervenir des espèces réactives R^{\bullet} appelées radicaux libres. Cette polymérisation est connue pour la formation de polymères à hauts poids moléculaires.

D'une manière générale, la réaction de photopolymérisation radicalaire se caractérise par trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

6a. Réaction d'amorçage

Habituellement, l'étape d'amorçage comporte deux réactions distinctes : l'étape de décomposition pour former les R^{\bullet} et l'étape d'addition sur le monomère (réaction R^{\bullet} /monomère).

- **La décomposition** :

La condition primordiale pour une réaction de photopolymérisation radicalaire est tout d'abord la formation de radicaux. Pour qu'un radical soit formé, il faut un photoamorceur (PA) ou un photosensibilisateur (PS).

Sous l'effet de la lumière, un photoamorceur (PA) absorbe de l'énergie lumineuse passe dans un état singulet puis dans un état excité triplet. Ce dernier peut alors se dissocier (amorceur Type I) ou réagir avec un co-amorceur (système Type II) pour former des radicaux libres. Cette étape correspond au processus de photoamorçage direct (**1a** ou **1b**).

Lors de la réaction de photopolymérisation, un photosensibilisateur peut permettre la création des radicaux au moyen d'un transfert d'énergie (**2**) [13] grâce à l'apport de la lumière. Ce mécanisme est décrit par le **Schéma 10**.

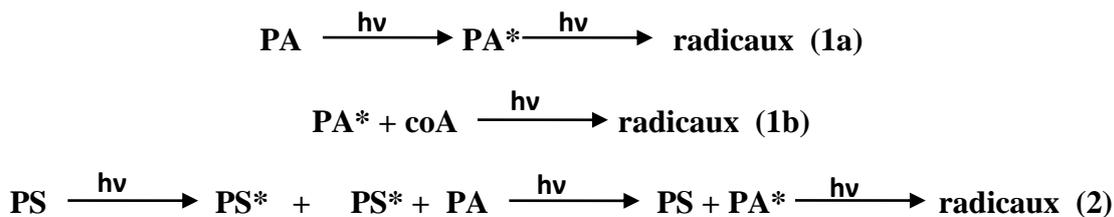


Schéma 10 : Etapes d'amorçage de la polymérisation radicalaire.

- **L'addition sur le monomère :**

Le radical \mathbf{R}^{\bullet} formé va, par la suite, s'additionner sur une unité monomère (M). Suite à cette réaction entre le radical et le monomère, un macroradical en croissance \mathbf{RM}^{\bullet} va se former. Le radical \mathbf{RM}^{\bullet} va ensuite propager la réaction de polymérisation (**Schéma 11**).



Schéma 11 : Réaction d'addition sur le monomère.

6b. Réaction de propagation

La propagation se fait par addition successive de molécules de monomères sur la partie active (\mathbf{RM}^{\bullet}) de chaîne en croissance (**Schéma 12**). On aura alors la formation d'un macroradical (\mathbf{RM}_n^{\bullet}) [13].

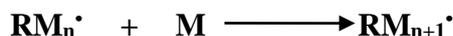


Schéma 12: Réaction de propagation.

6c. Réaction de terminaison

Un autre processus est indispensable pour la formation des chaînes polymères. Cette étape correspond à la terminaison.

La terminaison correspond à la neutralisation du centre actif ($\mathbf{RM}_{n+1}^{\bullet}$) localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance. Cette dernière étape peut s'effectuer principalement suivant deux mécanismes : recombinaison ou dismutation [7], [13].

- **Par recombinaison :**

Lors de la recombinaison, les deux macroradicaux (\mathbf{RM}_n^{\bullet}) et (\mathbf{RM}_m^{\bullet}) s'additionnent en formant une liaison covalente entraînant une chaîne longue (**Schéma 13**).



Schéma 13 : Réaction de terminaison par recombinaison.

- **Par dismutation :**

Lors de la dismutation, un des deux macroradicaux entraîne une réaction de transfert d'hydrogène aboutissant à la formation de deux chaînes polymères (Schéma 14). L'un des deux polymères formés présente en bout de chaîne une extrémité saturée et l'autre polymère présente une extrémité insaturée.

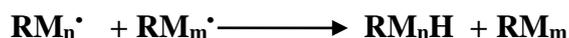
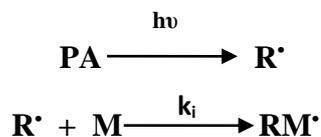


Schéma 14 : Réaction de terminaison par dismutation.

7) Cinétiques de photopolymérisation

Les différentes étapes de la photopolymérisation radicalaire vont obéir à différentes lois cinétiques dans lesquelles apparaissent différents paramètres.

- **L'amorçage :**



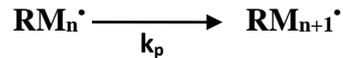
$$R_a = \frac{\Phi_i \cdot I_{\text{abs}} \cdot S}{V} \quad ; \quad \Phi_i = \Phi_\alpha \cdot \frac{k_i[M]}{k_i[M] + k_r} \quad (\text{équation 1})$$

L'équation 1 met en évidence différents paramètres comme :

- R_a : vitesse d'amorçage ($\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$),
- Φ_i : rendement quantique d'amorçage,
- I_{abs} : intensité lumineuse absorbée par le photoamorceur par unité de temps et de surface,
- S : surface illuminée,
- V : volume illuminé,
- Φ_α : rendement quantique de coupure (cas d'un amorceur de Type I),
- k_i : constante de vitesse d'addition du radical sur le monomère,
- $[M]$: concentration en monomère,
- k_r : constante de vitesse de désactivation des radicaux amorceurs.

La vitesse d'amorçage est liée au rendement quantique d'amorçage Φ_i correspond au nombre de chaînes amorcées par photon absorbé. Par définition, la vitesse d'amorçage correspond au produit de Φ_i par l'intensité lumineuse absorbée [18-19].

- **La propagation :**

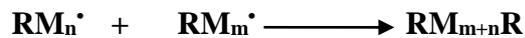


$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot [\text{RM}_n\cdot] \quad (\text{équation 2})$$

Les paramètres suivants sont liés à l'équation 2 :

- R_p : vitesse de polymérisation,
- $[M]$: concentration en monomère (M),
- $[\text{RM}_n\cdot]$: concentration en macroradicaux en croissance ($\text{RM}_n\cdot$).

- **La terminaison :**



$$R_p = k_p \left(\frac{R_a}{k_t} \right)^{1/2} \cdot [M]$$

L'équation 3 représente la vitesse de polymérisation R_p alors reliée aux paramètres suivants [16] :

- k_p : constante de vitesse de propagation,
- k_t : constante de vitesse de terminaison,
- R_a : vitesse d'amorçage,
- R_p : vitesse de polymérisation,
- $[M]$: concentration en monomère

Cette équation 3 est très souvent utilisée pour traiter les cinétiques de photopolymérisation observées expérimentalement [13].

Références:

- [1] **a)** Fouassier J.P., Photoinitiation ; photopolymerization ; photocuring : Fundamental and Applications, Munich : Hanser, 1995 ; **b)** Fouassier J.P., Radiation curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods, Eds. Fouassier J.P., Rabek J.F., Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, 1, 49, 1993 ; **c)** Fouassier J.P. Ed., Photochemistry and UV Curing: New Trends, Research Signpost, Trivandrum India, 2006 ; **d)** Fouassier J.P., Allonas X., Basics and Applications of Photopolymerization Reactions; Eds. ; Research Signpost: Trivandrum, India, 2010.
- [2] Pappas S.P., UV Curing: Science and Technology ; Technology Marketing Corp.: Stamford, CT, 1978.
- [3] Dietliker K., Crivello J.V., Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization, 2nd Eds. ; Vol. 3 in the series Chemistry & Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks & Paints (G. Bradley, Ed.), John Wiley and Sons/SITA Technology, London, chapter II, 1998.
- [4] **a)** Davidson R.S., Exploring the Science; Technology and Application of UV and EB Curing ; SITA Technology Ltd. : London, UK, 1999 ; **b)** Schwalm R., UV Coatings: Basics, Recent Developments, and New Applications ; Elsevier, Oxford, UK, 2007.
- [5] **a)** Krongauz V., Trifunac A., Photoresponsive Polymers, Eds. ; Chapman and Hall: New York, 1994 ; **b)** Neckers D.C., UV and EB at the Millenium; SITA Technology Ltd. : London, UK, 1999 ; **c)** Reiser A., Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists ; Wiley : New York, NY, USA, 1989.
- [6] Randell D.R., Radiation Curing of Polymers, Roy. Soc. Chem. Londres, 64, 116, 1987.
- [7] **a)** Decker C., Polymérisation sous rayonnement UV, Techniques de l'ingénieur, 2000 ; **b)** Fouassier J.P., Radiation curing in Polymer Science and Technology : Fundamentals and Methods , Eds. Fouassier J.P., Rabek J.F., Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, 1, 49, 1993.
- [8] **a)** Hoyle C.E., Lee T.Y., Roper T., Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry, Vol. 42, 5301, 2004 ; **b)** Lee T.Y., Roper T., Jonsson E.S., Guymon C.A., Hoyle C.E., Macromolecules, 37, 3606, 2004 ; **c)** Wei H., Li Q., Ojelade M., Madbouly S., Otaigbe J.U., Hoyle C.E., Macromolecules, 40, 8788, 2007.
- [9] Decker C., Progr. Polym. Sci. 21, 593, 1996.
- [10] **a)** Decker C., Zahouily K., Decker D., Nguyen Tri P., Viet T., Polym., 42, 7551, 2001.

- b)** Thèse Moussa K., Etude de la photopolymérisation réticulante de monomères acryliques, Université Haute-Alsace, 1988.
- [11] **a)** Turro N.J., Modern Molecular Photochemistry, Benjamin, New York. 1978 et 1990 ; **b)** Bamford C.H., Norrish R.G.W., J. Chem. Soc., 1504, 1935.
- [12] **a)** Thèse Mauguière-Guyonnet F., Photopolymérisation radicalaire sous lumière visible : application aux revêtements pour bois, Université de Haute Alsace, Mulhouse, 2004 ; **b)** Burget D., Mallein C., Fouassier J.P., Polym., 45, 6561, 2004.
- [13] Fouassier J.P., Lalevée J., Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency, John Wiley & Sons, 2013.
- [14] Ghosh P., Ghosh R., Eur. Polym. J., 17, 545, 1981.
- [15] Allen N.S., Photopolymerization and photoimaging science and technology Elsevier Applied Science, Barking, 1989.
- [16] Dietliker K., A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today, Sita Technology Ltd, London, 2002.
- [17] Rabek J.F., Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers, Theory and Applications ; Wiley-Interscience : Chichester, 1987.
- [18] Bolon D.A., Webb K.K., J. Appl. Polym. Sci., 22, 2543, 1978.
- [19] **a)** West R., Wolff A.R., Peterson D.J., J. Radiat. Curing, 13, 35, 1986 ; **b)** Kminek I., Yagci Y., Schnabel W., Polym. Bull., 29, 277, 1992.

B. La photopolymérisation cationique

1) Introduction

Malgré la forte réactivité des systèmes radicalaires dans de nombreuses applications industrielles, le mode cationique est également très utilisé dans les domaines des revêtements, des encres ou encore des adhésifs. Les propriétés finales sont souvent différentes de celles des polymères obtenus par voie radicalaire.

La photopolymérisation cationique, contrairement à la polymérisation radicalaire, est insensible à l'oxygène de l'air. En effet, lors de la réaction, les espèces réactives formées qui sont des carbocations ne réagissent pas d'oxygène.

2) Les résines photopolymérisables

2a. Epoxydes

La polymérisation de la fonction époxyde est obtenue par ouverture de cycle [1-2]. Un sel d'onium est généralement utilisé pour amorcer la réaction. Celui-ci génère sous l'action de la lumière un acide fort (H^+) qui réagit ensuite avec l'époxyde pour former des ions oxoniums. Ces cations réagissent sur un nouvel époxyde provoquant une réaction en chaîne aboutissant à la formation d'un polyéther (**Schéma 1**).

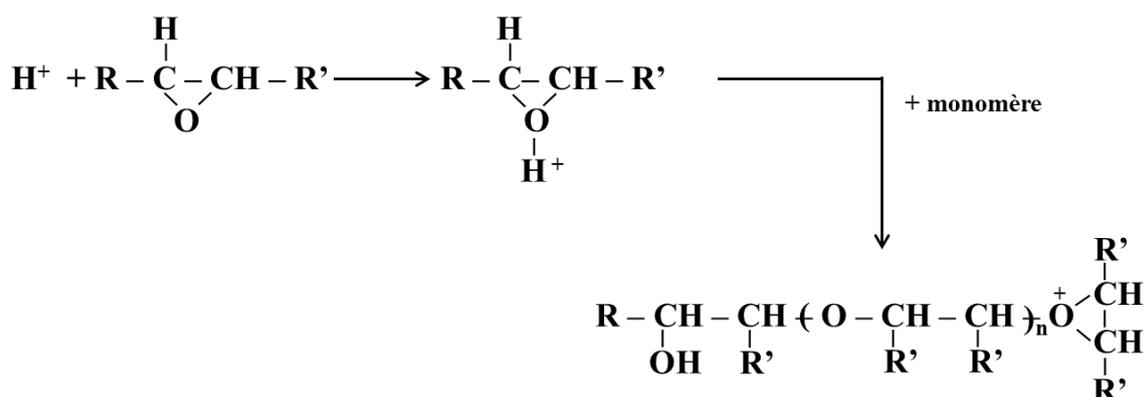


Schéma 1 : Polymérisation cationique d'un monomère époxyde.

La vitesse de polymérisation cationique des monomères époxydes est souvent inférieure à celle des monomères acryliques. Cette différence s'explique par la faible valeur de la constante de vitesse de propagation k_p [3-4].

3) Les photoamorceurs cationiques

Parmi les photoamorceurs cationiques les sels d'onium occupent une place importante (**Figure 2**). Une fois le photoamorceur cationique irradié, il va créer des acides de Brønsted (e.g. $H^+ PF_6^-$) (**équation 1**). Ces acides pourront amorcer la polymérisation cationique avec un monomère adéquat à ce mode de polymérisation (éthers cycliques, époxy-silicones, lactones...) [6]. L'avantage de ce type de polymérisation est son insensibilité à l'oxygène. Les carbocations formés ne réagissent pas entre eux et sont insensibles à la présence d'oxygène. La polymérisation cationique a donc souvent lieu jusqu'à consommation totale du monomère. Il y a un phénomène de « dark polymérisation », la propagation peut avoir lieu hors des zones irradiées.



Les sels de diaryliodonium possèdent un domaine d'absorption limité (absorption < 320 nm) [7-9].

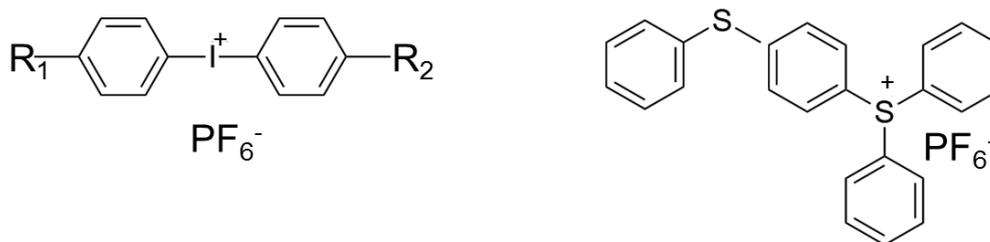


Figure 2 : Exemples de sels d'iodonium ou sulfonium.

Il existe également un autre type de photoamorceur cationique : les complexes organométalliques. Si les sels d'onium sont fortement utilisés dans la polymérisation cationique, les complexes organométalliques le sont moins. Un des complexes organométalliques connus est le sel de ferrocénium [10-11], il a une réactivité modérée mais peut être excité dans le visible contrairement aux sels d'onium.

4) Mécanisme de polymérisation cationique

4a. Réactions d'amorçage et de propagation

L'amorçage peut se faire de manière intramoléculaire (**Schéma 3a**) ou en présence d'un donneur d'hydrogène (RH) (**Schéma 3b**). Sous l'effet de la lumière, le photoamorceur cationique (e.g. $Ar_2I^+X^-$) génère un acide de Brønsted (**Schéma 3**) [12-13].



Schéma 3 : Réaction de photolyse du photoamorceur cationique.

Dans notre exemple le monomère cationique possède un cycle époxyde. Ce cycle époxyde, grâce à l'acide de Brönsted formés par photolyse, va s'ouvrir et provoquer la réaction de polymérisation cationique. Il y a formation d'un polyéther (**Schéma 4**).

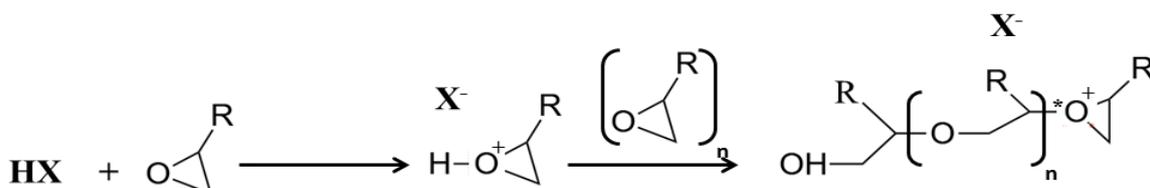


Schéma 4 : Réaction d'amorçage et de propagation d'une polymérisation cationique.

4b. Terminaison

L'étape de terminaison peut se faire en général par interactions avec des impuretés nucléophiles. En particulier, la présence d'eau en quantité importante peut fortement inhiber les cations propageant limitant fortement la polymérisation.

5) La polymérisation cationique sensibilisée par des radicaux : FRPCP

Une autre voie existe pour former des cations amorceurs. Tout d'abord un système photosensible radicalaire est soumis à la lumière. Ce système photosensible permet la création des radicaux R^\bullet . Ces radicaux R^\bullet seront alors oxydés par des agents oxydants (des sels d'iodonium -SI) en cations réactifs R^+ (**Schéma 5**). Ces cations R^+ permettent alors d'amorcer la polymérisation cationique en réagissant directement sur le monomère [8], [14-19].

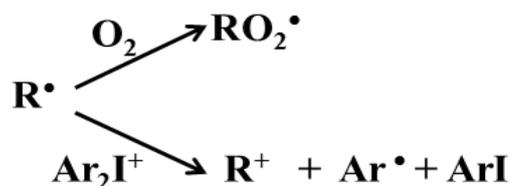


Schéma 5 : Formation de cations à partir de radicaux.

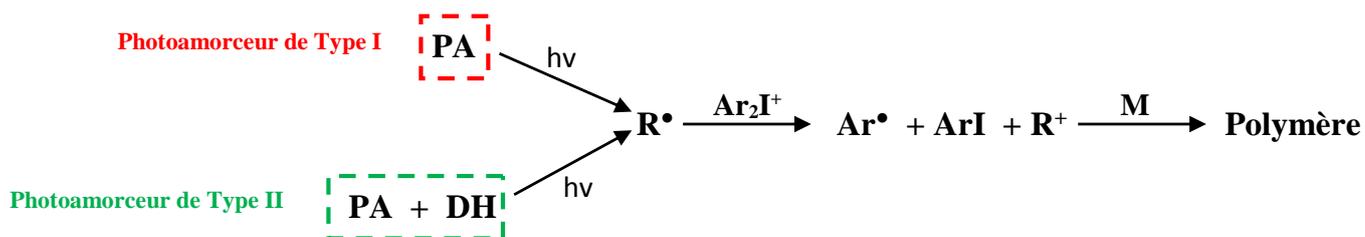


Schéma 6 : Réaction de FRPCP à partir d'amorceurs radicalaires.

Contrairement à la polymérisation cationique classique, la FRPCP est sensible à la présence d'oxygène comme tout mécanisme réactionnel de type radicalaire (**Schéma 6**). En conséquence les réactions de FRPCP sont ralenties sous air. Les radicaux formés peuvent soit s'additionner sur l'oxygène ou être oxydés par le sel d'iodonium en cations réactifs R^+ . Cependant ce type de polymérisation cationique sensibilisée par des radicaux est une voie très favorable à la formation de réseaux réticulés, en particulier pour des longueurs d'onde supérieures à 300 nm (domaine où les sels d'onium seuls n'absorbent plus).

Références:

- [1] Crivello J.V., Sangermano M., *J. Polym. Sci., Part A : Chem.*, 39, 343, 2001.
- [2] Chappelow C.C., Pinzino C.S, Power M.D., Holder A.J., Morill J.A., Jeang L., Eick J.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 314, 2002.
- [3] Decker C., Moussa K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 28, 3429, 1990.
- [4] **a)** Telitel S., Lalevée J., Blanchard N., Kavalli T., Tehfe M.A., Morlet-Savary F., Graff B., Fouassier J.P., *Macromolecules*, 45, 6864, 2012 ; **b)** Telitel S., Dumur F., Kavalli T., Graff B., Morlet-Savary F., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J., *RSC Adv.*, 4, 15930, 2014.
- [5] Decker C., *Progr. Polym. Sci.* 21, 593, 1996.
- [6] Decker C., *Polymérisation sous rayonnement UV*, Techniques de l'ingénieur, 2000.
- [7] Pappas S.P., *UV Curing: science and technologie*, II, Technologie Marketing Corporation, New York, 3, 1985.
- [8] Crivello J.V., *Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization*, 2nd Ed. ; Bradley G., New York, 1998.
- [9] Yagci Y., Reetz I., *Prog. Polym. Sci.*, 23, 1485, 1998.
- [10] Allen N.S., *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 100, 101, 1996.
- [11] Wang T., Ma L.J., Wan P.Y., Liu J.P., Wang F., *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 163, 77, 2004.
- [12] Fouassier J.P., Allonas X., *Basics and Applications of Photopolymerization Reactions ; Eds. ; Research Signpost: Trivandrum, India, 2010.*
- [13] Dietliker K., Crivello J.V., *Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization*, 2nd Eds. ; Vol. 3 in the series *Chemistry & Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks & Paints* (G. Bradley, Ed.), John Wiley and Sons/SITA Technology, London, chapter II, 1998.
- [14] Fouassier J.P. Ed., *Photochemistry and UV Curing: New Trends*, Research Signpost, Trivandrum India, 2006.
- [15] **a)** Crivello J.V., Lam J.H.W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 17, 1059, 1979 ; **b)** Crivello J.V., Lee J.L., *Macromolecules*, 14, 1141, 1981.
- [16] **a)** Chatgililoglu C., Guerrini A., Lucarini M., Pedulli G.F., Carrozza P., Da Roit G., Borzatta V., Lucchini V., *Organometallics*, 17, 2169, 1998 ; **b)** Zaborovskiy A.B., Lutsyk D.S., Prystansky R.E., Kopylets V.I., Timokhin V.I., Chatgililoglu C., *J. Organomet. Chem.*, 689, 2912, 2004.

- [17] Lalevée J., El Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, 42, 4464, 2009.
- [18] Pappas S.P., Pappas B.C., Gatechair L.R., Jilek J.H., Schnabel W., *Polymer Photochemistry*, 5, 1, 1984.
- [19] Arsu N., Hizai G., Yagci Y., *Macromolecules Reports*, 1995.

C. Les systèmes hybrides : Réseaux Interpénétrés de Polymères (RIP)

1) Introduction

L'objectif de cette voie de polymérisation est d'associer au sein d'un même matériau des propriétés physiques et chimiques spécifiques grâce à deux réseaux polymères interpénétrés [1]. Depuis quelques années, cette méthode est en particulier utilisée pour améliorer les propriétés physiques et mécaniques du polymère final : la résistance aux chocs, la flexibilité ou encore la stabilité thermique...

Les réseaux de polymères interpénétrés appartiennent à une nouvelle classe de mélange de polymère.

Dans le cas des systèmes hybrides, la présence des enchevêtrements entre les deux réseaux facilite la miscibilité des polymères. Ces systèmes de polymères sont différents des mélanges physiques classiques. Il existe divers types de systèmes hybrides photopolymérisables tels que les couples éther vinylique/acrylate ou époxyde/acrylate basés sur des réactions de photopolymérisation radicalaire et cationique simultanées du mélange monomère radicalaire/monomère cationique [2].

2) Définitions

La photopolymérisation d'un mélange de monomères multifonctionnels entraîne la formation de réseaux réticulés avec des propriétés spécifiques. Un polymère obtenu par l'association de deux types de monomères (radicalaire et cationique par exemple) correspond à un Réseaux de Polymères Interpénétrés (RIP) ou "Interpenetrated Polymer Network" (IPN) en littérature anglo-saxonne. Le but principal de ce type de polymérisation est la réunification de plusieurs propriétés en un seul matériau.

Par exemple les polymères acryliques sont connus pour leur caractère rigide tandis que les éthers vinyliques sont élastomériques. Grâce à cette voie de polymérisation (RIP), le polymère final, issu du mélange d'un monomère acrylique et d'un monomère vinylique éther pourra combiner les propriétés de chacun de ces polymères. Les propriétés physico-chimiques de ces RIP peuvent être modifiées selon les quantités respectives des monomères introduits.

Il existe plusieurs types de réseaux interpénétrés : RIP séquentiels, réseaux interpénétrés simultanés, RIP latex, RIP gradient, RIP thermoplastique et semi RIP [3].

3) Méthode d'obtention des RIP

Les deux méthodes principales pour obtenir des polymères hybrides sont [4] :

- **Synthèse séquentielle :**

Dans un premier temps, le monomère 1 polymérise grâce au photoamorceur 1 (agent réticulant 1) pour former un premier réseau sous l'action de la lumière. Ce réseau issu d'une première polymérisation est alors combiné avec un second monomère et un second photoamorceur (agent réticulant 2) pour une deuxième polymérisation qui permet la formation d'un réseau de polymère interpénétrés (**Schéma 1**).

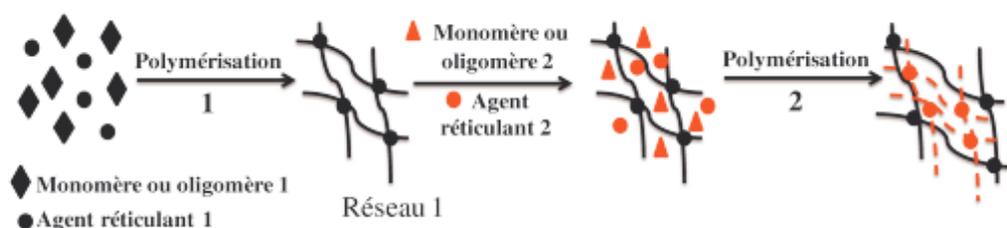


Schéma 1 : Réaction de synthèse séquentielle de RIP.

- **Synthèse in-situ:**

Pour cette méthode de synthèse, les deux polymérisations, utilisant deux monomères et deux photoamorceurs différents ont lieu en même temps (**Schéma 2**). En fin de réaction, un polymère hybride est obtenu.

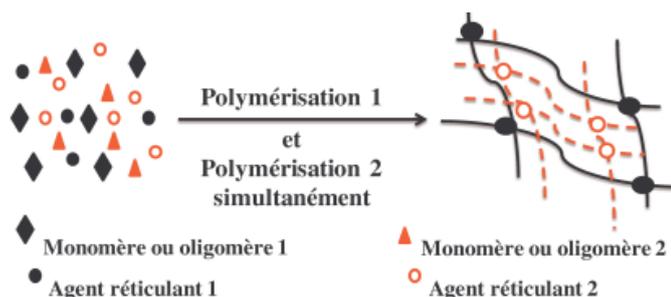


Schéma 2 : Réaction de synthèse in-situ d'un RIP.

4) Etat de l'art sur les réseaux interpénétrés

Le **Tableau 1** récapitule quelques combinaisons de monomères effectués dans le but d'obtenir des Réseaux de Polymères Interpénétrés [5-8]. Ce tableau montre qu'il est possible d'associer différents monomères radicalaires et cationiques. L'association de ces deux types

de monomères permet d'obtenir des matériaux différents [6], [9-11]. Le polymère final sera doté de propriétés mécaniques issues de chacun des réseaux polymères.

Tableau 1 : Exemples de RIP déjà obtenus.

Polymère 1	Polymère 2
Phénol-formaldéhyde	Caoutchouc naturel
Caoutchouc naturel	PVC
Acrylique	Polyéther
Réseaux chargés positivement	Réseaux chargés négativement

La formation de Réseaux de Polymères Interpénétrés sera abordée au cours de cette thèse.

Références:

- [1] Klemmner D., Sperling L.H., Utracki L.A., Interpenetrating polymer networks, Adv. Chem. Ser. 239, ACS. Washington, DC, 1994.
- [2] Decker C., Moussa K., J.Polym.Sci., Polym. Chem. Ed., 28, 3429, 1990.
- [3] Sperling L.H., Polymeric Materials Encyclopedia, Vol 5, Ed., J.C. Salamone, CRC Press : Boca Raton, FL, USA, 1996.
- [4] Le Huan H., Decker C., J.Polym.Sci., Polym. Chem. Ed., 31, 769, 1993.
- [5] Aylsworth J.W., US Patent 1, 111, 254, 1914.
- [6] Hopff H., Ger. Pat., 623, 351, 1935.
- [7] Staudinger J.J.P., Hutchinson H.M., U.S. Patent 2, 539, 377, 1951.
- [8] Solt G.S., Br. Patent, 728, 508. 1234159, 1955.
- [9] He Y., Xiao M., Wu F., Nie J., Polym. Int., 56, 1292, 2007.
- [10] Acosta Ortiz R., Sangermano M., Bongiovanni R., Garcia Valdez A.E., Duarte L.B., Saucedo I.P., Priola A., Prog. Org. Coat., 57, 159, 2006.
- [11] Decker C., Nguyen Thi Viet T., Decker D., Weber-Koehl E., Polymer, 42, 5531, 2001.

D. Application des résines photopolymérisables

1) Introduction

Les réactions de photopolymérisation radicalaire et cationique présentent de nombreux avantages [1-4] :

- la réaction de polymérisation est très rapide. Le passage de l'état liquide à l'état solide se fait très rapidement (quelques secondes).
- il y a un contrôle spatial et temporel de la réaction : seules les zones irradiées sont polymérisées et en un temps voulu.
- ces réactions n'utilisent pas (ou peu) de solvants (moins de COV).

Suite à tous ces avantages les domaines d'applications de ces polymères sont de nos jours très variés, tels que les revêtements, les adhésifs, les encres, les peintures, l'impression 3D, les matériaux composites ainsi que la microélectronique (**Figure 1**)...

Dans cette partie, seules quelques applications seront présentées pour montrer l'intérêt du procédé de photopolymérisation.



Figure 1 : Exemples des domaines d'applications des photopolymères.

2) Revêtements

Dans le domaine des revêtements industriels obtenus par photopolymérisation, il y a les surfaces en bois (meubles, parquets) ainsi que les surfaces en plastiques (sols en PVC, optique

de phares, verres de lunette...). Les revêtements photopolymérisables protègent les différentes surfaces en les rendant plus résistantes. La présence d'une couche protectrice assure une durabilité plus longue. Cette couche obtenue par photopolymérisation permet de lutter contre les effets des conditions atmosphériques ainsi que le vieillissement aux UV [5].

3) Adhésifs

Un autre domaine utilisant fortement les résines photodurcissables est le domaine des adhésifs. Les colles composées de résines photopolymérisables permettent d'assembler deux éléments en quelques secondes.

Ces colles peuvent être de différentes natures : les polyuréthanes, les époxy, les cyanoacrylates [6]...

Divers films sont collés avec des résines photodurcissables : le PVC, le PMMA, les polycarbonates, le verre (e.g. colle « Fix and Flash » commercialisée par Bostik en 2018)...

Par rapport au procédé thermique, le procédé photochimique est plus rapide et surtout plus économique.

4) Matériaux composites

Des matériaux composites, à base de fibre de verre ou de fibre de carbone, utilisent déjà des résines photopolymérisables. Des fibres de composite imprégnés dans une résine de polyester-acrylate sont obtenues en un temps d'irradiation très court [7]. En quelques minutes d'irradiation, des matériaux composites ont été produits avec une épaisseur pouvant aller jusqu'à 3 centimètres.

Les propriétés des matériaux composites sont similaires à ceux obtenus par voie de polymérisation thermique. La résine photosensible permet d'apporter différentes propriétés mécaniques aux matériaux : souplesse et élasticité mais surtout une vitesse d'élaboration et une productivité élevée.

5) Impression 3D

L'impression 3D, et plus particulièrement, la stéréolithographie utilise des résines photopolymérisables. Ces résines sont composées en général de monomères acryliques ou époxydes. Les résines sont dotées de photoamorceurs sensibles dans le domaine des ultraviolets [8].

Ce procédé est expliqué en détails dans le chapitre III. Il sera au cœur de notre étude.

6) Autres exemples d'applications

Des microcircuits sont fabriqués à partir de résines photosensibles. Ces résines servent à la fois comme photorésists pour obtenir l'image en relief mais aussi comme adhésifs. La résine qui sert de photorésist doit présenter une importante sensibilité à la lumière [9].

Références:

- [1] Fouassier J.P., Allonas X., Basics and Applications of Photopolymerization Reactions ; Eds. ; Research Signpost: Trivandrum, India, 2010.
- [2] Dietliker K., A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today, Sita Technology Ltd, London, 2002.
- [3] Crivello J.V., Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization, 2ndEd. Bradley G., New York, 1998.
- [4] **a)** Belfied K.D., Crivello J.V., Eds «Photoinitiated Polymerization», ACS Symposium series 847, Washington DC, 2003 ; **b)** Fouassier J.P., Allonas X., Lalevée J., «Macromolecular engineering: precise synthesis, materials properties, applications», Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L., Eds, 1, 643, Wiley-VCH, Weinheim, 2007 ; **c)** Fouassier J.P., Allonas X., Lalevée J., Dietlin C., «Handbook on photochemistry and photophysics of polymer materials», Allen N.S., Eds, Wiley, USA, 2010.
- [5] Thèse Heydel C., Elaboration d'un matériau barrière à base de poly(chlorure de vinyle) en vue d'améliorer la résistance aux salissures de revêtements de sol réalisés par enduction, Université de Lyon 1, 1997.
- [6] Ebead U.A., Neale K.W., Can. J. Civ. Eng., 34, 367, 2007.
- [7] Narayan V., Scranton A.B., Trends Polym.Sci., 5, 415, 1997.
- [8] **a)** Tumbleston J. R., Shirvanyants D., Ermoshkin N., Janusiewicz R., Johnson A. R., Kelly D., Chen K., Pinschmidt R., Rolland J. P., Ermoshkin A., Samulski E. T., DeSimone J. M., Science, 347, 1349, 2015 ; **b)** Credi C., Fiorese A., Tironi M., Bernasconi R., Magagnin L., Levi M., Turri S., ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 26332, 2016.
- [9] Norwood R.A., Electro-optic polymer modulators for telecommunications applications, Optical Fiber communication/National Fiber Optic Engineers Conference, 2008.

Chapitre II : Généralités sur la réaction thiol-ène

A. La réaction thiol-ène

B. Les alkydes

C. Les thiols (SH)

A. La réaction thiol-ène

1) Introduction

La réaction thiol-ène correspond à une réaction de synthèse organique entre un groupement thiol et un alcène dans le but de former un sulfure d'alkyle [1].

Cette réaction est un mécanisme très intéressant car elle reste assez peu décrite dans la littérature. À la fin des années 2000, elle a commencé à prendre une grande importance, dans divers domaines d'applications tels que les matériaux et les applications médicales [2a, b].

Il est possible d'obtenir des polymères à partir d'un composé le trithiol (triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate)) [3]. **Cette réaction de type « click » est connue pour être efficace et spécifique et répond aux critères de rapidité, de simplicité et d'utilisation. Sous activation photochimique, cette réaction peut aussi s'avérer très intéressante du point de vue environnemental. La réaction thiol-ène jouera un rôle très important dans notre étude.**

2) Principe de la réaction

Le système thiol-ène a été très bien décrit par Hoyle, Lee et Roper, ces derniers expliquent en détails la réaction entre la fonction thiol et la fonction alcène (**Schéma 1**) [3a].

Le **Schéma 1** décrit la photopolymérisation utilisant la réaction de thiol-ène, qui est constituée de trois étapes fondamentales : amorçage, propagation et terminaison. Cette réaction de polymérisation est amorcée par des radicaux libres (**réaction 1a**), issus de la coupure homolytique d'un photoamorceur par absorption de photons. Lors de la première étape un atome d'hydrogène H est arraché au groupement thiol par un radical Am• (**réaction 1b**). Il y a alors formation des premiers radicaux thiyles (RS•).

Les radicaux RS• vont s'additionner sur la double liaison du groupement insaturé du monomère (**2**). Cette addition du radical thiyle sur la double liaison va générer un radical carboné qui peut arracher l'hydrogène d'un thiol pour former la liaison C-H et régénérer un thiyl (RS•) (**réaction 2 et 3**). Dans la phase de propagation, la réaction thiol-ène est basée sur une séquence d'addition (**réaction 2**) puis transfert (**réaction 3**).

C'est une réaction en chaîne. Une très faible quantité de RS• suffit donc pour que la réaction se propage.

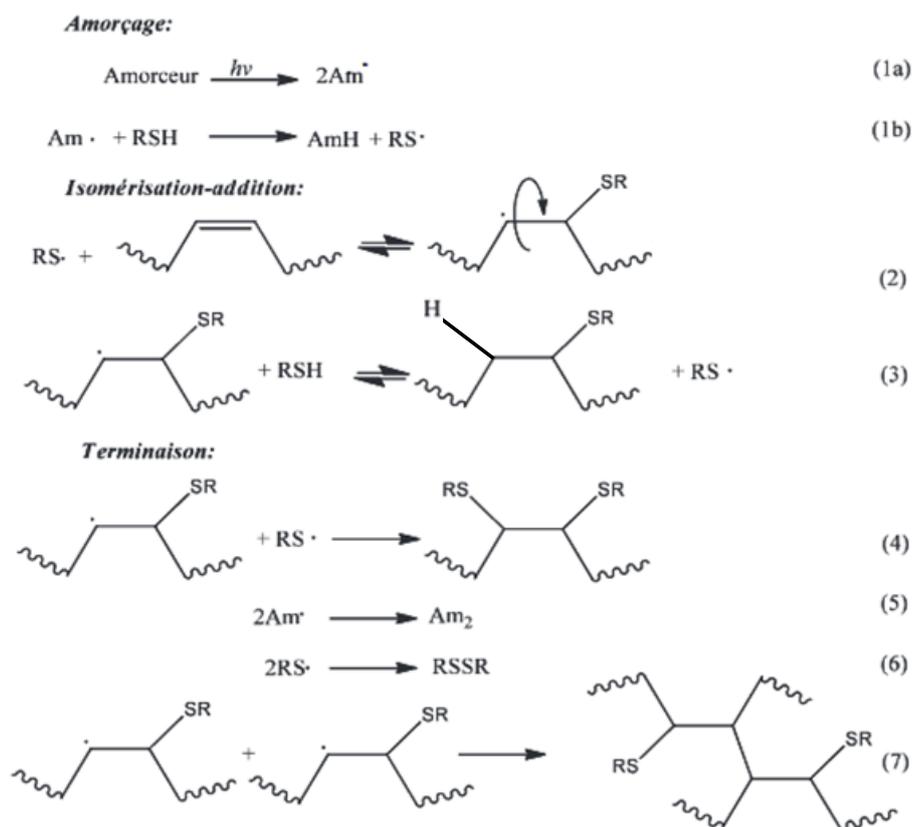


Schéma 1 : Processus de photopolymérisation lors d'une réaction thiol-ène.

Enfin lors de l'étape de terminaison, il y a disparition des radicaux. Une recombinaison entre radicaux thiyles peut-être observée mais aussi entre radicaux carbonés et soufrés (réactions 4-7).

2a. Influence de la nature du monomère « ène »

La nature du monomère joue un rôle très important dans la réaction thiol-ène. En effet, plus la densité électronique du monomère sera élevée et plus la réaction sera rapide. En outre, plus la double liaison sera appauvrie en électrons, plus le monomère aura tendance à homopolymériser (**Figure 1**) [4]. La réaction thiol-ène est donc souvent en compétition avec l'homopolymérisation sur les acrylates et méthacrylates.

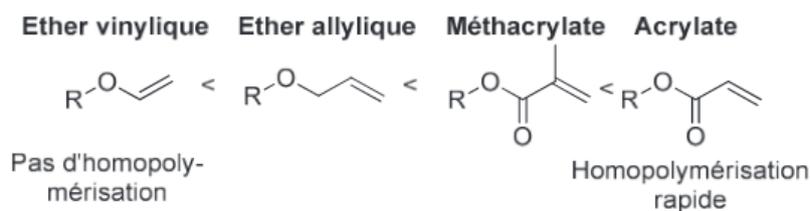


Figure 1 : Homopolymérisation des monomères dans la réaction thiol-ène.

Tous les monomères possédant un groupement éthylénique peuvent potentiellement participer à la réaction thiol-ène [5]. Il a été montré que les norbornènes et les éthers vinyliques sont les plus réactifs contrairement aux diènes conjugués qui sont eux moins réactifs. De plus, les chimistes ont montré que la position du groupement éthylénique jouait un rôle très important pour la cinétique de la réaction. Par exemple le 1-hexène est 8 fois plus réactif que le trans-2-hexène qui est lui-même plus réactif que le trans-3-hexène. Il a été conclu que pour avoir une vitesse de polymérisation rapide, les groupements éthyléniques doivent être en position terminale [4], [5a], [6].

L'alcène utilisé dans notre recherche sera l'insaturation d'un alkyde. L'alkyde sera présenté dans la suite de cette partie.

2b. Influence de la nature du thiol

Un autre facteur affectant la vitesse de réaction est la nature du thiol utilisée. Parmi les thiols existants, ceux composés de glycolate et de propionate sont les plus réactifs. Ceci est dû à l'affaiblissement de la liaison SH par la présence du groupement carbonyle [3a]. Cependant, les thiols sont capables de former facilement des dimères sous une exposition à la lumière UV [7].

3) La réaction thiol-ène avec les différents acides gras insaturés

D'après l'état de l'art, la réaction thiol-ène est assez faiblement associée aux triglycérides. Le **Tableau 1** récapitule les combinaisons réalisées pour la réaction thiol-ène avec les différents acides gras insaturés.

Tableau 1 : Récapitulatif des réactions thiol-ène avec des acides gras.

Réactifs + thiol-ène	Additif	Conditions	Polymère/Conversion finale/propriétés
Acide mercaptoacétique + acide oléique [8a]	Catalyseur : peroxyde de lauroyle	Atmosphère inerte	-
Oléate de méthyle [8b]		UV	20%
10-undécénoate de méthyle [8c]	TBD : TBD (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène)	120°C	65%
Huile de maïs [8d]	photoamorceur	8h de réaction de greffage	80%
Alcool thioglycolique+ acide oléique [8e]	-	UV (2h d'irradiation) + température ambiante	100%
Oléate de méthyle [8f]	-	UV	
Acide oléique + triallyl pentaérythritol [8g]	-	UV	76%
Huile de raisin [8h]	DMPA : 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone	UV (10h d'irradiation)	87%
10-undécénoate de méthyle (huile de ricin) [8i]	DMPA : 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone	LED@365 nm	-
Acide 10-undécénoïque + acide oléique avec diols [8j]	-	UV	Mn = [62000;83000]g/mol, polymères rigides
Huile de ricin et tournesol [8k]	-	LED@255 nm	Mn = [22400;35400]g/mol, Tg = [-49;-29]°C
Acide 10-undécénoïque [8l]	-	UV	Mw = [6500;9000]g/mol, Tg = [-49;-28]°C
Triglycérides [8m]	-	LED@365 nm (6h d'irradiation)	
Acide thioglycolique + acide gras [8n]	Darocur 1173	UV (20 min d'irradiation)	100%

D'après cette étude bibliographique, il ressort que les matériaux finaux obtenus à partir d'acide gras et de réaction thiol-ène nécessitent plusieurs étapes de modification qui restent très complexes (temps long d'irradiation, température élevée, longueur d'onde faible...).

Dans tous les cas présentés dans le **Tableau 1**, les conditions d'irradiation sont très longues et nécessitent des sources d'irradiation dans l'ultraviolet (UV) imposant de lourdes contraintes d'utilisation et de fortes consommations d'énergie. Ces réactions font également appel à des hautes températures comme dans le cas des travaux de Meier à 120°C [8c] ou encore pour l'amine biosourcée obtenues pour un traitement à 100°C pendant 24 heures [8h].

La combinaison de la réaction thiol-ène avec les triglycérides reste donc limitée et permet d'obtenir des polymères à des temps d'irradiation très longs.

L'utilisation d'une résine alkyde avec une vitesse de polymérisation rapide sera donc un de nos objectifs principaux. L'emploi de cette chimie thiol-ène présente une originalité pour l'obtention de matériaux polymères à partir d'huiles végétales car il y a peu d'équivalent dans la littérature [9].

4) Importance de cette combinaison thiol-ène

La réaction thiol-ène présente de nombreux avantages. De manière générale, les polymérisations radicalaires sont connues pour être inhibées par l'oxygène. La formation des radicaux peroxydes peut ralentir voire même empêcher la réaction totalement.

Comme avantage, la réaction thiol-ène présente une faible sensibilité à la présence d'oxygène car les radicaux thiyles ne réagissent pas (ou peu) sur O_2 . Parfois, il a même été observé que la présence de l'air permet d'accélérer la vitesse de la réaction thiol-ène [10-11]. Dans ce cas, des mécanismes réactionnels supplémentaires sont observés (**Schéma 2**).

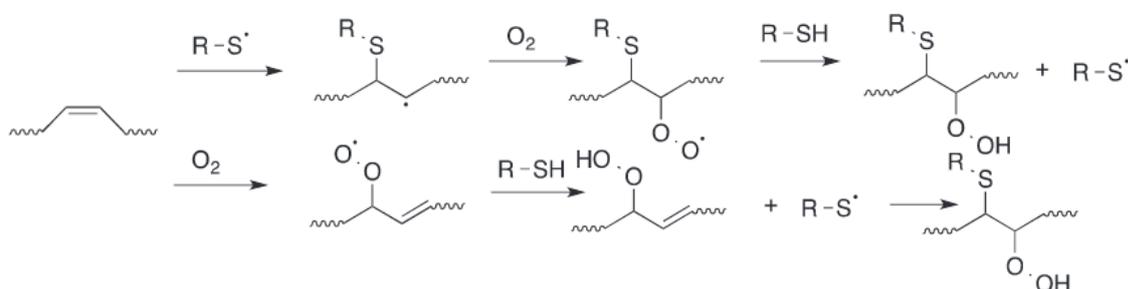


Schéma 2 : Action de l'oxygène lors de la réaction thiol-ène.

De plus, il faut rajouter que cette réaction aboutit à la formation d'un réseau réticulé dans le cas d'utilisation de monomères de fonctionnalité supérieure ou égale à 2. La fonctionnalité correspond au nombre de fonctions réactives présentes dans les monomères (alcènes et thiols) et capable de participer à la réaction thiol-ène [12-13].

Quelques travaux ont montré qu'il est possible de ne pas utiliser de photoamorceur lors de la réaction thiol-ène [3b]. Dans ce cas, une irradiation UV est nécessaire. L'absence du photoamorceur est un avantage très important car il réduit le risque de vieillissement du matériau. Les polymères formés présenteront moins de risque de jaunissement ainsi que moins de sous-produits de dégradation par exposition au rayonnement

Il est possible d'obtenir des matériaux à haute performance avec la réaction thiol-ène [14]. D'après des études mécaniques (DMA), les matériaux obtenus en utilisant cette réaction présentent des pics de tangente delta étroits et de forte amplitude dans la zone de transition vitreuse. Ces caractéristiques prouvent la bonne capacité d'amortissement du matériau à l'énergie mécanique.

Une dernière caractéristique très importante est l'absence d'utilisation de solvant dans la réaction thiol-ène. Cette réaction ne nécessite pas de catalyseurs métalliques contrairement à d'autres réactions de chimie « click » [15].

Cette étude sera orientée vers des systèmes sans solvants organiques en utilisant la réaction thiol-ène. L'avantage de cette réaction sera la limitation de la toxicité et de l'écotoxicité. La réaction thiol-ène sera étudiée dans la partie III. Il est important de garder à l'esprit que la réaction thiol-ène est peu utilisée sur les triglycérides.

Références:

- [1] Lowe A.B., *Polym.Chem.*, 1, 17, 2010.
- [2] **a)** Nilsson C., Simpson N., Malkoch M., Johansson M., Malmstrom E., *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 46 (4), 1339, 2008 ; **b)** Hoyle C.E., Bowman C.N., *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (9), 1540, 2010.
- [3] **a)** Hoyle C.E., Lee T.Y., Roper T., *J. Poly. Sci., Part A : Polym Chem.*, 42, 5301, 2004 ; **b)** Cramer N.B., Scott J.P., Bowman C.N., *Macromolecules*, 35, 14, 5361, 2002.
- [4] Cramer N.B., Bowman C.N., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 39, 3311, 2001.
- [5] **a)** Roper T.M., Guymon C.A., Jonsson E.S., Hoyle C.E., *J. Poly. Sci., Part A : Polym Chem.*, 42, 6283, 2004 ; **b)** Black M., Rawlings J. W., *Eur. Polym. J.*, 45, 1433, 2009.
- [6] Morgan C.R., Ketley A.D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 627, 1977.
- [7] Chauhan D., Kumar P., Joshi C., Labhsetwar N., Ganguly S.K., Jain S.L., *New. J. Chem*, 39, 6193, 2015.
- [8] **a)** Koenig N. H., Swern D., *J. Am.Chem. Soc*, 79, 362, 1957 ; **b)** Schwab A.W., Gast L.E., Cowan J. C., *J. Am. Oil. Chem. Soc*, 45, 461, 1968 ; **c)** Türünc O., Meier M.A.R., *Green Chem.*, 13, 314, 2011 ; **d)** Bantchev G.B., Kenar J.A., Biresaw G., Han M.G., *J. Agric. Food. Chem*, 57, 1282, 2009 ; **e)** Desroches M., Caillol S., Lapinte V., Auvergne R., Boutevin B., *Macromolecules*, 44, 2489, 2011 ; **f)** Desroches M., Caillol S., Auvergne R., Boutevin B., *Eur.J. Lipid. Sci. Technol*, 114, 84, 2012 ; **g)** Corneille A., Froidevaux V., Negrell C., Caillol S., Boutevin B., *Polymer*, 55, 5561, 2014 ; **h)** Stemmelen M., Pessel F., Lapinte V., Caillol S., Habas J.-P., Robin J.J., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 49, 2434, 2011 ; **i)** Lluch C., Ronda J. C., Galia M., Lligadas G., Cadiz V., *Biomacromolecules*, 11, 1646, 2010 ; **j)** González-Paz R.J., Lluch C., Lligadas G., Ronda J. C., Galia M., Cadiz C., *J. Polym. Sci: Part A*, 49, 2407, 2011 ; **k)** Palaskar D.V., Boyer A., Cloutet E., Le Meins J., Gadenne B., Alfos C., Farcet C., Cramail H., *J. Polym. Sci.: Part A*, 50, 1766, 2012 ; **l)** Vilela C., Cruciani L., Silvestre A.J.D., Gandini A., *Macro. Rapid. Comm.*, 32, 1319, 2011 ; **m)** Ionescu M., Radojcic D., Wan X., Petrovic Z. S., Upshaw T. A., *Eur. Polym. J.*, 67, 439, 2015 ; **n)** He M., Jiang S., Xu R., Yang J., Zeng Z., Chen G., *Prog. Org. Coat.*, 77, 868, 2014 ; **o)** Fu C., Zheng Z., Yang Z., Chen Y., Shen L., *Prog. Org. Coat.*, 77, 53, 2014.
- [9] Desroches M., Caillol S., Lapinte V., Auvergne R., Boutevin B., *Macromolecules*, 44, 2489, 2011.

- [10] Cramer N.B., Reddy S.K., Cole M., Hoyle C., Bowman C.N., J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., 42, 5817, 2004.
- [11] Winding C.C., Industrial Engineering Chemistry Research, 40, 9, 1643, 1948.
- [12] a) Hoyle C.E., Lee T.Y., Roper T., Chem. Soc. Rev., 39, 1355, 2010 ; b) Kade M.J., Burker D.J., Hawker C.J., J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., 45, 743, 2010.
- [13] Donovan B.R., Cobb J.S., Hoff E.F.T., Patton D.L., RSC Adv., 4, 61927, 2014.
- [14] McNair O.D., Sparks B.J., Janisse A.P., Brent D.P., Patton D.L., Savin D.A., Macromolecules, 46, 5614, 2013.
- [15] Radl S.V., Schipfer C., Kaiser S., Moser A., Kaynak B., Kern W., Schlogl S., Polym. Chem., 8, 1562, 2017.

B. Les alkydes

1) Introduction

L'étude de ressources renouvelables dans le domaine de la chimie des matériaux est une démarche qui relève du concept de développement durable.

La cellulose, la lignine et les huiles végétales correspondent à des grandes classes de matières premières biosourcées. Parmi les matières premières biosourcées, le développement des résines alkydes a été utilisé par les industries des vernis et des peintures. A l'heure actuelle ces secteurs restent les principaux utilisateurs.

Après la première guerre mondiale le développement des alkydes s'est élargi. Particulièrement l'ajout des charges dans ces résines a permis d'autres champs d'applications [1-3].

Dans notre étude, la réaction thiol-ène, décrite dans le chapitre précédent, sera associée aux résines alkydes. Les doubles liaisons présentes dans cette huile joueront un rôle important dans la réactivité de notre système. Le choix de l'alkyde peut s'expliquer par son caractère biosourcé. Cependant, les doubles liaisons sont peu réactives en polymérisation classique. L'utilisation de la réaction thiol-ène sous rayonnement lumineux pour polymériser les résines alkydes peut donc présenter de nombreux avantages : vitesse de polymérisation rapide (forte réactivité), contrôle spatial et temporel...

2) Composition des alkydes

Le terme « alkyde » vient du néologisme construit autour des mots « alcool » et « acid » [4].

Les résines alkydes sont essentiellement composées de triglycérides (**Schéma 1**). Les groupements R1, R2 et R3 représentent des chaînes alkyles longues. En général, ce sont des acides gras. Dans le cas, des triglycérides homogènes les groupements R1, R2 et R3 peuvent être identiques. Cependant, les triglycérides mixtes sont composés par des groupements R1, R2 et R3 différents. La différence de ces groupements et le nombre d'insaturations modifient les caractéristiques physico-chimiques des huiles. Le nombre majeur d'insaturation sera un paramètre clé de la réactivité d'un alkyde.

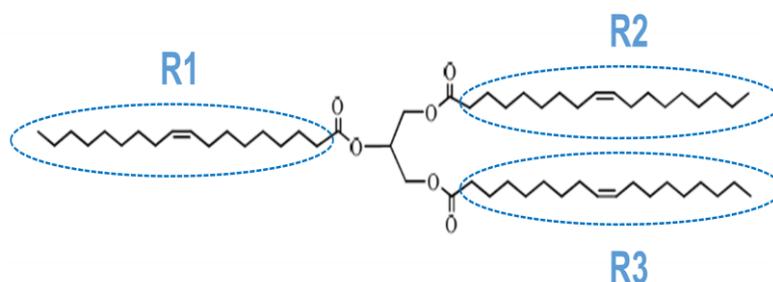


Schéma 1 : Représentation schématique d'une résine alkyde.

Les alkydes sont des résines biosourcées car elles sont issues d'huiles végétales. Ce sont donc potentiellement des résines plus intéressantes pour l'environnement. En outre les alkydes présentent de nombreux avantages : biodégradabilité, une excellente durabilité, une très bonne adhérence [5-7]. Elles possèdent également une excellente résistance à la chaleur mais aussi un très bel aspect brillant et sont à des prix raisonnables [2].

Ces huiles sont particulièrement intéressantes pour la formation de polymères car elles possèdent des groupements fonctionnels potentiellement réactifs : leurs insaturations. En effet ces doubles liaisons vont favoriser la formation d'un réseau réticulé [8].

3) Différents types d'alkydes

Il existe différentes sortes d'alkydes. Les alkydes peuvent se différencier selon leur teneur en huile appelée « longueur d'huile » qui correspond au pourcentage de triglycérides.

Il y a ainsi les alkydes [9] :

- « courtes en huile » : la longueur d'huile est comprise entre 30 et 45%. Exemple : les aminoplastes.
- « moyenne en huile » la longueur d'huile est comprise entre 45 et 56%. L'huile de soja appartient à cette catégorie.
- « longue en huile » la longueur d'huile est comprise entre 56 et 70%. L'huile de lin et soja sont considérés comme des « longues en huile ».

Il y a également d'autres paramètres qui permettent de différencier les alkydes. C'est le nombre de carbones, le degré d'insaturation ou encore la stéréochimie des doubles liaisons.

4) Réactivités des alkydes

La siccativité des alkydes est une indication sur leur caractère à sécher à température ambiante. Ce phénomène de séchage est une propriété d'évoluer de l'état liquide à l'état solide soit polymérisation oxydative. Dans notre cas, nous allons développer la polymérisation photochimique.

4a. Par voie thermique

4a.1. Principe de la polymérisation thermique

La polymérisation thermique est un mécanisme par lequel les polymères sont créés à une certaine température (sans apport de lumière). Sous l'action de la chaleur et éventuellement avec un catalyseur, il se forme des chaînes macromoléculaires constituées de motifs de répétition identiques (homopolymère synthétisé) ou différents (copolymère obtenu), liés de façon covalente. Elle désigne donc, une réaction chimique, fonction du temps et de la température, conduisant la matrice ou la résine à se solidifier (souvent de manière irréversible).

La polymérisation thermique nécessite souvent des températures élevées (plus de 120°C). Or ces hautes températures entraînent des déformations et détériorations du futur polymère. Une solution a été mise en place pour éviter tous ces problèmes. En effet l'utilisation des systèmes rédox permet de diminuer la température du processus de polymérisation tout en conservant une vitesse de polymérisation rapide.

La polymérisation radicalaire thermique de monomères multifonctionnels amorcée par des systèmes rédox est connue pour son efficacité. Avec les systèmes rédox il y a un transfert d'électron lors de l'étape d'amorçage pour générer les radicaux amorceurs. Il existe trois types de systèmes rédox : les systèmes rédox pour la polymérisation en phase aqueuse, les ions métalliques oxydants couplés à des agents réducteurs et des systèmes rédox pour la polymérisation en phase non aqueuse [10].

- **Systèmes rédox pour la polymérisation en phase aqueuse**

Les résines vinyliques peuvent être polymérisées par des systèmes rédox hydroperoxyde/sel ferreux. En effet le transfert d'un électron du sel ferreux sur

l'hydroperoxyde entraîne la coupure de la liaison O-O avec la formation d'un radical hydroxyle qui amorce la polymérisation (**Schéma 2**) [11].



Schéma 2 : Transfert d'électron d'un système hydroperoxyde/sel ferreux.

Les méthacrylamides, ainsi que le méthacrylate de méthyle en solution aqueuse, peuvent être polymérisés par des systèmes rédox à base de persulfate et d'agents réducteurs.

- **Ions métalliques oxydants et agents réducteurs**

Des ions métalliques oxydants sont combinés avec des agents réducteurs tels que des alcools, thiol, aldéhydes, acides et amines pour former des radicaux libres par transfert d'électrons. Ceci entraîne l'amorçage de la polymérisation radicalaire.

Parmi les ions métalliques fréquemment utilisés il y a le Mn(III), Ce(IV), Co(III), Cr(VI) ou encore Fe(III).

Les résines vinyliques ou méthylméthacrylates peuvent être amorcées par le système Mn(III) avec un agent réducteur. Cet ensemble se décompose pour former des radicaux amorceurs (**Schéma 3**) [12].

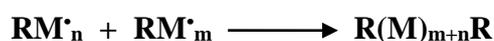
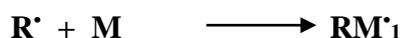


Schéma 3 : Amorçage avec le système Mn(III) /agent réducteur.

L'ion cérium (IV) est également utilisé dans les réactions d'oxydation sous forme de nitrate de cérium (IV).

- **Systèmes rédox pour la polymérisation en phase non aqueuse**

La polymérisation de résines acryliques a été réalisée par différents systèmes rédox constitués par des éléments organiques et inorganiques.

Les peroxydes, les persulfates, les permanganates, les sels de métaux de transition sont parmi les agents oxydants les plus utilisés. Ces agents oxydants sont associés à divers réducteurs tels que les alcools, les aldéhydes, les amines, les cétones, les acides, les thiols dans le but de polymériser des monomères vinyliques [13-15].

Un des systèmes le plus fréquemment utilisé, pour la polymérisation des vinyliques et du méthacrylate de méthyle, est le système rédox peroxyde de benzoyle/amine. Les amines tertiaires aromatiques sont les plus utilisées (**Figure 1**) [16-19].

L'énergie d'activation de la décomposition homolytique de peroxydes avec des amines ou des sels de métaux de transition est beaucoup plus faible que celle des peroxydes seuls.

Dans ce cas, la polymérisation peut être réalisée à plus basse température ou même à température ambiante.

Quelques exemples de réducteurs sont représentés sur la **Figure 1**.

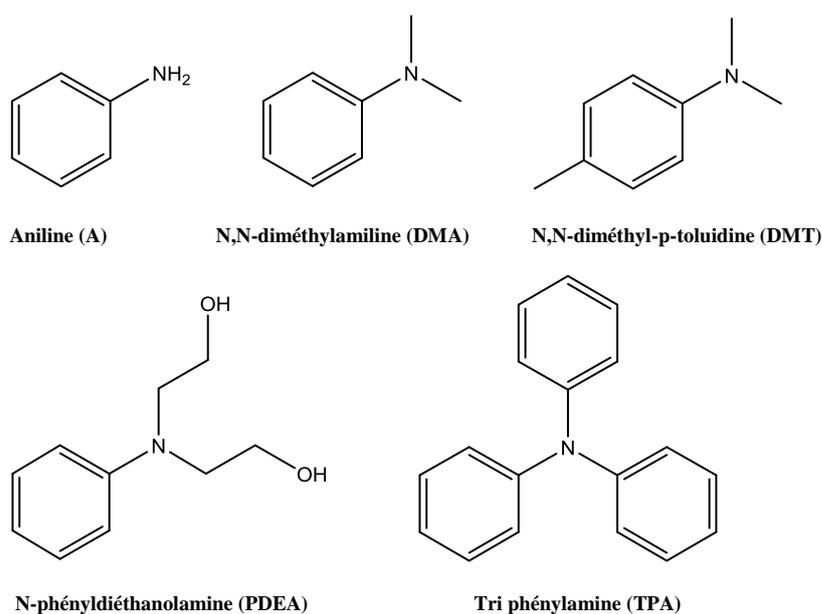


Figure 1 : Exemple de réducteur.

4a.2. Dans le cas des alkydes

Les alkydes ont la propriété de s'oxyder à l'air libre pour former un polymère dur présentant une bonne résistance et une imperméabilité importante. L'oxydation correspond au phénomène de séchage à l'air. L'oxydation a lieu grâce aux molécules d'oxygène qui permettent la formation des radicaux peroxydes. Ce phénomène d'oxydation implique une réaction radicalaire par arrachement d'hydrogène par un radical. Les alkydes présentent des impuretés. Les radicaux, formés lors de la décomposition thermique de ces impuretés, ont la possibilité d'arracher un hydrogène de la chaîne alkyde et d'amorcer ainsi une réaction d'oxydation qui fait appel à des radicaux [20-21].

Ce processus de séchage, appelée auto-oxydation, peut aller de quelques heures à quelques jours. Cette voie de polymérisation présente deux inconvénients très importants : l'utilisation de catalyseurs pour décomposer les peroxydes et le temps de séchage qui reste long.

Les alkydes sont connus pour polymériser thermiquement avec des catalyseurs qui dans la plupart des cas sont à base de métaux comme le cobalt, le manganèse, le vanadium... En présence de chauffage et du catalyseur, une polymérisation plus rapide a lieu. Suite à cette polymérisation la viscosité des alkydes augmente.

Les composés à base de cobalt sont maintenant classés comme potentiellement cancérigènes [22a]. Ils doivent donc être retirés des formulations. **Le marché, étant de plus en plus sensibilisé à l'environnement et à la santé, oblige les industries des revêtements à développer des alternatives plus écologiques et moins toxiques aux catalyseurs actuels à base de cobalt.**

La meilleure solution est de remplacer ces métaux utilisés dans la polymérisation des alkydes par un réactif ou un procédé non toxique et plus respectueux de l'environnement. Par voie thermique, il existe deux méthodes de polymérisation possible. La première se fait entre 60°C et 100°C en présence d'oxygène. La seconde, quant à elle, se fait à une température supérieure à 200°C en l'absence d'oxygène.

- **A basse température et en présence d'oxygène**

Lors de cette première méthode, une réaction d'addition des radicaux a lieu sur les doubles liaisons de la résine alkyde (**Schéma 4**) [22b].

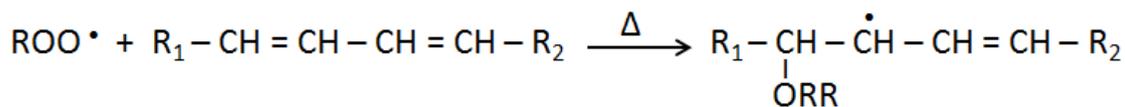


Schéma 4 : Réaction d'addition des radicaux sur une insaturation d'une résine alkyde.

- **A haute température et en absence d'oxygène**

La seconde méthode correspond à la standolisation. Dans ce cas l'alkyde est chauffé à haute température. Le schéma est global de la standolisation reste encore très complexe car plusieurs hypothèses ont été soumises concernant cette méthode [23]. La réaction proposée par Kappelmeier-Scheiber reste la plus fiable (Schéma 5).

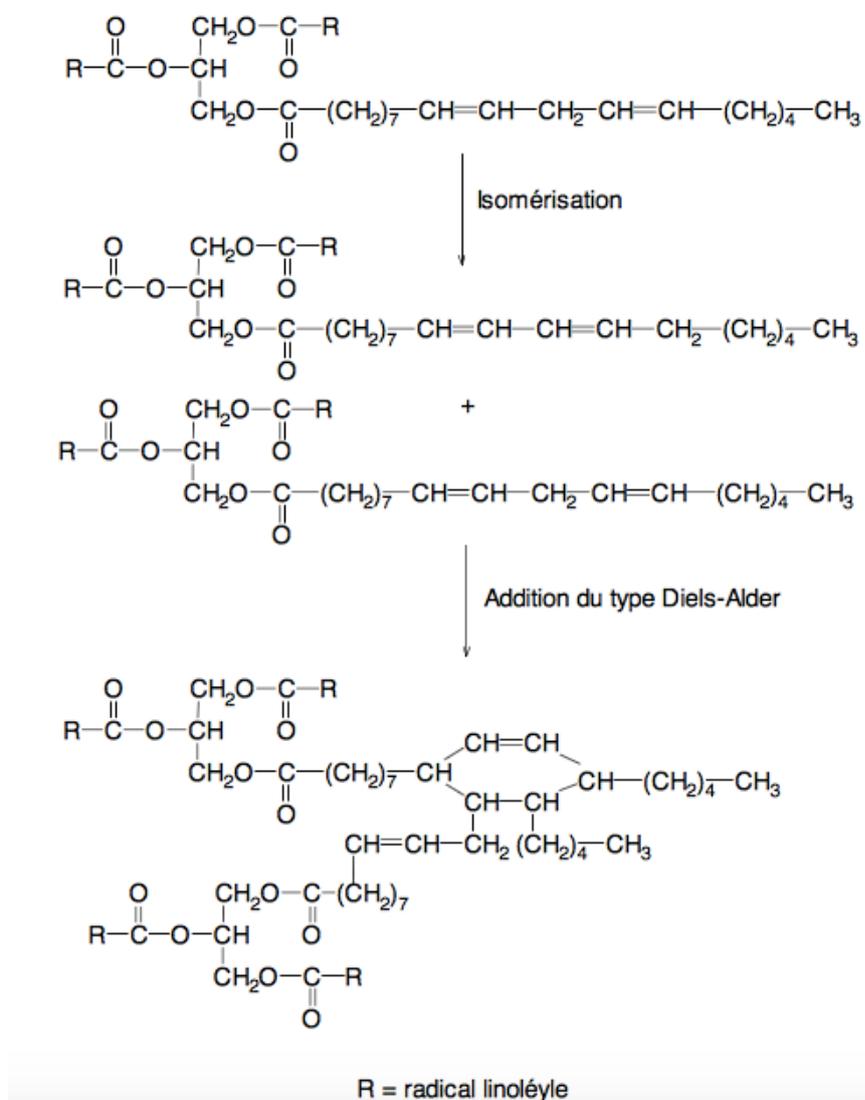


Schéma 5 : Réaction proposée par Kappelmeier-Scheiber.

Ces chercheurs mettent en place une théorie dans laquelle il y a formation de liaisons covalentes entre les triglycérides permettant la formation d'un réseau tridimensionnel.

D'après le **Schéma 5**, cette idée est composée de deux réactions principales. Dans un premier temps il y a une isomérisation en un système de type diène. Suite à cela, une réaction de Diels-Alder (addition d'un alcène sur un diène pour former un dérivé de cyclohexène) a lieu [24].

Le procédé de polymérisation thermique est très important dans notre étude. En effet la voie thermique sera utilisée pour polymériser des alkydes. Les propriétés physico-chimiques des polymères obtenus par cette voie seront comparées à ceux obtenus par voie photochimique. Les cinétiques de polymérisation thermiques vs. photochimique seront aussi comparées.

4b. Par voie photochimique

Cette voie de polymérisation est peu empruntée pour la synthèse de réseaux réticulés à partir d'alkyde. Il y a assez peu d'études sur la photopolymérisation des alkydes car les doubles liaisons des triglycérides ne sont pas assez réactives pour amorcer la polymérisation par voie photochimique.

Des études ont été réalisées pour tenter de combiner des photoamorceurs à un catalyseur pour obtenir des polymères. Cependant dans la plupart des cas le catalyseur utilisé reste à base de cobalt [25].

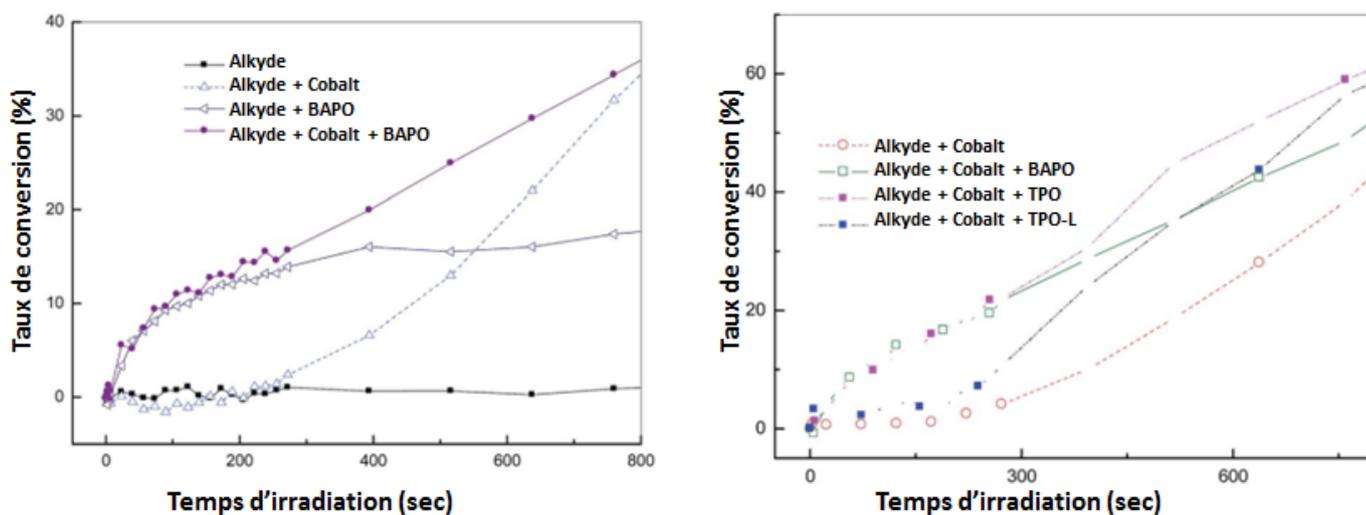


Figure 2 : Cinétiques de photopolymérisation issues de [25a].

Le principe repose sur l'utilisation des radicaux générés par des photoamorceurs qui réagissent avec les radicaux formés lors de l'auto-oxydation par le catalyseur. L'alkyde est combiné à différents photoamorceurs comme le BAPO, le TPO ou encore le TPO-L (**Figure 2**).

5) Applications des alkydes

Les résines alkydes offrent une grande variété d'application. Le principal domaine d'application des alkydes reste celui des revêtements et des peintures. En tant que revêtements, les qualités des alkydes, sont souvent extraordinaires. Les qualités les plus remarquables des alkydes sont certainement le brillant, la résistance au jaunissement, la souplesse ainsi que la stabilité dans le temps.

Les alkydes sont utilisés dans les revêtements pour les surfaces en bois dans le but de lutter contre les conditions atmosphériques. Ils sont aussi utilisés comme revêtement protecteur contre la corrosion des matériaux [26].

La seconde application utilisant les alkydes est le secteur des peintures. Des peintures commerciales sont déjà composées d'alkydes et de catalyseurs à base de métaux, tel le cobalt, permettant le durcissement rapide de la résine alkyde [22a] avec l'inconvénient majeur que posent les dérivés de cobalt et que nous avons déjà mentionné auparavant.

L'objectif principal de cette thèse est d'obtenir des réseaux réticulés avec des alkydes au travers de la réaction de photopolymérisation (contrairement aux systèmes actuels, qui sont synthétisés, soit par voie thermique avec de hautes températures et des temps de polymérisation longs, soit avec des catalyseurs à base de cobalt). Des conditions d'irradiation précises seront utilisées pour les différentes expérimentations des nouveaux systèmes. Notre premier challenge est d'obtenir des polymères par voie photochimique à des vitesses et des temps de polymérisation très rapides. Notre second but sera d'utiliser ces résines alkydes dans le domaine de l'impression 3D. De plus, ces résines seront associées à une réaction peu étudiée dans ce cadre : la réaction thiol-ène.

Références:

- [1] Bourry J., Résines alkydes-polyesters, Dunod, 362, 1952.
- [2] Aulin C., Strôm G., Industrial Engineering Chemistry Research, 52 (7), 2582, 2013.
- [3] Kienle R.H., Industrial Engineering Chemistry, 41 (4), 726, 1949.
- [4] Xu X., Chen L., Guo J., Cao X., Wang S., RSC Adv., 7, 30439, 2017.
- [5] Hulsbosch J., Claes L., Jonckheere D., Mestach D., De Vos D. E., RSC Adv., 8, 8220, 2018.
- [6] Spasojevic P. M., Panic V.V., Panic J.V., Dzunuzovic J.V., Marinkovic A. D., Woortman A. J. J., Loos K., Popovic I.G., RSC Adv, 5, 62273, 2015.
- [7] Ong H. R., Khan Md.M.R., Ramli R., Rahman Md.W., Yunus R.M., RSC Adv, 5, 95894, 2015.
- [8] Kalita H., Selvajumar S., Jayasooriyamu A., Fernando S., Samanta S., Bahr J., Alam S., Sibi M., Vold J., Ulven C., Chisholm B.J., Green Chem., 16, 1974, 2014.
- [9] Guner F.S., Yagci Y., Erciyes T., Prog. Polym.Sci., 31, 638 2006.
- [10] **a)** Garra P., Dietlin C., Morlet-Savary F., Dumur F., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J., Polym. Chem., 8, 7088, 2017 ; **b)** Garra P., Kermagoret A., Al Mousawi A., Dumur F., Gigmes D., Morlet Savary F., Dietlin C., Fouassier J.P., Lalevée J., Polym. Chem., 8, 4088, 2017 ; **c)** Garra P., Dumur F, Al Mousawi A., Graff B., Gigmes D., Morlet Savary F., Dietlin C., Fouassier J.P., Lalevée J., Polym. Chem., 8, 5884, 2017.
- [11] Corrigan N., Shanmugam S., Xu J., Boyer C., Chem. Soc. Rev., 45, 6165, 2016.
- [12] Hansen K.A., Blinco J.P., Polym. Chem., 9, 1479, 2018.
- [13] Grassie N., Melville H.W., Discuss. Faraday Soc., 2, 378, 1947.
- [14] Zea Bermudez V., Poinsignon C., Armand M.B., J.Mater. Chem., 7, 1677, 1997.
- [15] Keattch C.J., Anal. Proc., 25, 342, 1988.
- [16] Cole M.A., Jankousky K.C., Bowman C.N., Polym. Chem., 4, 1167, 2013.
- [17] Schroot R., Jager M., Schubert U.S., Chem. Soc. Rev., 46, 2754, 2017.
- [18] Xue Z., He D., Xie X., Polym. Chem., 6, 1660, 2015.
- [19] **a)** Yan X., Zhang L., Liu Q., Wang G., Liu X., Yang W., Polym. Chem., 8, 6356, 2017 ; **b)** Zhang X., Han L., Liu M., Wang K., Tao L., Wan Q., Wei Y., Mater. Chem. Front., 1, 807, 2017 ; **c)** Happ B., Winter A., Hager M.D., Schubert U.S., Chem. Soc. Rev., 41, 2222, 2012.
- [20] Van Gorkum R., Bouwman E., Coord. Chem., 249, 1709, 2005.
- [21] Oyman Z.O., Ming W., Van der Linde R., Prog. Org. Coat., 48, 80, 2003.

[22] **a)** Greimel K.J., Perz V., Koren K., Feola R., Temel A., Sohar C., Acero E.H., Klimant I., Guebitz G.M., *Green Chem.*, 15, 381, 2013. Greimel K.J., Perz V., Koren K., Feola R., Temel A., Sohar C., Acero E.H., Klimant I., Guebitz G.M., *Green Chem.*, 15, 381, 2013 ; **b)** Mayo F.R., *Acc. Chem. Res.*, 1, 193, 1968.

[23] Kappelmeier, *Farben Ztg.*, 38, 1018, 1933.

[24] Thèse Zovi O., *Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatils (COV)*, INSA Rouen, 2009.

[25] **a)** Zhou H., Huang Y., Zhan Y., Song D., Huang H., Zhong C., Ye G., *RSC Adv.*, 6, 68952, 2016 ; **b)** Hulsbosch J., Claes L., Jonckheere D., Mestach D., De Vos D. E., *RSC Adv.*, 8, 8220, 2018 ; **c)** Spasojevic P. M., Panic V.V., Panic J.V., Dzunuzovic J.V., Marinkovic A. D., Woortman A. J. J., Loos K., Popovic I.G., *RSC Adv.*, 5, 62273, 2015.

[26] Pathan S., Ahmad S., *J. Mater. Chem. A.*, 1, 14227, 2013.

C. Les thiols

1) Généralités

Les thiols (SH) sont des molécules similaires aux alcools où l'oxygène du groupement hydroxyle (OH) est remplacé par un atome de soufre. Les fonctions thiols ainsi que les fonctions hydroxyles ont une réactivité qui peut être comparable. En effet l'oxygène et le soufre se trouvent dans la même colonne du tableau périodique des éléments [1].

Cependant ces deux éléments présentent une grande différence au niveau de leur structure électronique. En général, les composés qui présentent une double liaison C=S sont bien moins stables que les composés possédant une liaison C=O. En effet le soufre possède des orbitales d libres dans lesquelles les électrons peuvent se délocaliser. Ceci n'est pas le cas pour l'oxygène.

La liaison S-H est moins polaire que la liaison O-H. De plus, leur point d'ébullition est plus bas que celui des alcools. Généralement, les thiols sont des liquides incolores ayant malheureusement une odeur assez forte et caractéristique. En outre, les thiols présentent des propriétés réductrices. Ceux-ci peuvent être éliminés par les oxydants tels que les hypochlorites, le peroxyde d'hydrogène, le chlore ou encore des métaux à haut degré d'oxydation. Suite à cette oxydation il peut se former du dioxyde de soufre voir même du trioxyde de soufre [2-3].

2) Obtention des thiols

2a. Avec un organomagnésien

La réaction entre un organomagnésien et le soufre génère la formation d'une espèce intermédiaire qui réagit encore une fois soit avec un organomagnésien soit avec un proton. Dans le cas où elle réagit avec un organomagnésien il y a formation d'un thioéther. Dans le second cas, la protonation, il y a formation d'un thiol (**Schéma 1**) [4a].

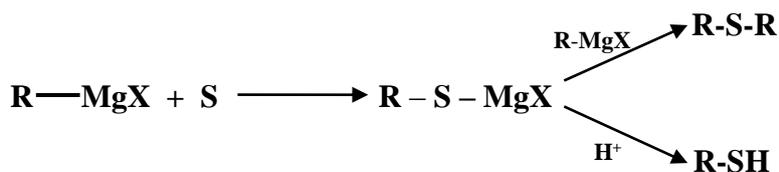


Schéma 1 : Réaction d'un organomagnésien avec le soufre.

2b. Avec un alcool

Dans le cas des alcools primaires, la réaction entre un sulfure d'hydrogène et un alcool, à l'aide d'alumine, génère la formation d'un thiol. Malheureusement une réaction secondaire a lieu également après la formation du thiol. Il y a formation d'un thioéther (**Schéma 2**).

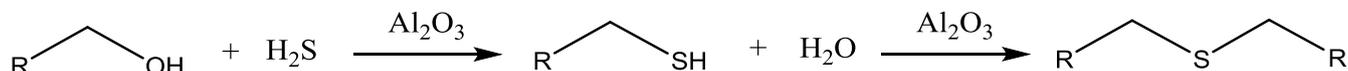


Schéma 2 : Réaction d'un alcool avec un sulfure d'hydrogène.

2c. Avec un halogénure d'alkyles

Une dernière méthode pour former les thiols est d'utiliser un halogénure d'alkyle. Les halogénures d'alkyle primaires (**Schéma 3 réaction 1**) ont une très bonne réactivité contrairement aux halogénures d'alkyle secondaires (**Schéma 3 réaction 2**). Les halogénures d'alkyle tertiaires, quant à eux, ne sont pas favorables à la formation d'un thiol (**Schéma 3 réaction 3**) [4b].

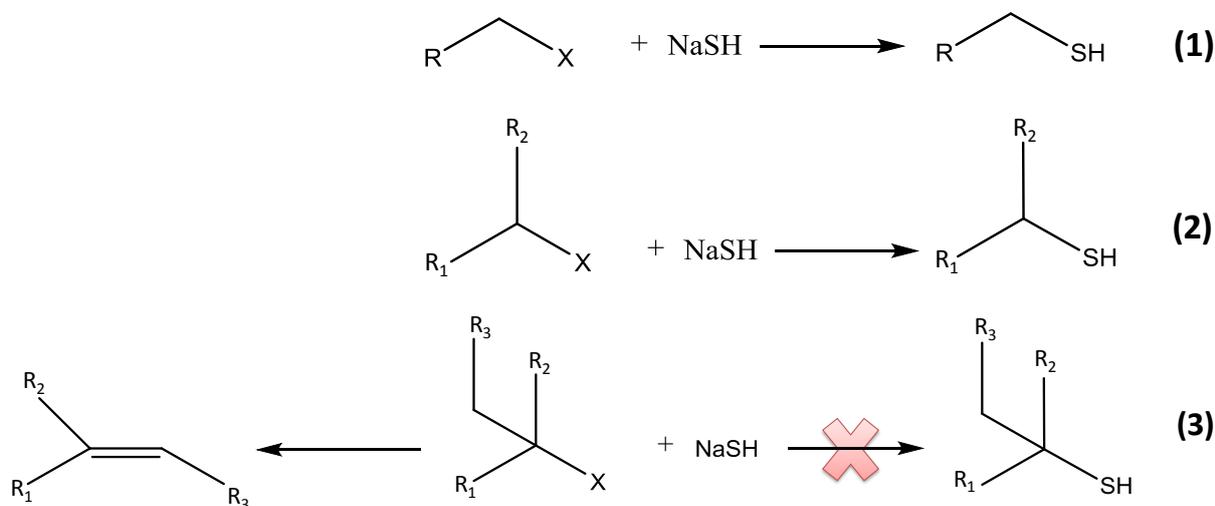


Schéma 3 : Réactions d'un halogénure d'alkyle sur NaSH.

3) Réactivité chimique

Les thiols sont impliqués dans de nombreuses réactions chimiques seuls quelques exemples seront données ici.

3a. Réduction des thiols

Un thiol peut être réduit par le Nickel de Raney. Cette réduction favorise la formation d'un alcane. Le **Schéma 4** illustre cette réaction de réduction.

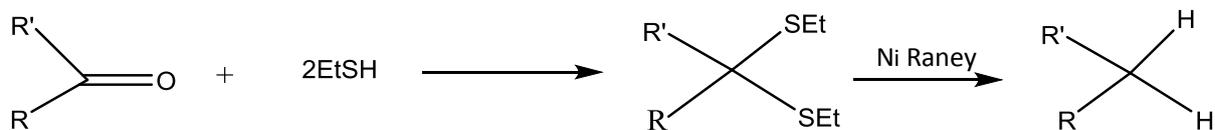


Schéma 4 : Réduction d'un thiol par le Nickel de Raney.

3b. Oxydation des thiols

Les thiols peuvent être oxydés par deux façons différentes. Dans un premier cas, des atomes d'oxygène sont ajoutés dans le but de transformer la fonction thiol en fonction sulfonique. Cependant dans le second cas, il s'agit d'un composé disoufré qui est obtenu.

3c. Addition des thiols sur les alcènes

Concernant les réactions d'addition des thiols sur les alcènes, il en existe deux. Lors de la première réaction, un mécanisme de type d'addition nucléophile est mis en jeu. Néanmoins cette réaction nécessite des conditions sévères tel que l'ajout d'acide sulfurique ou d'un acide de Lewis (**Schéma 5**) [4].

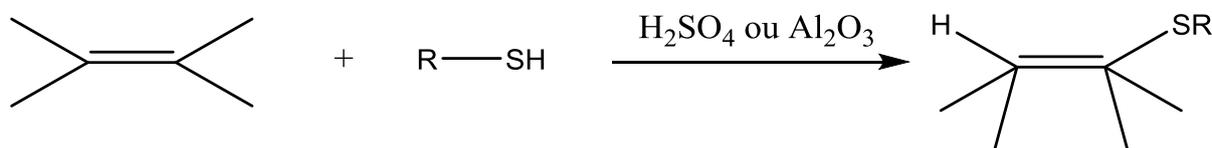


Schéma 5 : Réaction d'addition de nucléophile d'un thiol sur un alcène.

La seconde réaction se fait selon un mécanisme radicalaire. Un radical est formé sur le soufre (radical thiyle) [5] qui va s'additionner sur la double liaison du monomère pour amorcer la polymérisation (**Schéma 6**). C'est la réaction thiol-ène.

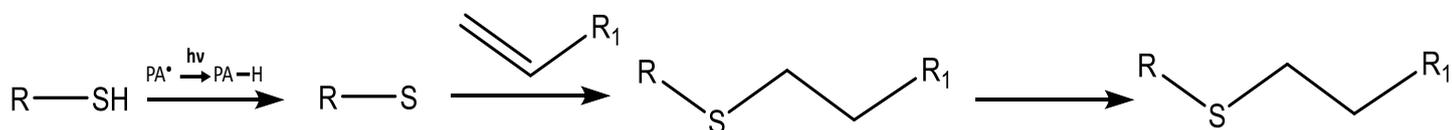


Schéma 6 : Réaction de type thiol-ène.

Références:

- [1] Lacourcière G.M., Stadtman T.C., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 96 : 44, 1999.
- [2] **a)** Thèse Cardey B., Etude théorique des mécanismes d'oxydation de thiols en milieu d'intérêt biologique, université de Franche-Comté, 2007 ; **b)** Chu C., Stamatelatos D., McNeill K., Environ. Sci. : Processes Impacts, 19, 1518, 2017.
- [3] Lowe A.B., Polym. Chem., 1, 17, 2010.
- [4] **a)** Hoyle C.E., Lee T.Y., Roper T., Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry, Vol. 42, 5301, 2004 ; **b)** Lee T.Y., Roper T., Jonsson E.S., Guymon C.A., Hoyle C.E., Macromolecules, 37, 3606, 2004 ; **c)** Wei H., Li Q., Ojelade M., Madbouly S., Otaigbe J.U., Hoyle C.E., Macromolecules, 40, 8788, 2007.
- [5] **a)** Roper T.M., Guymon C.A., Jonsson E.S., Hoyle C.E., J. Poly. Sci., Part A : Polym Chem., 42, 6283, 2004 ; **b)** Black M., Rawlings J. W., Eur. Polym. J., 45, 1433, 2009.

Chapitre III : L'impression 3D, une technologie disruptive

Chapitre III : L'impression 3D, une technologie disruptive

L'impression en trois dimensions (3D) a été inventée au début des années 80 mais n'a trouvé sa place sur le marché que dans les années 2000. Dans les années suivantes, cette technologie a connu un développement important avec l'utilisation de nouveaux matériaux tels que le plastique (PLA ou ABS), la cire, le métal, les céramiques, le verre, la poudre de polyamide...

1) Principe de l'impression 3D

L'impression 3D correspond à une fabrication de pièces en volume par ajout de matière. C'est donc une technologie de fabrication additive permettant d'élaborer des objets en ajoutant des couches successives les unes sur les autres grâce à la Conception Assistée par Ordinateur (CAO).

La pièce est conçue et découpée numériquement en fines tranches horizontales ; puis celles-ci sont ensuite envoyées vers l'imprimante 3D. Le déplacement de la plateforme de l'imprimante se fait suivant 3 axes : la largeur X, la hauteur Z et la profondeur Y. Le principe est semblable à l'impression 2D classique à une différence notable près : l'empilement des couches [1-3].

2) Procédés industriels

Il existe un certain nombre d'approches en impression 3D, mécaniques, thermiques, électriques ou photochimiques, utilisant divers matériaux dans le but d'obtenir un objet final [1], [4], [5-12]. Chacune de ses technologies présentent des avantages et des inconvénients. Les principales techniques couramment utilisées sont citées ci-dessous.

2a. Dépôt de matière

La technique du Modelage par Dépôt de Matière en Fusion (FDM) fonctionne par l'ajout de matériau fondu et extrudé à travers une buse afin d'imprimer par coupe transversale un objet en 3D. Un matériau présenté sous forme de bobine passe à travers une buse d'extrusion chauffée à haute température (**Figure 1**). Le matériau fond et se dépose couche par couche. Une fois la première couche formée, le plateau descend pour recevoir la seconde couche. Cette opération se répète jusqu'à ce que l'objet soit réalisé. La superposition du matériau fondu détermine la qualité de l'impression 3D [13].

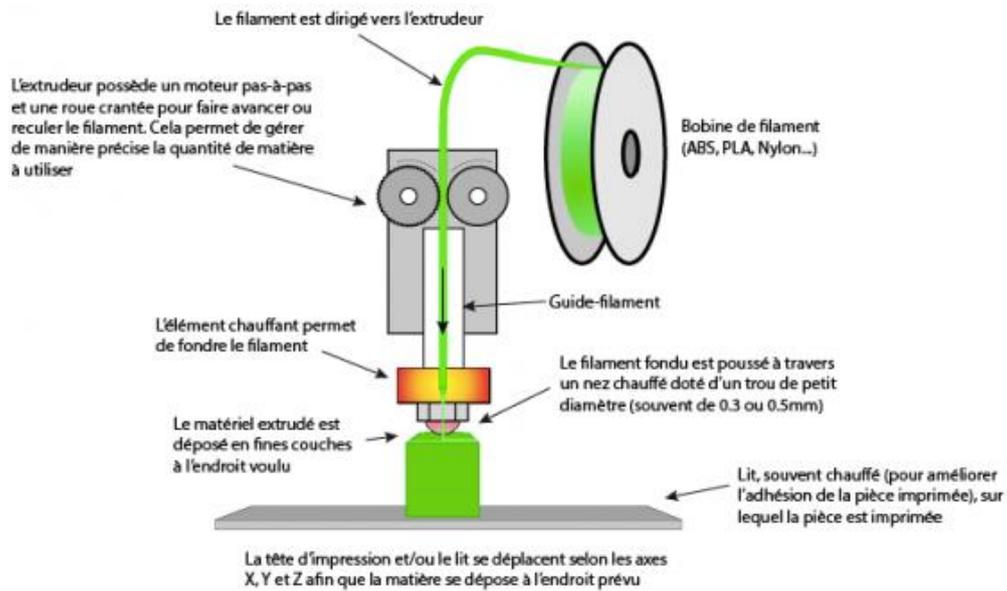


Figure 1 : Principe du Modelage par Dépôt de Matière en Fusion [13a].

2b. L'agglomération par collage (frittage)

Le frittage sélectif par laser est une technique d'impression 3D consistant à créer une pièce grâce à l'ajout de couches successives de poudre fondue. Cette technique est idéale pour les formes complexes. Les matériaux utilisés par le frittage sélectif sont sous forme de poudres (plastique, céramique, verre ou métal). En effet, un rouleau va venir déposer une fine couche sur la plateforme d'impression (**Figure 2**). Le laser va permettre de solidifier la couche dans les zones irradiées. L'opération se répète jusqu'à obtenir la pièce finale [13].

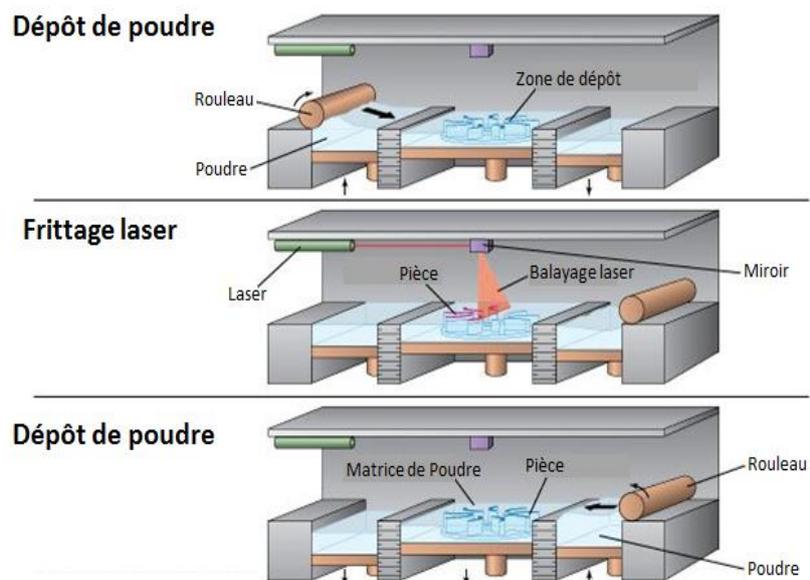


Figure 2 : Principe du frittage sélectif par laser [13c].

2c. Solidification par la lumière (stéréolithographie)

Parmi les différentes approches d'impression 3D, l'approche photochimique est extrêmement importante. Les objets sont fabriqués via des réactions de photopolymérisation de monomères/oligomères. Les objets obtenus présentent une haute précision (très bonne résolution spatiale). Il est possible d'obtenir des prototypes avec une finition très réaliste et des formes géométriques très complexes. De plus les objets obtenus présentent un aspect lisse avec une possibilité de choisir entre un certain nombre de résines pour des rendus différents. La stéréolithographie permet de créer des petites pièces avec une grande définition. Cependant, elle est délicate à mettre en œuvre pour des grandes pièces.

Dans cette voie d'impression 3D, les photoamorceurs et les monomères sont deux composants majeurs de la résine. Spécifiquement les photoamorceurs absorbent la lumière et permet d'amorcer les réactions de photopolymérisation étape par étape pour produire les objets 3D [14].

Pendant ce procédé, une plateforme mobile est plongée dans une cuve de résine liquide photosensible, l'objet final étant généralement suspendu ou plus rarement supporté par cette plateforme mobile. La plateforme est placée à une certaine profondeur en dessous de la résine. Une source lumineuse UV est placée au-dessus de cette résine. Il existe également des modèles d'imprimante avec la source lumineuse placée en dessous avec un bac transparent. Le contrôle du faisceau se fait à l'aide de miroirs montés sur des galvanomètres (**Figure 3**). Pour créer un objet en stéréolithographie il est nécessaire d'avoir un fichier au format STL. La qualité de l'objet final dépend de ce fichier et de la résine utilisée.

Sous l'effet de la lumière émise par le laser UV, la résine durcit uniquement sur les zones irradiées. L'objet est fabriqué couche par couche avec typiquement une épaisseur de 0,01 à 0,1 mm. Chaque couche est appliquée sur la couche précédente, cette opération se répétant jusqu'à ce que la pièce soit terminée [15].

Pour finir, la pièce est désolidarisée de la plateforme et lavée de la résine liquide non polymérisée avec un solvant adéquat. Après le lavage, une dernière étape de « post curing » est souvent réalisée. Suivant la résine utilisée, les pièces sont soumises à une étape de durcissement, soit photochimique (rayons UV) soit thermique (four), afin de solidifier complètement la matière.

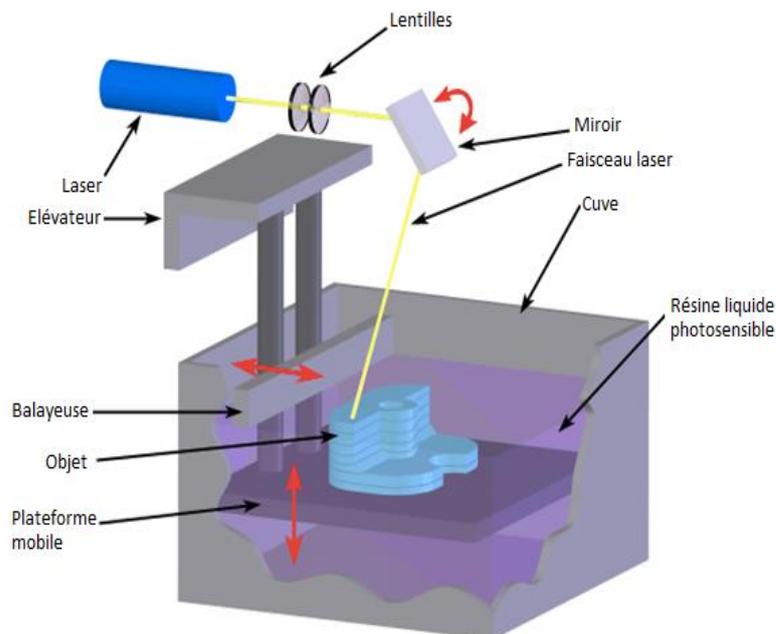


Figure 3 : Principe de la stéréolithographie [15a].

Depuis 2014, il existe les imprimantes 3D à projecteur LED (mode DLP) dans lesquelles une couche complète est projetée en une seule fois. Cette approche est potentiellement plus rapide. Cette technique ne nécessite pas de laser mais des LED ce qui a permis de réduire fortement le prix des montages ainsi que leur taille (beaucoup plus compacts).

C'est ce type d'imprimante qui sera utilisé dans ce travail de thèse.

2d. Conclusion

D'après ce **Tableau 1**, la stéréolithographie présente de nombreux avantages mais aussi un inconvénient majeur : l'utilisation des résines acryliques qui peuvent présenter une nocivité pour la santé. Une approche plus respectueuse de l'environnement sera aussi recherchée. **La recherche d'une nouvelle résine à base de produit naturel sera l'élément clé de cette thèse. L'approche photochimique joue un rôle primordial dans cette étude.**

Tableau 1 : Récapitulatif des procédés industriels.

Procédé industriel	Energie	Aspect/vitesse d'impression	Avantages	Inconvénients
Dépôt de matière (FDM)	Δ	Couches : 0,1-0,3 mm Surface : très rugueuse Temps de fabrication : lent	Résistance des pièces Prix peu élevé	Etat de surface Temps de fabrication
Frittage sélectif par laser	Laser (IR)	Couches : 0,06-0,15 mm Surface : légèrement rugueuse Détails : 0,3 mm Temps de fabrication : rapide	Résistance des pièces Formes complexes Volume de construction important Diversité des pièces produites	Surface légèrement granuleuse
Stéréolithographie	Laser (UV ou 405 nm)	Couches : 0,05-0,15 mm Surface : lisse Détails : 0,1 – bonne résolution Temps de fabrication : moyen	Finesse des détails Etat de surface Formes complexes	Fragilité de certains éléments Utilisation de résines acryliques

3) Résines commerciales pour l'impression 3D

3a. Photoamorceurs

Le rôle du photoamorceur est, comme son nom l'indique, d'amorcer la polymérisation du matériau sous l'effet de la lumière. Sous l'effet de la lumière le photoamorceur génère des radicaux qui vont permettre la réticulation dans les zones irradiées.

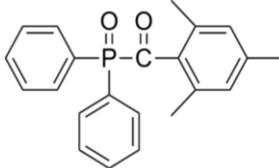
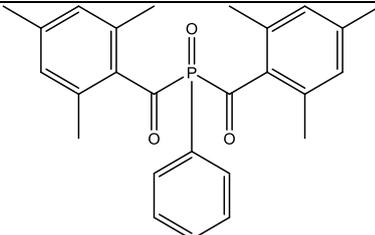
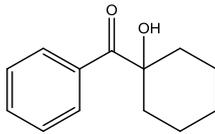
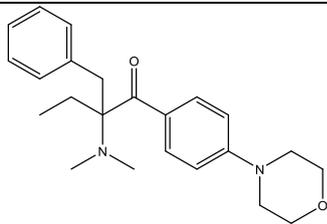
Des photoamorceurs commerciaux sensibles à la lumière UV sont généralement utilisés en stéréolithographie [16-22] (Tableau 2).

Le 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphényl-phosphineoxide (TPO) ou encore l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine (BAPO) sont les plus souvent employés. Malheureusement ceux-ci sont moins efficaces pour une excitation pour $\lambda > 400$ nm.

De manière générale, la stéréolithographie a utilisé le rayonnement ultraviolet. Cependant cette source d'irradiation est nocive pour la santé. Pour cette raison, les imprimantes ont évolué pour l'utilisation de 405 nm. Le 405 nm est en effet beaucoup plus sûr pour l'utilisateur (faible nocivité et faible consommation énergétique (LED)). **Le développement**

d'un nouveau système sensible à la lumière visible dans le cadre de cette thèse sera très important pour l'impression 3D.

Tableau 2 : Photoamorceurs utilisés en impression 3D.

Photoamorceurs	Structure	Longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{\max} (nm)
TPO		380
BAPO ou Irgacure 819		370
Irgacure 184		246
Irgacure 369		324

3b. Monomères

Le choix de monomères joue aussi un rôle très important en stéréolithographie. Ces monomères vont déterminer les propriétés finales des objets imprimés. En général, la résine est composée d'un mélange de monomères acryliques, méthacryliques ou époxydes [23]. Dans certains cas un mélange de ces trois types de monomères est réalisé. La **Figure 4** représente quelques monomères utilisés en stéréolithographie.

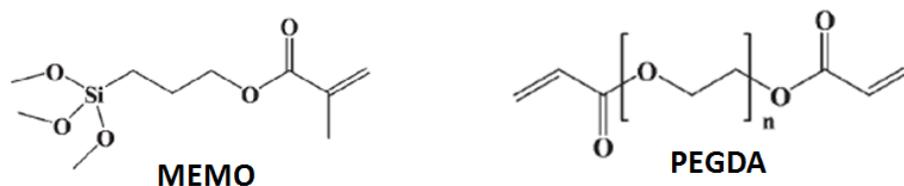


Figure 4 : Monomères acryliques :
MEMO : 3-(triméthoxysilyl)propylméthacrylate; PEGDA : Poly(éthylène glycol)diacrylate.

Par conséquent il est très important de concevoir et de développer de nouveaux monomères pour l'impression 3D présentant des nouvelles caractéristiques : un monomère plus sûr pour l'environnement et la santé et une réactivité favorable à la polymérisation (polymérisation très rapide pour chacune des couches pour un temps de création de l'objet 3D acceptable).

3c. Effet de l'oxygène

Des études récentes ont été réalisées afin d'utiliser l'effet d'inhibition par l'oxygène de la polymérisation aux niveaux des imprimantes. Une fenêtre perméable à l'oxygène est placée au fond du bac contenant la résine liquide. Un film en téflon est placé dans la cuve présentant une très bonne résistance chimique et une excellente transparence aux UV. Au cours du processus d'impression 3D l'oxygène peut ainsi diffuser et être dissous dans la couche inférieure de la résine liquide pour créer la « zone morte ». A travers cette zone, l'oxygène peut consommer les radicaux produits par les photoamorceurs commerciaux (TPO, BAPO...). La réaction de photopolymérisation a lieu au-dessus de cette zone [20]. **Le but de cette fenêtre perméable à l'oxygène est d'utiliser l'effet d'inhibition de l'oxygène pour permettre une polymérisation en continue avec une vitesse d'impression rapide (CLIP).**

4) Exemples d'applications

Au cours des dernières années, cette technologie prometteuse s'est développée rapidement et a trouvé de nombreuses applications dans divers domaines. Ces applications s'étendent des produits de consommation personnalisés, au prototypage rapide, à l'industrie alimentaire, à l'administration de médicaments, mais également à la chirurgie [20-24]...

4a. Médical

Il existe une multitude de débouchés en médecine pour l'impression 3D. Les imprimantes permettent de réaliser des prothèses sur-mesure mais également des répliques

d'os. Les chercheurs se sont focalisés dans le développement des cultures de cellules souches et dans le futur des organes. En dentisterie, l'impression de substituts dentaires est en développement.

4b. Architecture

Depuis les années 1980, les architectes se sont focalisés sur l'utilisation des modèles par CAO pour concevoir des bâtiments depuis un ordinateur. Avec la montée de l'impression 3D, il est possible de bâtir très précisément.

4c. Aéronautique

Cette technique 3D est une voie de fabrication et prototypage commune dans l'industrie aéronautique et aérospatiale. En particulier des pièces pour les avions sont fabriquées par des imprimantes 3D.

4d. Art, mode, design, décoration

Des créateurs ont réalisés des petits objets dédiés à la mode (des bijoux, des robes..). Des jouets également sont réalisés avec des imprimantes 3D. Les artistes commencent petit à petit à se lancer dans ce domaine.

Références:

- [1] Barner-Kowollik C., Bastemeyer M., Blasco E., Patrick M., Delaittre G., Richter B., Wegener M., *Angew. Chem., Int.Ed.*, 56, 15828, 2017.
- [2] Jungst T., Smolan W., Schacht K., Scheibel T., Groll J., *Chem. Rev.*, 116, 1496, 2016.
- [3] Murphy S. V., Atala A., *Nat. Biotechnol.*, 32, 773, 2014.
- [4] Xing J.F., Zheng M.L., Duan X.M., *Chem. Soc. Rev.*, 44, 5031, 2015.
- [5] Li X., Cui R., Sun L., Aifantis K. E., Fan Y., Feng Q., Cuiand F., Watari F., *Int. J. Polym. Sci.*, 1, 2014.
- [6] Gross B.C., Erkal J.L., Lockwood S.Y., Chen C., Spence D. M., *Anal. Chem*, 86, 3240, 2014.
- [7] Stansbury J.W., Idacavage M.J., *Dent. Mater.*, 32, 54, 2016.
- [8] Ligon S. C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R., *Chem. Rev.*, 117, 10212, 2017.
- [9] Chan H. N., Tan M. J. A., Wu H., *Lab Chip*, 17, 2713, 2017.
- [10] Kinstlinger I. S., Miller J. S., *Lab Chip*, 16, 2025, 2016.
- [11] Waheed S., Cabot J.M., Macdonald N.P., Lewis T., Guijt R. M., Paull B., Breadmore M. C., *Lab Chip*, 16, 1993, 2016.
- [12] Bhattacharjee N., Urrios A., Kang S., Folch A., *Lab Chip*, 16, 1720, 2016.
- [13] a) Ambrosi A., Pumera M., *Chem. Soc. Rev.*, 45, 2740, 2016 ; b) Du X., Fu S., Zhu Y., *J.Mater. Chem. B*, 6, 4397, 2018 ; c) Lee H.S., Yang M.Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 4360, 2015.
- [14] a) Belfied K.D., Crivello J.V., *Photoinitiated Polymerization*, ACS Symposium series 847, Eds, Washington DC, 2003 ; b) Dietliker K., *A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today*, Sita Technology Ltd, London, 2002 ; c) Fouassier J.P., Allonas X., Lalevée J., *Macromolecular engineering : precise synthesis, materials properties, applications*, Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L., Eds, 1, 643, Wiley-VCH, Weinheim, 2007 ; d) Fouassier J.P., Allonas X., Lalevée J., Dietlin C., *Handbook on photochemistry and photophysics of polymer materials*, Allen N.S., Eds, Wiley, USA, 2010 ; e) Fouassier J.P., Allonas X. Eds., *Basics of photopolymerization reactions*, Research Signpost, Trivandrum India, 2010 ; f) Boydston A.J., Cao B., Nelson A., Ono R.J., Saha A., Schwartz J.J., Thrasher C.J., *J. Mater. Chem. A*, 6, 20621, 2018.
- [15] Jariwala A.S., Ding F, Boddapati A., Breedveld V., Grover M.A., Henderson C.L., Rosen D.W., *Rapid Prototyping Journal* 17, 168, 2011.

- [16] Fouassier J.P., Lalevée J., Photoinitiators for PolymerSynthesis-Scope, Reactivity, and Efficiency, Wiley-VCH VerlagGmbH & Co KGaA, Weinheim, 2012.
- [17] Allen N. S., Photochemistry and photophysics of polymermaterials, John Wiley & Sons Inc, New York, 2010.
- [18] Fouassier J.P., Photoinitiator, Photopolymerization andPhotocuring: Fundamentals and Applications, HanserPublishers, New York/Munich/Vienna, 1995.
- [19] Chatani S., Kloxin C.J., Bowman C. N., Polym. Chem., 5, 2187, 2014.
- [20] Tumbleston J.R., Shirvanyants D., Ermoshkin N., Janusziewicz R., Johnson A.R., Kelly D., Chen K., Pinschmidt R., Rolland J.P., Ermoshkin A., Samulski E.T., DeSimone J.M., Science, 347, 1349, 2015.
- [21] Chiappone A., Fantino E., Roppolo I., Lorusso M., Manfredi D., Fino P., Pirri C.F., Calignano F., ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 5627, 2016.
- [22] Credi C., Fiorese A., Tironi M., Bernasconi R., Magagnin L., Levi M., Turri S., ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 26332, 2016.
- [23] Mao Y., Yu K., Isakov M.S., Wu J., Dunn M. L., Qi J.H., Sci. Rep., 5, 13616, 2015
- [24] a) Dawood A., Marti B. M., Sauret-Jackson V., Darwood A., Br. Dent. J., 219, 521, 2015 ; b) Lipton J. I., Cutler M., Nigl F., Cohen D., Lipson H., Trends Food Sci. Technol., 43, 114, 2015 ; c) Sun J., Zhou W., Huang D., Fuh J.H., Hong G., Food Bioprocess Technol., 8, 1605, 2015.

PARTIE II

Partie II : Le design de nouveaux amorceurs de Type II

Chapitre I : Obtention d'un polymère par voie RADICALAIRE à partir d'un photoamorceur de Type II

Chapitre II : Comparaison avec les photoamorceurs commerciaux

Chapitre III : Obtention d'un polymère par voie CATIONIQUE à partir d'un photoamorceur de Type II

Chapitre IV : La photopolymérisation hybride radicalaire/cationique pour la synthèse de RIP

Chapitre V : Applications potentielles de ces nouveaux amorceurs @405 nm

Chapitre I : Obtention d'un polymère par voie RADICALAIRE à partir d'un photoamorceur de Type II

- 1) Introduction**
- 2) Photoamorceurs étudiés**
- 3) Spectres d'absorption UV**
- 4) Cinétiques de polymérisation avec ces nouveaux photoamorceurs**
- 5) Conclusion**

Chapitre I : Obtention d'un polymère par voie RADICALAIRE à partir d'un photoamorceur de Type II

1) Introduction

Le but principal de mon étude est de trouver une résine composée d'un système amorceur photosensible à 405 nm pour l'impression 3D. Cette longueur d'onde est la plus utilisée sur les imprimantes commerciales modernes (prix réduits grâce à la LED à 405 nm). Actuellement, les résines commercialisées sont dotées de photoamorceurs (UV) non adaptés à l'impression 3D avec des vitesses d'impression lentes et développés essentiellement pour des sources UV [1].

Le premier challenge sera d'étudier une nouvelle famille de photoamorceurs sensibles à 405 nm afin de l'utiliser en impression 3D. Le principal enjeu est de former des espèces réactives sous irradiation douce (LED @405 nm) avec des conditions énergétiques les plus faibles possibles.

2) Photoamorceurs étudiés

Les photoamorceurs ont été synthétisés à l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille (Didier Gigmes & Frédéric Dumur). Ces molécules sont des photoamorceurs de Type II (**Schéma 1**), développés dans le cadre du projet ANR PRCE Photoredox (partenaires : IS2M, ICR et l'entreprise PnP).

Au préalable, les performances en photopolymérisation d'une cinquantaine de molécules avaient été testées au travers de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en temps réel. Seuls les photoamorceurs les plus réactifs ont été sélectionnés pour notre étude.

La sélection s'est aussi faite en tenant compte des critères supplémentaires pour un cahier des charges idéal en impression 3D [2] :

- des excellentes propriétés d'absorption à 405 nm
- une bonne solubilité du photoamorceur dans la résine
- la stabilité au stockage
- une bonne réactivité en réaction redox (système de Type II) avec un co-amorceur

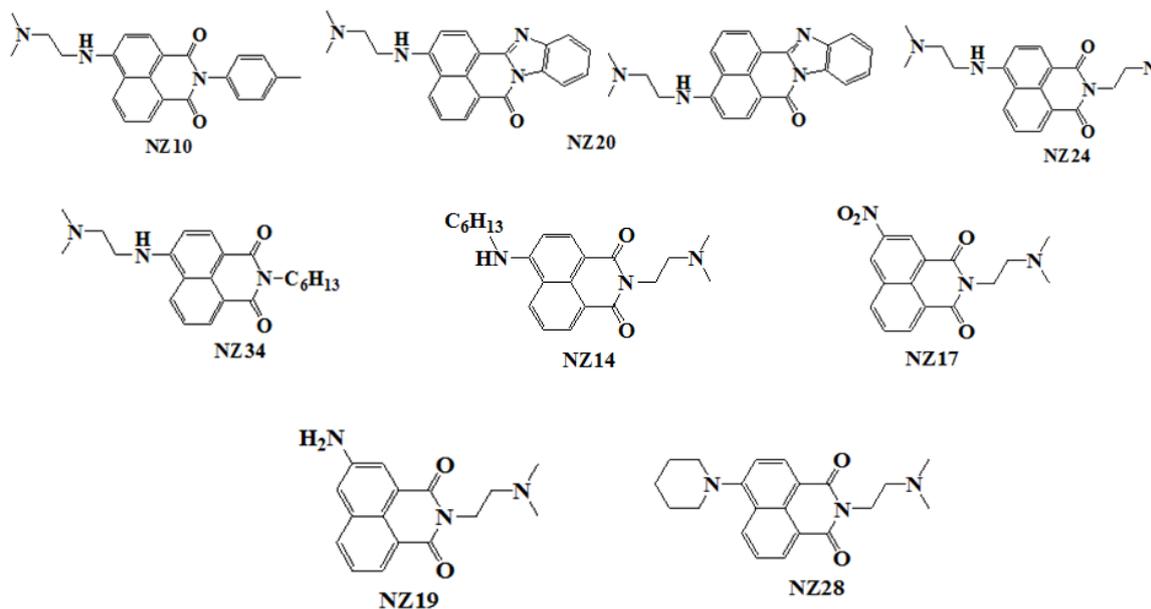


Schéma 1 : Nouveaux photoamorceurs proposés.

3) Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des photoamorceurs sont représentés en fonction de la longueur d'onde (**Figure 1**). Le coefficient d'extinction molaire est alors donné en fonction de la longueur d'onde. Ce coefficient correspond à la capacité d'un photoamorceur à absorber de la lumière. Il est défini par la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \cdot l \cdot C$ [3] où A correspond à l'absorbance, l au trajet optique en cm, C à la concentration du soluté en mol.L⁻¹ et ϵ au coefficient d'extinction molaire en M⁻¹.cm⁻¹.

Plus l'absorbance est élevée et plus le photoamorceur pourra créer des états excités réactifs avec un co-amorceur. Le photoamorceur pourra ainsi former plus facilement des espèces réactives pour amorcer la polymérisation.

Sur la **Figure 1**, on peut remarquer que l'ensemble des photoamorceurs étudiés présente une absorption non négligeable à 405 nm.

Dans un premier temps, seuls les photoamorceurs NZ17, NZ14, NZ19 et NZ28 ont été étudiés. Les coefficients d'extinction molaire sont représentés sur la **Figure 1A**. Nous constatons que les photoamorceurs NZ14, NZ19 et NZ28 présentent des coefficients molaires compris entre 4000 et 15000 M⁻¹.cm⁻¹. Ces valeurs sont supérieures aux photoamorceurs commerciaux ($\epsilon < 4000$ M⁻¹.cm⁻¹) à cette longueur d'onde. Seul le photoamorceur NZ17 n'est pas sensible à 405 nm.

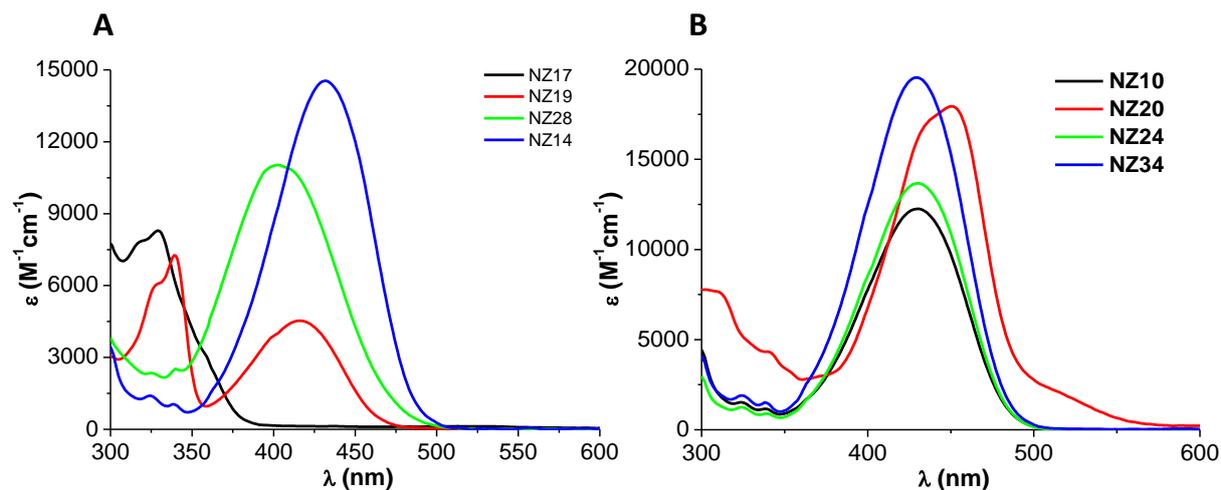


Figure 1 : Propriétés d'absorption UV-visible des photoamorceurs étudiés dans l'acétonitrile : A) NZ17, NZ19, NZ28, NZ14 ; B) NZ10, NZ20, NZ24, NZ34.

Dans un second temps un deuxième groupe de photoamorceur a été étudié. D'après la **Figure 1B**, les photoamorceurs NZ10, NZ20, NZ24 et NZ34 ont des valeurs de coefficient d'extinction molaire très élevées allant de 12500 $M^{-1}.cm^{-1}$ jusqu'à 20 000 $M^{-1}.cm^{-1}$ à 405 nm. Ces valeurs d'absorption sont remarquables.

4) Cinétiques de polymérisation avec ces nouveaux photoamorceurs

Le système de monomères utilisés durant cette partie II est le suivant : Eb8402/HDDA/S938/photoamorceur (**Schéma 2**). L'Ebecryl 8402 et le HDDA sont fournis par Allnex et ils sont utilisés comme monomère et oligomère représentatifs pour la polymérisation radicalaire. L'Eb8402 est un diacrylate d'uréthane aliphatique de faible viscosité (450 cP). Les polymères obtenus avec l'Ebecryl 8402 présentent une bonne flexibilité, une ténacité et une excellente durabilité à l'extérieur [4]. Le HDDA est un diacrylate d'hexanediol avec une viscosité de 9 cP. Le polymère associé est connu pour sa bonne élasticité et son excellente résistance mécanique [5].

Ce système « oligomère + monomère » sera polymérisé par un système amorceur PA/Sel d'iodonium. Le Speedcure 938 (S938) est un sel d'iodonium commercial fourni par Lambson. Des études précédentes ont montré que ce sel d'iodonium joue un rôle primordial lors de la polymérisation [6]. En effet le système avec le photoamorceur seul est moins favorable à la polymérisation radicalaire contrairement au système bicomposant (Type II) photoamorceur/sel d'iodonium.

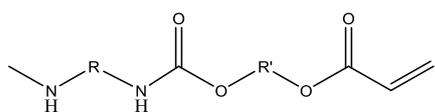
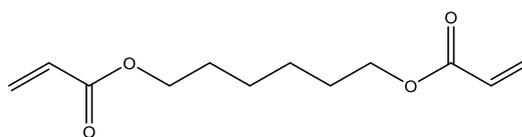
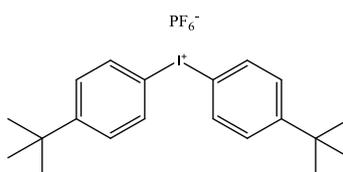
Oligomère :**Ebecryl 8402**Monomère :**HDDA**Co-amorceur :**S938**

Schéma 2 : Composés utilisés.

4a. Cinétiques de polymérisation en laminé

La polymérisation des photoamorceurs se fait tout d'abord entre deux couches de film de polypropylène pour éviter une trop forte inhibition de la réaction par l'oxygène [7]. Ce type de polymérisation est dit en laminé.

Les cinétiques de polymérisation des photoamorceurs présentés sur le **Schéma 1** sont étudiées avec le système réactionnel suivant : Eb8402/HDDA/S938. Les profils de polymérisation sont réalisés grâce à la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (RT-FTIR) en temps réel.

Sur la **Figure 2**, le taux de conversion est représenté en fonction du temps d'irradiation. Par définition le taux de conversion correspond à la fraction de fonctions réactives ayant réagi sous exposition à la lumière en un temps donné.

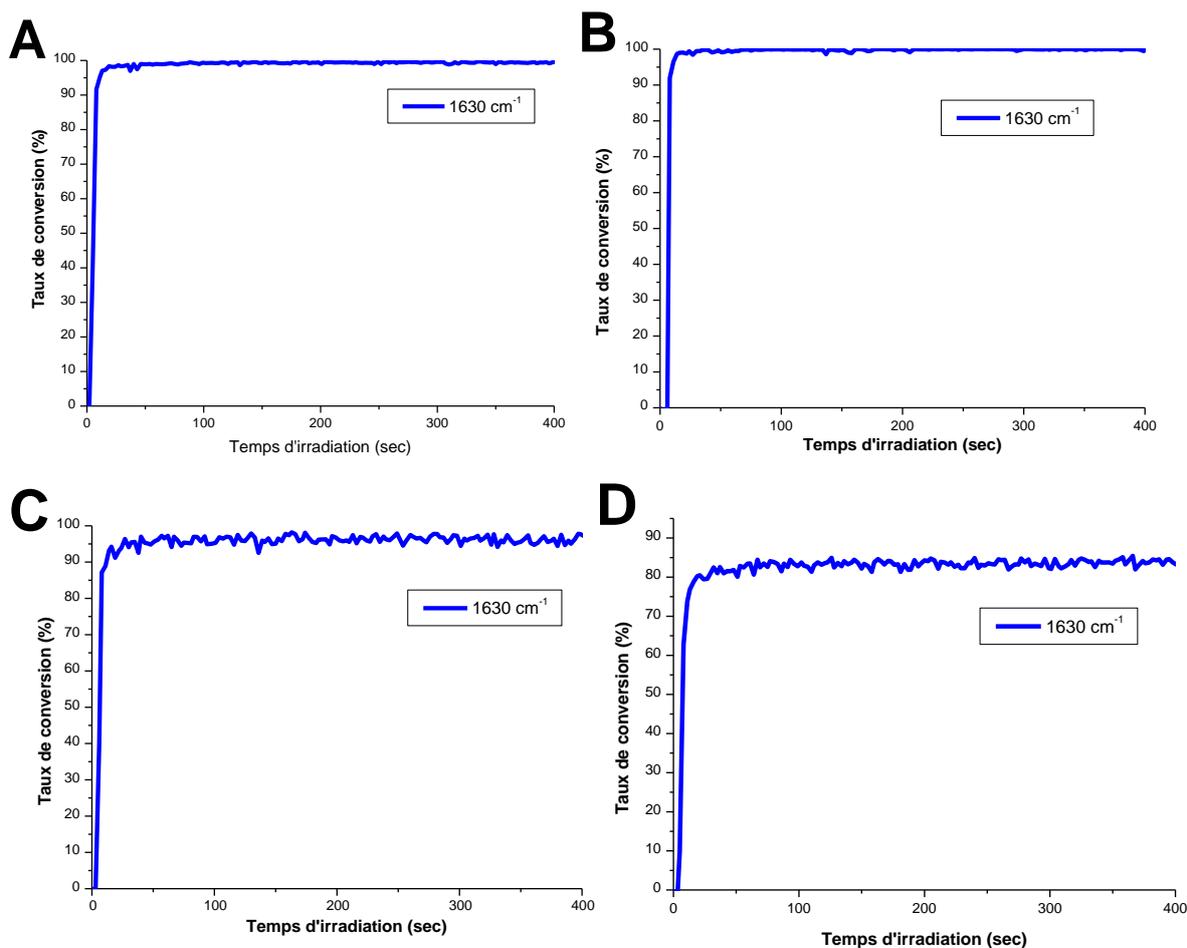


Figure 2 : Profils de photopolymérisation pour le système Eb8402/HDDA/S938 (79%/19%/1% w/w/w) en laminé en utilisant différents photoamorceurs : A) NZ10 (1% w) ; B) NZ24 (1% w) ; C) NZ20 (1% w) ; D) NZ34 (1% w). Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

Dans cette partie, toutes les cinétiques sont réalisées dans les conditions suivantes :

- LED@405 nm, Intensité = 110 mW/cm^2
- une barre calibrée de $24 \mu\text{m}$ pour fixer l'épaisseur du film
- sur une pastille de BaF_2

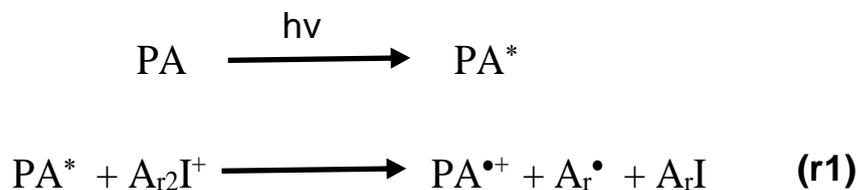
L'Ebecryl 8402 et le HDDA sont composés de fonctions acryliques. Ce groupement fonctionnel a des bandes d'absorption caractéristique en IR à 810 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} . Dans notre cas, où les polymérisations sont réalisées en laminé, les pics caractéristiques des acrylates sont 1410 cm^{-1} ou 1630 cm^{-1} . Les taux de conversion seront calculés par rapport à l'aire du pic à 1630 cm^{-1} . Ce sont donc les meilleurs profils de polymérisation des photoamorceurs qui ont été sélectionnés. Les cinétiques associées aux photoamorceurs NZ10, NZ24, NZ20 et NZ34 sont représentées sur la **Figure 2**.

On peut remarquer que les photoamorceurs étudiés sont extrêmement réactifs avec des taux de conversion très élevés en moins de 10 secondes (**Tableau 1**). Cette résine dotée de ces photoamorceurs est donc associée à des vitesses de polymérisation très rapides (**Schéma 1**). Par exemple, le système Eb8402/HDDA/S938/NZ10 atteint un taux de conversion de 100% en moins de 10 secondes d'irradiation. Pour ces mêmes monomères, le photoamorceur NZ24 présente un profil très proche au NZ10.

Tableau 1 : Taux de conversion (fonctions acryliques) pour le système Eb8402/HDDA/S938/photoamorceur en laminé à 10 secondes d'irradiation avec une LED@405 nm.

Système réactionnel	Taux de conversion (%) à 10 secondes d'irradiation
Eb8402/HDDA/S938/NZ10 (79%/19%/1%/1% w/w/w/w)	100
Eb8402/HDDA/S938/NZ24 (79%/19%/1%/1% w/w/w/w)	100
Eb8402/HDDA/S938/NZ20 (79%/19%/1%/1% w/w/w/w)	90
Eb8402/HDDA/S938/NZ34 (79%/19%/1%/1% w/w/w/w)	80

Ces photoamorceurs sensibles à 405 nm présentent une forte capacité de polymérisation en laminé. Le mécanisme réactionnel de ces systèmes est donné par la **réaction 1**.



Ce mécanisme est bien connu pour la sensibilisation des sels d'iodonium avec d'autres photoamorceurs. Il est intéressant de remarquer que l'on forme des radicaux aryles très réactifs pour l'amorçage [3] (ce sont les radicaux les plus réactifs reportés actuellement) ainsi que des cations ($\text{PA}^{\bullet+}$). Ces derniers pourront permettre d'amorcer des polymérisations cationiques (voir après).

4b. Cinétiques de polymérisation sous air

La réactivité des photoamorceurs présentés dans le **Schéma 1** est maintenant étudiée sous air. Ce mode de polymérisation est très important pour l'application industrielle. La présence d'oxygène permet en effet d'améliorer la résolution spatiale en impression 3D grâce à une polymérisation uniquement dans les zones irradiées. Dans les zones non irradiées, l'inhibition est trop forte pour que la réaction se propage.

Sur la **Figure 3**, plusieurs cinétiques de photopolymérisation sous air sont regroupées.

Les mêmes conditions d'irradiation que dans le paragraphe précédent sont utilisées : une LED@405 nm, $I = 110 \text{ mW/cm}^2$, une barre calibrée de $24 \mu\text{m}$ pour contrôler l'épaisseur et une pastille de BaF_2 comme substrat. Le suivi de polymérisation s'effectue toujours sur le pic à 1630 cm^{-1} .

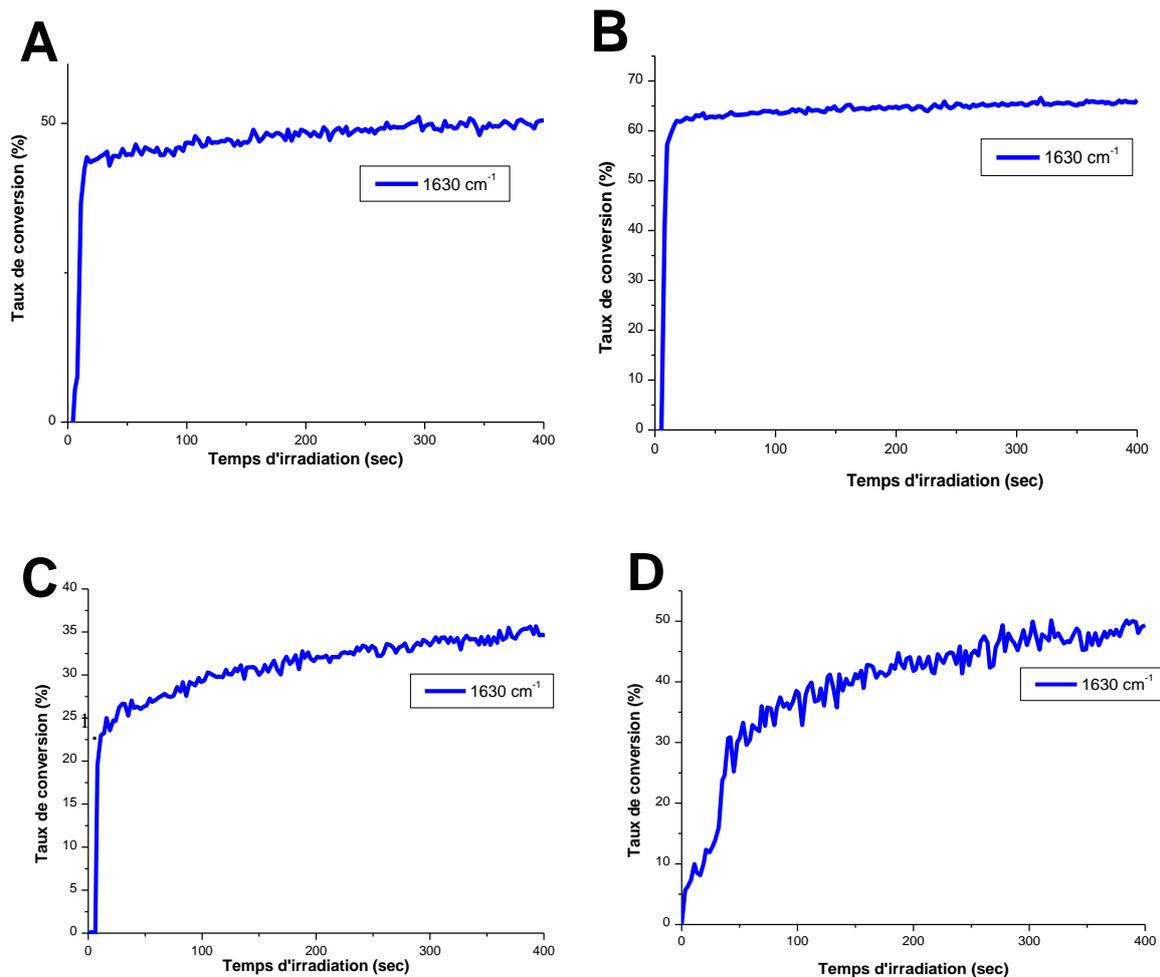


Figure 3 : Profils de photopolymérisation pour le système Eb8402/HDDA/S938 (79%/19%/1% w/w/w) sous air en utilisant différents photoamorceurs : A) NZ10 (1% w) ; B) NZ24 (1% w) ; C) NZ20 (1% w) ; D) NZ34 (1% w). Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10\text{sec}$.

Comme pour le système en laminé, les photoamorceurs NZ10 et NZ24 restent les plus favorables à la polymérisation sous air. La présence d'oxygène inhibe la polymérisation (la conversion finale est plus faible qu'en laminé) mais la vitesse de polymérisation reste très élevée pour ces deux photoamorceurs.

Cependant des faibles valeurs de conversion, d'environ 40%, sont observés pour les systèmes composés de NZ20 et NZ34. Ces deux photoamorceurs sont donc plus sensibles à la présence de l'oxygène.

En regardant les taux de conversion reportés dans le **Tableau 2**, il apparait que le système contenant NZ10 ainsi que celui avec NZ24 présentent des vitesses de polymérisation élevées. Des taux de conversion de 30% et 45% sont obtenus respectivement, avec NZ10 et NZ24.

Les photoamorceurs NZ20 et NZ34 présentent des vitesses de polymérisation plus faible, sous air. Une conversion plus faible est observée à 10 secondes d'irradiation.

Tableau 2 : Taux de conversion pour le système Eb8402/HDDA/S938/photoamorceur sous air à 10 secondes d'irradiation avec une LED@405 nm.

Système réactionnel	Taux de conversion (%) à 10 secondes d'irradiation
Eb8402/HDDA/S938/NZ10 (79%/19%/1%/1% w/w/w/w)	30
Eb8402/HDDA/S938/NZ24 (79%/19%/1%/1% w/w/w/w)	45
Eb8402/HDDA/S938/NZ20 (79%/19%/1%/1% w/w/w/w)	20
Eb8402/HDDA/S938/NZ34 (79%/19%/1%/1% w/w/w/w)	5

4c. Conclusion

L'étude des photoamorceurs sensibles à 405 nm a été réalisée. Certains photoamorceurs comme le NZ10 et le NZ24 sont les plus favorables à la polymérisation. Des taux de conversion très élevés sont observés. Ces molécules présentent une forte réactivité à la fois en laminé (**Figure 2**) et sous air (**Figure 3**). La forte réactivité de ces photoamorceurs sous air reste un

point très important dans notre cas. En effet ces photoamorceurs seront utilisés dans la suite du projet pour des applications en impression 3D. Les photoamorceurs NZ14, NZ17, NZ19 et NZ28 ne seront pas présentés en détails bien qu'amorçant à 405 nm, leur absorption est plus faible.

Ces systèmes développés, seront comparés aux photoamorceurs commerciaux, en particulier l'Irgacure 819 ou encore le TPO [8-9] qui sont des références du domaine.

Références:

- [1] Tumbleston J. R., Shirvanyants D., Ermoshkin N., Januszewicz R., Johnson A. R., Kelly D., Chen K., Pinschmidt R., Rolland J. P., Ermoshkin A., Samulski E.T., DeSimone J.M., *Science*, 347, 1349, 2015.
- [2] **a)** Decker C., *Polymérisation sous rayonnement UV, Techniques de l'ingénieur*, 2000 ; **b)** Fouassier J.P., *Radiation curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods*, Eds. Fouassier J.P., Rabek J.F., Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, 1, 49, 1993.
- [3] Fouassier J.P., Lalevée J., *Photosensitive systems in Photoinitiators for Polymer Synthesis* ; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 74, 2012.
- [4] Chen K., Kuang X., Li V., Kang G., Qi H.J., *Soft Matter*, 14, 1879, 2018.
- [5] Thèse Mokbel H., *Vers de nouveaux systèmes amorceurs pour la photopolymérisation radicalaire et/ou cationique dans des conditions plus respectueuses de l'environnement*, Université Haute-Alsace, 2015.
- [6] **a)** Ghosh P., Ghosh R., *Eur. Polym. J.*, 17, 545, 1981 ; **b)** Fouassier J.P., *Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring* , Hanser, München, 1995.
- [7] **a)** Dietliker K., *A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today*, Sita Technology Ltd, London, 2002 ; **b)** Rabek J.F., *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers, Theory and Applications* ; Wiley-Interscience: Chichester, 1987 ; **c)** Fouassier J.P. Ed., *Photochemistry and UV Curing : New Trends*, Research Signpost, Trivandrum India, 2006.
- [8] Chiappone A., Fantino E., Roppolo I., Lorusso M., Manfredi D., Fino P., Pirri C.F., Calignano F., *ACS Appl.Mater. Interfaces*, 8, 5627, 2016.
- [9] Credi C., Fiorese A., Tironi M., Bernasconi R., Magagnin L., Levi M., Turri S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 26332, 2016.

Chapitre II : Comparaison avec des photoamorceurs commerciaux

- 1) Cinétiques de polymérisation**
- 2) Récapitulatif et comparaison avec les nouvelles structures proposées**
- 3) Conclusion**

Chapitre II : Comparaison avec des photoamorceurs commerciaux

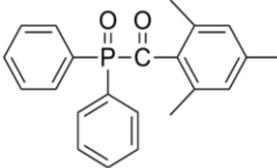
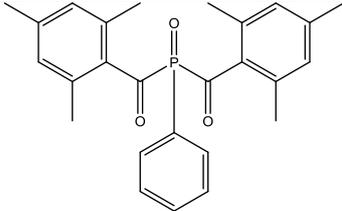
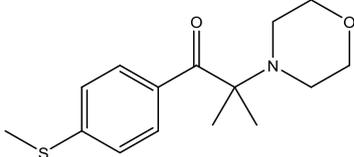
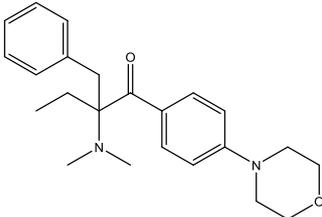
Le chapitre précédent a révélé que certains photoamorceurs (notés NZ) présentaient une excellente efficacité de polymérisation. Dans ce second chapitre, le système réactionnel (Ebecryl 8402/HDDA/S938) sera expérimenté en présence de différents photoamorceurs commerciaux afin de mieux caractériser/évaluer la performance des nouveaux photoamorceurs proposés.

Les photoamorceurs commerciaux étudiés (**Tableau 1**) sont utilisés dans l'impression 3D. Leurs performances sont évaluées dans les mêmes conditions d'irradiation que précédemment (cf. chapitre I : LED@405 nm, I = 110 mW/cm², épaisseur de 24 μm et sur un support de BaF₂).

1) Cinétiques de polymérisation

Toutes les cinétiques de polymérisation sont réalisées sous air car cela correspond à des conditions difficiles de polymérisation.

Tableau 1 : Photoamorceurs commerciaux utilisés.

Photoamorceurs	Structure
Irgacure TPO	
Irgacure 819	
Irgacure 907	
Irgacure 369	

1a. Irgacure TPO

L'Irgacure TPO (2, 4, 6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine oxide) est un photoamorceur de Type I. Il est sensible dans la gamme UV et proche visible [1]. Il est connu pour son utilisation dans les applications industrielles : revêtements bois ou métalliques, le plastique, les cartouches d'encre dans l'imprimerie, les adhésifs, l'impression 3D [2]...

Ce photoamorceur TPO est utilisé dans le système réactionnel Ebecryl 8402/HDDA/S938 utilisé précédemment et la cinétique de polymérisation est reportée dans la **Figure 1**.

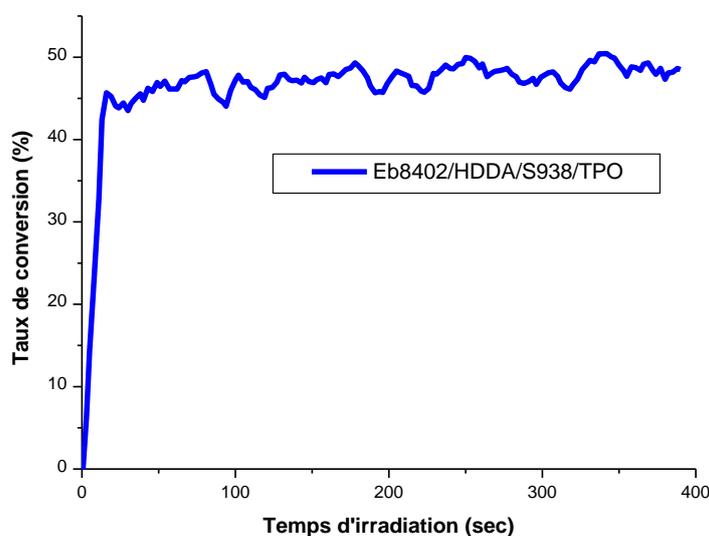


Figure 1 : Profil de photopolymérisation du système Eb8402/HDDA/S938/TPO (79%/19%/1%/1% w/w/w/w) sous air. Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

On observe qu'un taux de conversion de 50% est obtenu au bout de 400 secondes d'irradiation avec la LED à 405 nm. On a une polymérisation rapide.

1b. Irgacure 819

Tout comme le TPO, l'Irgacure 819 (bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine oxide-BAPO) est également un photoamorceur de Type I. Il est également sensible dans l'UV et dans le proche visible [3].

Ce photoamorceur a été également étudié pour la résine Ebecryl 8402/HDDA/S938 (**Figure 2**).

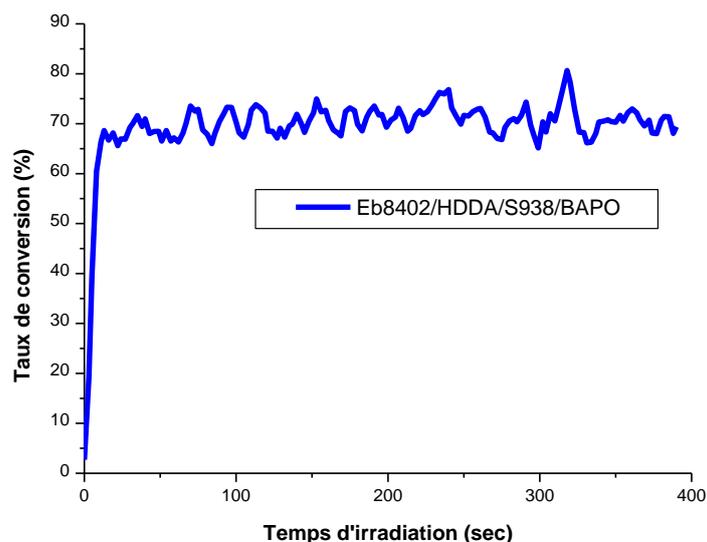


Figure 2 : Profil de photopolymérisation pour le système Eb8402/HDDA/S938/BAPO (79%/19%/1%/1% w/w/w/w) sous air. Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

Au terme de 400 secondes d'irradiation à 405 nm, un taux de conversion de 70% est obtenu. En comparaison avec le système précédent (**Figure 1**), le système contenant le BAPO semble plus efficace en terme de conversion finale dans les conditions expérimentales retenues.

1c. Irgacure 907 & Irgacure 369

L'Irgacure 907 correspond au 2-méthyl-1-[4-(méthylthio)phényl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone [4] et l'Irgacure 369 [5], quant à lui, correspond au 2-benzyl-2-diméthylamino-1-(4-morpholinophényl)-butanone-1. Ils sont tous deux des photoamorceurs de Type I. Ils sont utilisés dans les applications de revêtement mais encore dans les encres et l'impression 3D, tous comme les précédents (TPO & BAPO).

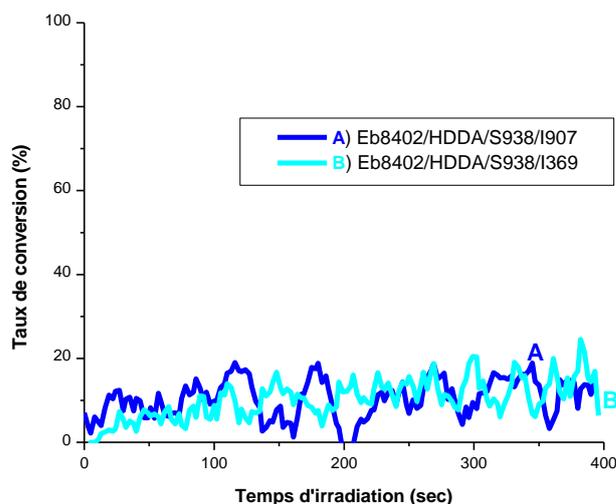


Figure 3 : Profils de photopolymérisation pour le système Eb8402/HDDA/S938 (79%/19%/1% w/w/w) sous air en utilisant différents photoamorceurs : A) I907 (1% w) ; B) I369 (1% w). Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110\text{mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10$ sec.

Dans les mêmes conditions expérimentales et milieu réactionnel, une très faible polymérisation est observée. De très faibles taux de conversion, $< 20\%$ après 400 secondes d'irradiation sont relevés (**Figure 3A** et **Figure 3B**). Ces photoamorceurs, bien que très utilisés, ne sont pas assez efficaces pour nos conditions de polymérisation.

2) Récapitulatif et comparaison avec les nouvelles structures proposées

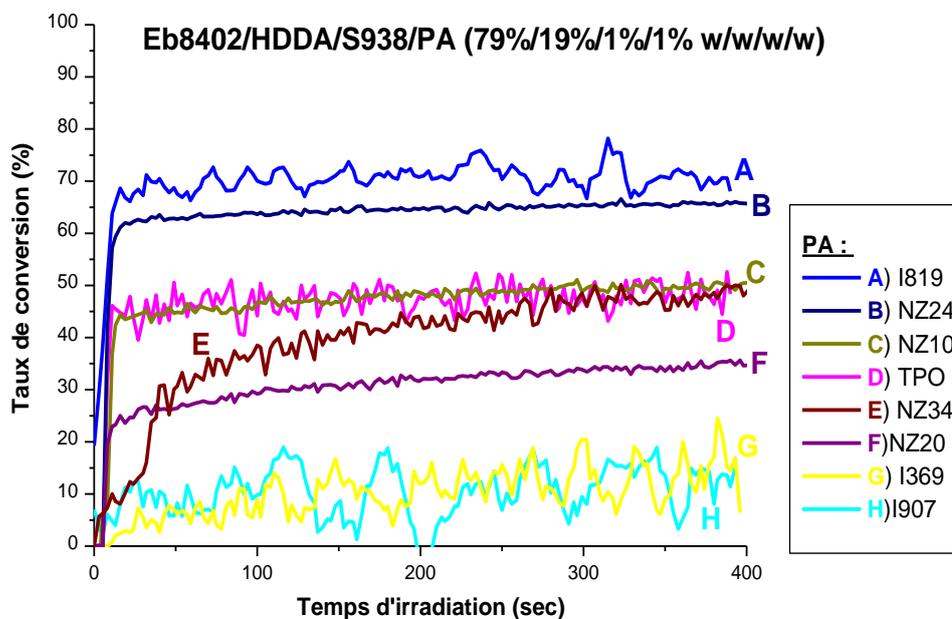


Figure 4 : Profils de photopolymérisation pour le système Eb8402/HDDA/S938 (79%/19%/1%/1% w/w/w/w) sous air en utilisant différents photoamorceurs : A) I819 (1% w) ; B) NZ24 (1% w) ; C) NZ10 (1% w) ; D) TPO (1% w) ; E) NZ34 (1% w) ; F) NZ20 (1% w) ; G) I369 (1% w) ; H) I907 (1% w). Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110\text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10$ sec.

La **Figure 4** représente les profils de polymérisation du système Ebecryl 8402/HDDA/S938 en présence des différents photoamorceurs (nouveaux vs. commerciaux). Il est constaté que les photoamorceurs les plus favorables à la polymérisation sont le BAPO (**Figure 4A**) et le NZ24 (**Figure 4B**). Le BAPO ayant des problèmes de stockage en résine dans le temps, les résultats obtenus avec le NZ24 sont remarquables.

Ces deux photoamorceurs permettent des valeurs élevées de taux de conversion (entre 60 à 70%) en moins de dix secondes d'irradiation.

Le photoamorceur NZ10 (**Figure 4C**) suit un profil cinétique similaire à celui de l'Irgacure TPO (**Figure 4D**). En seulement 10 secondes d'irradiation, ils présentent un taux de conversion d'environ 50%.

3) Conclusion

Les systèmes sur le marché dotés de photoamorceurs commerciaux (TPO, BAPO, Irgacure 369 ou 907) en impression 3D [6] pourront être remplacés par nos photoamorceurs en particulier les meilleurs (NZ24 et NZ10). Des cinétiques équivalentes peuvent au moins être obtenues avec des systèmes stables dans le temps.

Avec des polymérisations efficaces, la longueur d'onde à 405 nm est une alternative de substitution aux longueurs d'onde UV traditionnellement utilisées. Les longueurs d'onde du visible sont plus sûres pour la sécurité des utilisateurs.

Références:

- [1] **a)** Zhang J., Xiao P., Morlet-Savary F., Graff B., Fouassier J.P., Lalevée J., *Polym. Chem.*, 5, 6019-6026, 2014; **b)** Schmitt M., *RSC Adv.*, 5, 67284, 2015.
- [2] Ciba Specialty Chemicals Inc., TPO, 1, 2001
- [3] **a)** Urrios A., Parra-Cabrera C., Bhattacharjee N., Gonzalez-Suarez A.M., Rigat-Brugarolas L.G., Nallapatti U., Samitier J., DeForest C.A., Posas F., Garcia-Cordero J.L., Folch A., *Lab Chip*, 16, 2287, 2016 ; **b)** Radl S.V., Schipfer C., Kaiser S., Moser A., Kaynak B., Kern W., Schlogl S., *Polym. Chem.*, 8, 1562, 2017 ; **c)** Eckardt O., Wenn B., Biehl P., Junkers T., Schacher F.H., *React. Chem. Eng.*, 2, 479, 2017 ; **d)** Gong H., Beauchamp M., Perry S., Woolley A.T., Nordin G.P, *RSC Adv.*, 5, 106621, 2015.
- [4] **a)** Lauer A., Steinkoenig J., Jockle P., Kelterer A.M., Unterreiner A.N., Barner Kowollik C., *Polym Chem.*, 9, 3336, 2018 ; **b)** Pacioni N.L., Pardoe A., McGilvray K.L., Chrétien M.N., Scaiano J.C., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 9, 766, 2010.
- [5] **a)** You S., Li J., Zhu W., Yu C., Mei D., Chen S., *J. Mater. Chem. B*, 6, 2187, 2018, **b)** Khandelwal H., Debije M.G., White T.J., Schenning A.P.H.J., *J.Mater. Chem. A*, 4, 6064, 2016 ; **c)** Ciuciu A.I., Cywinski P.J., *RSC Adv.*, 4, 45504, 2014.
- [6] **a)** Tumbleston J. R., Shirvanyants D., Ermoshkin N., Januszewicz R., Johnson A. R., Kelly D., Chen K., Pinschmidt R., Rolland J. P., Ermoshkin A., Samulski E. T., DeSimone J. M., *Science*, 347, 1349, 2015 ; **b)** Chiappone A., Fantino E., Roppolo I., Lorusso M., Manfredi D., Fino P., Pirri C. F., Calignano F., *ACS Appl.Mater. Interfaces*, 8, 5627, 2016 ; **c)** Credi C., Fiorese A., Tironi M., Bernasconi R., Magagnin L., Levi M., Turri S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 26332, 2016.

Chapitre III : Obtention d'un polymère par voie CATIONIQUE à partir d'un photoamorceur de Type II

- 1) Introduction**
- 2) Cinétiques de polymérisation obtenues avec les nouveaux photoamorceurs**
- 3) Effet du sel d'iodonium**
- 4) Ajout d'additifs**
- 5) Suivi de polymérisation dans le proche IR avec des échantillons épais**
- 6) Conclusion**

Chapitre III : Obtention d'un polymère par voie CATIONIQUE à partir d'un photoamorceur de Type II

1) Introduction

Dans les chapitres précédents la polymérisation radicalaire amorcée par de nouveaux photoamorceurs sensibles à 405 nm a été étudiée.

A travers ce nouveau chapitre, ces mêmes photoamorceurs seront étudiés pour l'amorçage de polymérisation cationique (**Schéma 1**). Contrairement à la polymérisation radicalaire, la polymérisation cationique a l'avantage d'avoir un retrait (shrinkage) beaucoup plus faible, ce qui peut être crucial en impression 3D.

Un tel comportement serait remarquable car il faut traditionnellement deux types d'amorceur différents pour le radicalaire et le cationique.

Dans notre cas, un même système amorceur alors polyvalent pourra être utilisé. Cela permettrait par exemple la synthèse de réseau polymère interpénétrés par amorçage simultanée des deux polymérisations dans le cas d'un mélange de monomères.

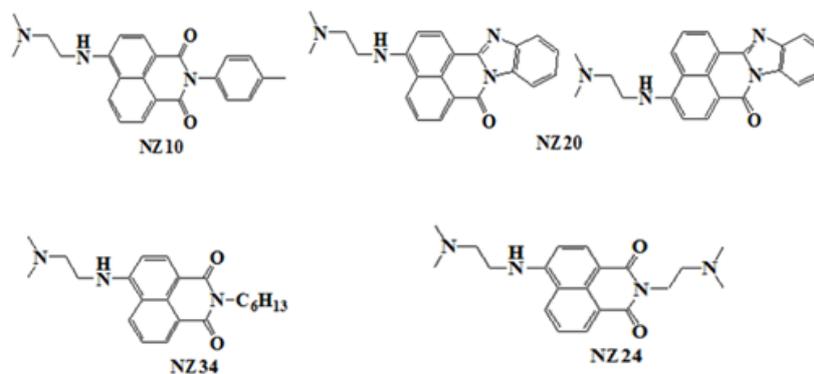


Schéma 1 : Photoamorceurs étudiés.

Le principe de la photopolymérisation cationique est semblable à la photopolymérisation radicalaire. Dans le cas d'une polymérisation cationique, un photoamorceur est soumis à la lumière et génère des espèces réactives : des cations. Les cations sont insensibles à la présence de l'oxygène contrairement aux radicaux [1].

L'objectif de ce chapitre sera de développer un système amorceur cationique sous de faibles intensités lumineuses et dans le visible.

Les monomères utilisés dans de ce chapitre sont des époxydes : l'Uvacure 1500 et le DGEBA (Schéma 2).

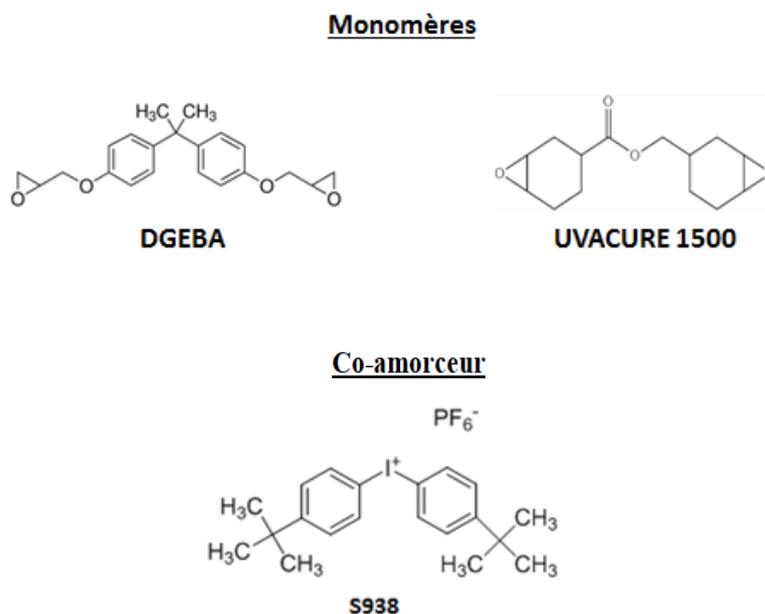


Schéma 2 : Composés étudiés.

L'Uvacure 1500 correspond au (3,4-époxy cyclohexane) méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (EPOX). L'EPOX est un monomère cationique de faible viscosité qui présente une réactivité élevée.

D'autre part le DGEBA correspond, quant à lui, au diglycidyl éther de bisphénol A [2].

Ces monomères cationiques sont associés au co-amorceur utilisé dans les précédents chapitres : un sel d'iodonium (Speedcure 938, Schéma 2).

La combinaison des monomères cationiques avec nos photoamorceurs de Type II réagissant avec le Speedcure 938 peut engendrer une polymérisation cationique grâce à la formation de radicaux cations suivant la **réaction 1 (r1)** [3] :



Dans ce chapitre, grâce à cette réaction d'oxydation, nous avons tenté de réaliser une polymérisation cationique sous lumière visible par l'intermédiaire d'un système amorceur radicalaire.

2) Cinétiques de polymérisation obtenues avec les nouveaux photoamorceurs

Tout comme dans les chapitres précédents, les cinétiques sont réalisées **sous air** dans les conditions suivantes :

- LED@405 nm , I = 110 mW/cm²
- épaisseur de 24 µm
- substrat BaF₂

2a. Avec le DGEBA

Dans un premier temps, le monomère cationique utilisé est le DGEBA. Dans l'étude, la photopolymérisation de ce monomère est étudiée à l'aide de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en suivant le pic caractéristique du DGEBA qui se situe autour de 890-940 cm⁻¹. Les cinétiques de polymérisation avec les photoamorceurs présentés dans le **Schéma 1** sont étudiées avec le système réactionnel suivant : DGEBA/S938 (**Figure 1**).

Parmi les photoamorceurs testés, seul le système DGEBA/S938/NZ10 présente un taux de conversion acceptable mais insuffisant. En effet les photoamorceurs NZ24, NZ34 et NZ20 ne semblent pas à être favorables à la polymérisation cationique de ce monomère. Ces faibles taux de conversion peuvent s'expliquer par la viscosité élevée du DGEBA pouvant provoquer des problèmes de dissolution du photoamorceur dans le milieu réactionnel. Si le photoamorceur n'est pas entièrement dissous dans le monomère, il ne pourra pas former assez d'espèces réactives et permettre d'amorcer la polymérisation cationique. Le cycle époxy est aussi peu réactif dans le DGEBA. Pour y remédier nous avons travaillé avec un autre monomère plus réactif : l'EPOX.

En effet, les époxydes cycloaliphatiques sont très réactifs grâce à la tension de cycle qui favorise la réaction d'ouverture.

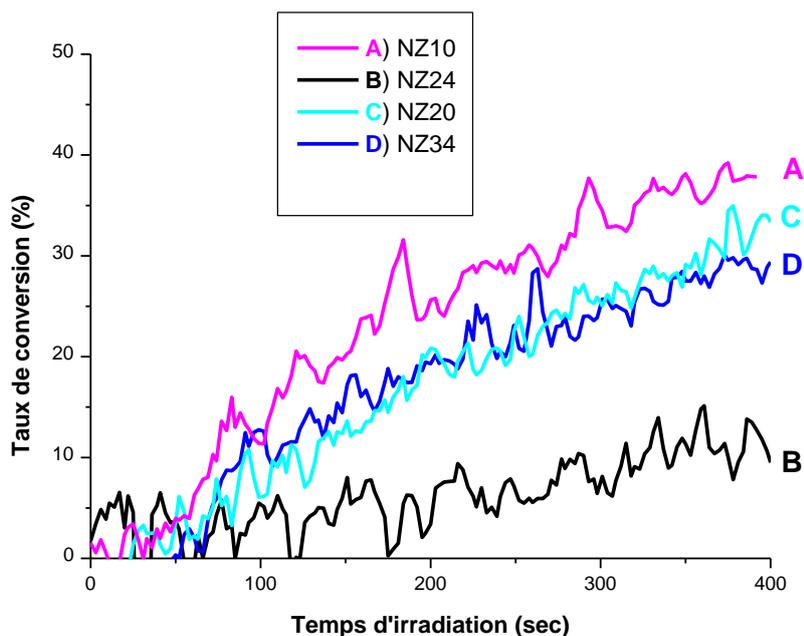


Figure 1 : Profils de photopolymérisation des fonctions époxy du système DGEBA/S938 (98%/1% w/w) sous air en utilisant différents photoamorceurs : A) NZ10 (1% w) ; B) NZ24 (1% w) ; C) NZ20 (1% w) ; D) NZ34 (1% w). Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

2b. Avec l'UVACURE 1500

Le second monomère utilisé est l'UVACURE 1500 d'une viscosité moins élevée (200-350 cP à 25°C). Le pic caractéristique de la fonction époxy de l'UVACURE1500 se situe entre 770 et 830 cm^{-1} . Les cinétiques de polymérisation avec les photoamorceurs présentés sur le **Schéma 1** sont étudiées avec le système réactionnel : UVACURE 1500/S938.

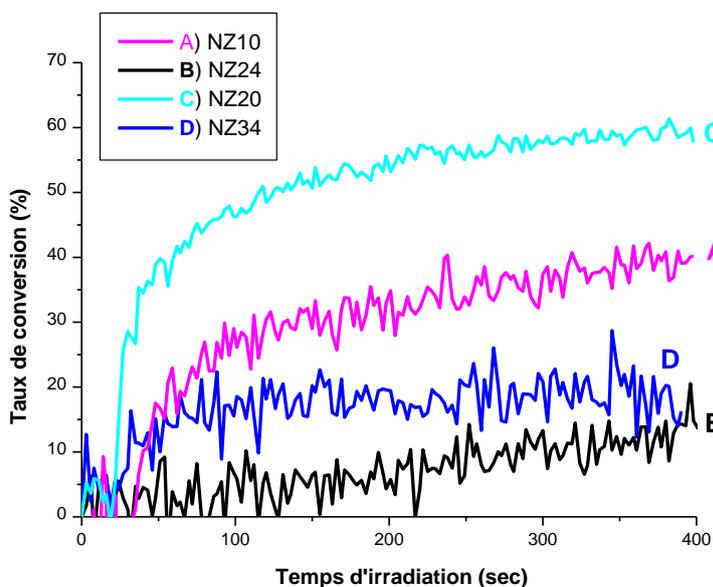


Figure 2 : Profils de photopolymérisation des fonctions époxy du système UVACURE1500/S938 (98%/1% w/w) sous air en utilisant différents photoamorceurs : A) NZ10 (1% w) ; B) NZ24 (1% w) ; C) NZ20 (1% w) ; D) NZ34 (1% w). Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

D'après la **Figure 2**, nous constatons que les systèmes UVACURE1500/S938/NZ20 et UVACURE1500/S938/NZ10 présentent des taux de conversion corrects pour la polymérisation cationique.

Cependant ces deux systèmes possèdent des vitesses de polymérisation plus faibles qu'en radicalaire. Pour exemple, un taux de conversion de 50% est obtenu au bout des 100 secondes d'irradiation pour le système UVACURE1500/S938/NZ20.

Comme dans le cas avec le DGEBA, les photoamorceurs NZ24 et le NZ34 ne sont pas favorables à la formation de cations. Ils n'ont pas la capacité d'amorcer la polymérisation cationique.

Dans l'objectif d'améliorer ces taux de conversion (**Figure 1** et **Figure 2**), les quantités stœchiométriques des réactifs ont été modifiées et plus particulièrement celle du sel d'iodonium (Speedcure 938).

2c. Effet de la concentration en sel d'iodonium

Pour améliorer les taux de conversion finale, les systèmes précédents ont été étudiés avec différentes concentrations de Speedcure 938.

Le photoamorceur NZ20 a été retenu pour cette étude. D'après la **Figure 3A**, le taux de conversion accroît très légèrement en augmentant la quantité de Speedcure 938. Cependant la conversion reste faible. Ce monomère ne pourra être utilisé à 405 nm avec ce système amorceur.

Cependant avec l'UVACURE1500 (**Figure 3B**), une augmentation significative du taux de conversion avec la quantité de Speedcure 938 dans le système est clairement observée.

Dans un même temps d'irradiation de 300 secondes, les systèmes contenant 2 et 3% (w/w) de Speedcure 938 présentent des taux de conversion de 60% et 80% respectivement (**Figure 3B**). La réactivité du système est donc bien contrôlée par la quantité en sel d'iodonium présente avec un impact direct sur la formation des radicaux cations par son effet oxydant.

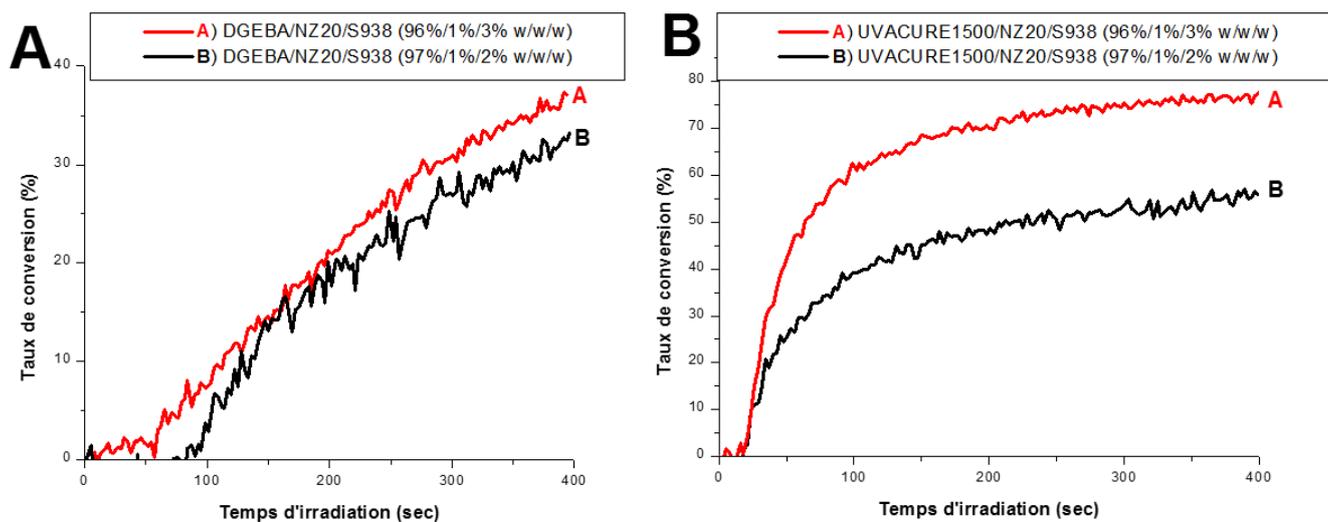


Figure 3 : Profils de photopolymérisation des fonctions époxy : A) DGEBA/NZ20/S938 (97%/1%/2% w/w/w) ; DGEBA/NZ20/S938 (96%/1%/3% w/w/w) ; B) UVACURE1500/NZ20/S938 (97%/1%/2% w/w/w) ; UVACURE1500/NZ20/S938 (96%/1%/3% w/w/w). Sous air. Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

2d. Ajout d'additifs

Toujours dans le but d'améliorer les cinétiques précédentes (**Figure 2**), il a été ajouté séparément différents additifs aux systèmes réactionnels. Les additifs utilisés sont le NVK qui est le N-vinylcarbazole et le CARET qui correspond au 9H-carbazole-9-éthanol (**Schéma 2**).

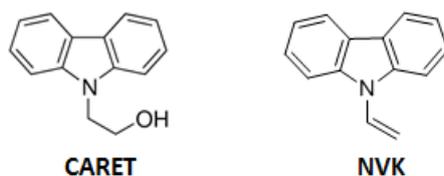


Schéma 3 : Structures des additifs utilisés.

Comme précédemment, le photoamorceur NZ20 a été sélectionné pour l'étude de cinétique de photopolymérisation en présence de différents additifs.

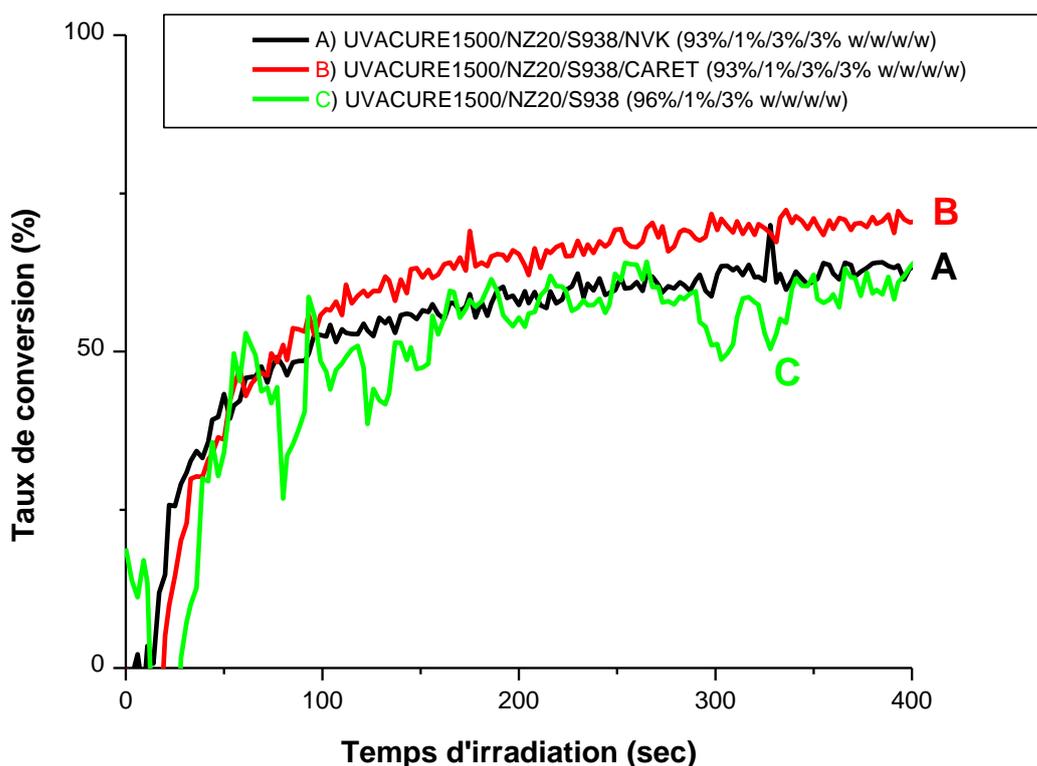


Figure 4 : Profils de photopolymérisation des fonctions époxy de l'UVACURE1500 sous air en présence de différents systèmes amorceurs : A) NZ20/S938 (1%/3% w/w), B) NZ20/S938/CARET (1%/3%/3% w/w/w), C) NZ20/S938/NVK (1%/3%/3% w/w/w). Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

D'après la **Figure 4**, le système contenant le CARET (**Figure 4B**) atteint une valeur de 75% de taux de conversion sous une irradiation à 405 nm après 400 secondes tandis que pour le système avec le second additif (NVK), un taux de conversion de 60% est obtenu.

Sur la **Figure 2C**, il a été remarqué que le système sans additif atteint un taux de conversion d'environ 50%, ce qui reste une valeur acceptable.

On peut donc conclure, que ce soit pour le NVK ou le CARET, que l'additif permet d'améliorer légèrement la réactivité du système et donc la formation de cations amorceurs. Avec ces additifs, un mécanisme de FRPCP peut être attendu [3-4] :



La conversion des radicaux aryles formés dans la **réaction 1** en cations amorceurs au travers les **réactions 2 (r2)** et **3 (r3)** permet d'optimiser la réactivité des systèmes NZ20/Iodonium/additif.

Toutes les études précédentes dans ce manuscrit ont été réalisées en couche mince de 25 μm . Dans la partie suivante, l'étude des cinétiques de polymérisation sera poursuivie en couche épaisse. En effet, l'épaisseur peut changer les propriétés d'absorption (effet de filtre interne) mais aussi améliorer la cinétique grâce à une exothermie plus élevée (effet de température).

3) Suivi de polymérisation dans le proche IR avec des échantillons épais

En couche épaisse, le pic des époxys a été suivi sur l'intervalle 3700 à 3790 cm^{-1} . Les cinétiques ont été réalisées avec des moules de 1,4 mm d'épaisseur. Les conditions expérimentales restent identiques sous air et avec une irradiation à 405 nm.

D'après la **Figure 5**, le système UVACURE1500/NZ20/S938 (98%/1%/1% w/w/w) présente un taux de conversion identique de 55% en couche mince et en couche épaisse. Pour ce système, l'épaisseur n'influence pas la cinétique. Le système UVACURE1500/NZ20/S938 (96%/1%/3% w/w/w), quant à lui, atteint une valeur de 75% de taux de conversion en couche fine et 85% de conversion en couche épaisse.

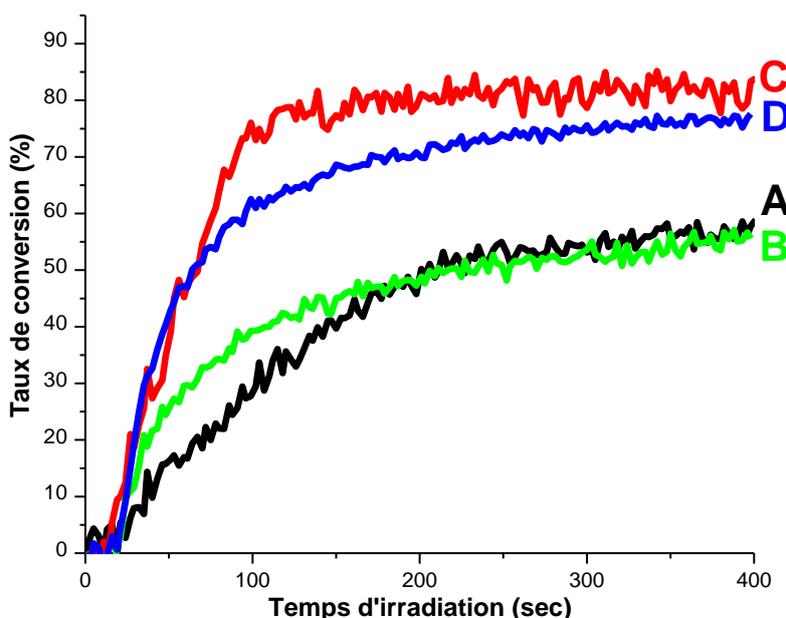


Figure 5 : Profils de photopolymérisation, des fonctions époxys, sous air, des systèmes : A) UVACURE1500/NZ20/S938 (98%/1%/1% w/w/w) en échantillon épais ; B) UVACURE1500/NZ20/S938 (98%/1%/1% w/w/w) en échantillon fin ; C) UVACURE1500/NZ20/S938 (96%/1%/3% w/w/w) en échantillon épais ; D) UVACURE1500/NZ20/S938 (96%/1%/3% w/w/w) en échantillon fin. Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10$ sec.

Tableau 1 : Taux de conversion finales des fonctions époxy des systèmes UVACURE1500/NZ20/S938 (98%/1%/1% w/w/w) et UVACURE1500/NZ20/S938 (96%/1%/3% w/w/w) à différentes épaisseurs à 400 secondes d'irradiation avec une LED@405 nm.

Système réactionnel	Taux de conversion Échantillon fin	Taux de conversion Échantillon épais
UVACURE1500/NZ20/S938 (98%/1%/1% w/w/w)	55%	55%
UVACURE1500/NZ20/S938 (96%/1%/3% w/w/w)	75%	85%

Cette partie concernant les cinétiques de polymérisation en couche épaisse montre un impact assez limité de l'épaisseur. La polymérisation en couche épaisse pourra par la suite être utilisée dans les applications industrielles d'impression 3D ou sur les composites.

4) Conclusion

A travers ce chapitre, d'excellents profils de polymérisation avec l'UVACURE1500 et le DGEBA ont pu être obtenus. En comparaison des différentes cinétiques de polymérisation, l'UVACURE1500 semble être plus attractif pour la polymérisation cationique que le DGEBA. Cette différence de réactivité s'explique par la meilleure réactivité des époxy cycloaliphatiques (EPOX) par rapport aux époxy non activés.

Ce système (**Figure 2**) basé sur de l'UVACURE1500 a été amélioré par différents facteurs : la concentration du sel d'iodonium S938 ou encore l'ajout de différents additifs.

Nous avons pu montrer que les deux nouveaux amorceurs NZ10 et NZ20 sont favorables à la polymérisation radicalaire (chapitre I) mais aussi à la polymérisation cationique (chapitre III).

Le prochain chapitre sera consacré à la combinaison de ces deux modes de polymérisation pour la synthèse de RIP avec un système amorceur unique car il est capable d'amorcer les deux types de polymérisation.

Références :

- [1] **a)** Fouassier J.P., Allonas X., Basics and Applications of Photopolymerization Reactions; Eds.; Research Signpost : Trivandrum, India, 2010; **b)** Dietliker K., Crivello J.V., Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization, 2nd Eds.; Vol. 3 in the series Chemistry & Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks & Paints (G. Bradley, Ed.), John Wiley and Sons/SITA Technology, London, chapter II, 1998.
- [2] Barrere C., Dal Maso F., Epoxy resins crosslinked with polyamines : structures and properties, oil & gas science and technology, 52, 317, 1997.
- [3] **a)** Fouassier J.P., Ed., Research Signpost, "Photochemistry and UV Curing", Trivandrum India, 2006; **b)** Crivello J.V., "Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization", 2nd Ed.; Bradley G., New York, 1998; **c)** Crivello J.V., Lam J.H.W., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 1059, 1979; **d)** Crivello J.V., Lee J.L., Macromolecules, 14, 1141, 1981; **e)** Chatgililoglu C., Guerrini A., Lucarini M., Pedulli G.F., Carrozza P., Da Roit G., Borzatta V., Lucchini V., Organometallics, 17, 2169, 1998; **f)** Zaborovskiy A.B., Lutsyk D.S., Prystansky R.E., Kopylets V.I., Timokhin V.I., Chatgililoglu C., J. Organomet. Chem., 689, 2912, 2004 ; **g)** Lalevée J., El Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., Macromolecules, 42, 4464, 2009; **h)** Pappas S.P., Pappas B.C., Gatechair L.R., Jilek J.H., Schnabel W., Polymer Photochemistry, 5, 1, 1984.
- [4] **a)** Al Mousawi A., Lara D.M., Noirbent G., Dumur F., Toufaily J., Hamieh T., Bui T.T., Goubard F., Graff B., Gignes D., Fouassier J.P., Lalevée J., Macromolecules, DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01114, 2017; **b)** Al Mousawi A., Garra P., Bui T.T., Goubard F., Toufaily J., Hamieh T., Bui T.T., Graff B., Gignes D., Fouassier J.P., Lalevée J., Molecules, 22, 2143; DOI : 1033390/molecules22122143, 2017.

Chapitre IV : La photopolymérisation hybride radicalaire/cationique pour la synthèse de RIP

- 1) Introduction**
- 2) Cinétiques de polymérisation des réseaux interpénétrés dans le visible**
- 3) Suivi de polymérisation dans le proche IR avec des échantillons épais**
- 4) Conclusion**

Chapitre IV : La photopolymérisation hybride radicalaire/cationique pour la synthèse de RIP

1) Introduction

A travers ce chapitre nous allons nous intéresser à la formation de réseaux interpénétrés : radicalaire et cationique. En effet, ce mode de polymérisation est très intéressant car il permet de combiner les propriétés physiques (résistance aux chocs, flexibilité, stabilité thermique...) de la polymérisation radicalaire et celles de la polymérisation cationique (faible retrait, bonne adhésion...). Les systèmes hybrides combinent les avantages des deux modes de polymérisation grâce à un amorçage simultané ou séquentiel des deux réseaux.

Les propriétés finales du polymère obtenues vont dépendre des propriétés à la fois du monomère radicalaire et du monomère cationique. Les composés étudiés sont représentés dans le **Schéma 1**. Le photoamorceur utilisé, dans cette partie, est le NZ20 car il présentait dans les travaux précédents les meilleures propriétés d'amorçage en radicalaire et en cationique lorsqu'il est combiné avec un sel d'iodonium comme co-amorceur.

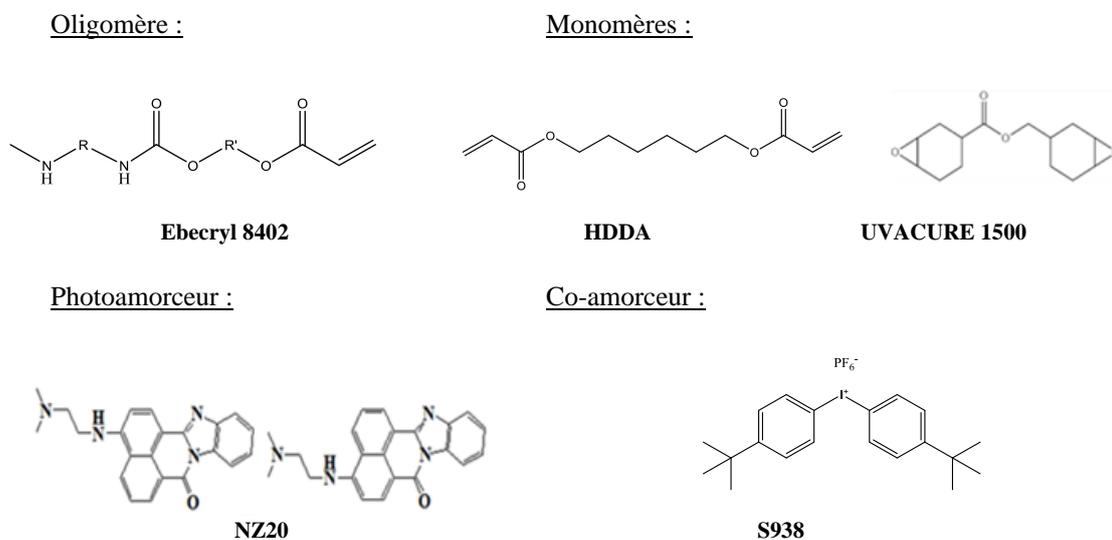


Schéma 1 : Structures des composés utilisés.

2) Cinétiques de polymérisation des réseaux interpénétrés dans le visible

Les profils cinétiques des fonctions acrylates et époxydes dans le système HDDA/Eb8402/UVACURE1500/S938/NZ20 (24,5%/24,5%/49%/1%/1% w/w/w/w/w) sont représentés sur la **Figure 1**. L'expérience est réalisée pour une irradiation de 405 nm, à une épaisseur de 25 μm (en couche mince) et sous air.

Pour la polymérisation radicalaire de ce système, le pic spécifique des acrylates est situé à 1630 cm^{-1} . Pour la polymérisation cationique, le pic caractéristique des fonctions époxydes se situe dans l'intervalle $[770 ; 830]\text{ cm}^{-1}$.

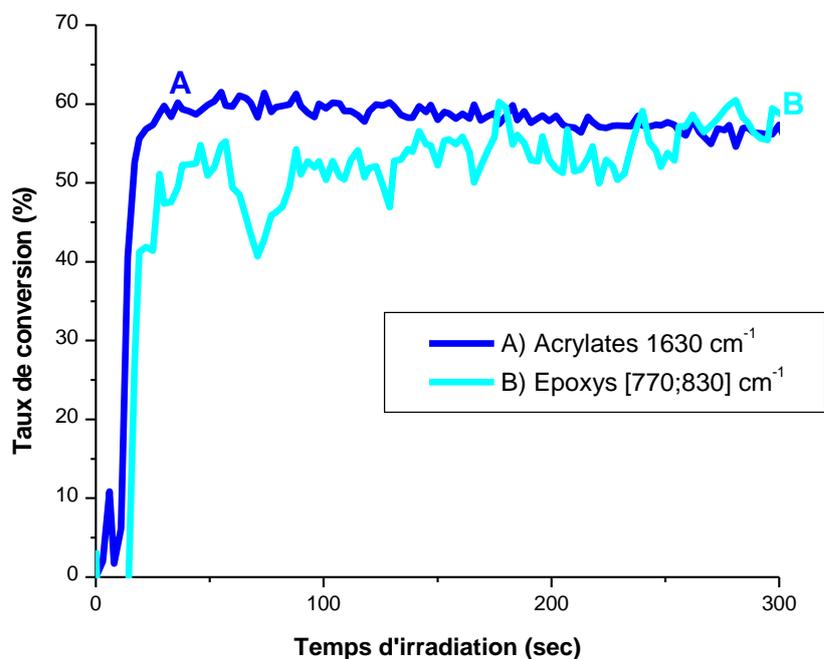


Figure 1 : Profils de photopolymérisation des fonctions acryliques et époxydes du système HDDA/Eb8402/UVACURE1500/S938/NZ20 (24,5%/24,5%/49%/1%/1% w/w/w/w/w) sous air à $25\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110\text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10\text{ sec}$.

Un mélange, égal en pourcentage, massique est étudié dans ce système (**Figure 1**). Il y a autant de monomère radicalaire que de monomère cationique. Il avait été remarqué dans d'autres travaux du laboratoire qu'un tel mélange permettait un retrait plus faible lors de la polymérisation (e.g. caractéristique utile en impression 3D).

D'après la **Figure 1**, un taux de conversion de 60% est obtenu pour la partie radicalaire. Un taux de conversion d'environ 50% est atteint pour la partie cationique. Le polymère final obtenu est réalisé à partir d'une polymérisation mixte : radicalaire/cationique en accord avec la capacité d'amorçage du couple NZ20/S938 pour ces deux polymérisations.

3) Suivi de polymérisation dans le proche IR avec des échantillons épais

Le système étudié HDDA/Eb8402/UVACURE1500/S938/NZ20 (24,5%/24,5%/49%/1%/1% w/w/w/w/w) est étudié par suivi de polymérisation dans le proche infrarouge. Les conditions

restent identiques mis à part l'épaisseur du film à réticuler. Dans cette analyse, la polymérisation radicalaire/cationique est réalisée dans un moule de 1,4 mm d'épaisseur.

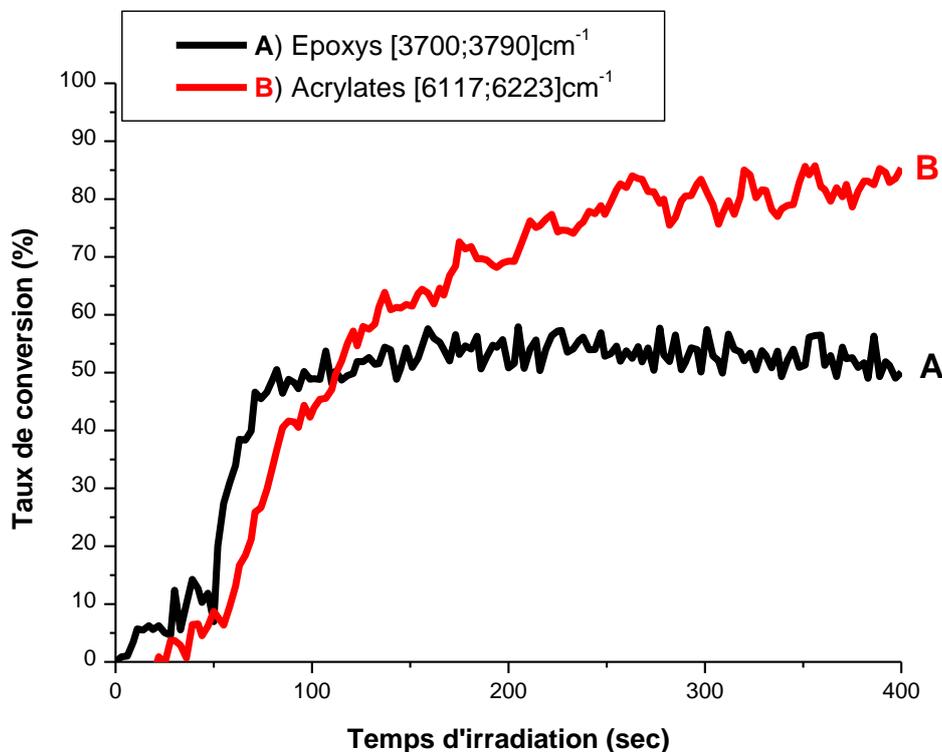


Figure 2 : Profils de photopolymérisation des fonctions acryliques et époxydes du système HDDA/Eb8402/UVACURE1500/S938/NZ20 (25%/25%/50%/1%/1% w/w/w/w/w) sous air à 1,4 mm d'épaisseur. Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

En couche épaisse, les acrylates ont un pic caractéristique situé dans un intervalle de $[6117 ; 6223] \text{ cm}^{-1}$. Les époxydes caractéristiques de la polymérisation cationique sont observés dans l'intervalle $[3700 ; 3790] \text{ cm}^{-1}$.

D'après la **Figure 2**, ce système mixte présente des taux de conversion assez importants même si la polymérisation est plus lente qu'un film mince (**Figure 1**). Concernant les acrylates un excellent taux de conversion est observé avec une valeur allant jusqu'à 90% après 400 secondes d'irradiation. Les fonctions époxydes, également, présentent un excellent taux de conversion de 60%.

Ce système constitué de fonctions acrylate/époxy (**Figure 2**) permet la formation d'un RIP en couche épaisse (**Figure 3**).



Figure 3 : Polymère obtenu pour le système HDDA/Eb8402/UVACURE1500/S938/NZ20 (24,5%/24,5%/49%/1%/1% w/w/w/w/w) après 400 sec d'irradiation à 405 nm.

Visuellement, il n'y a pas de séparation de phase entre les deux réseaux ce qui est en plein accord avec le caractère simultané des deux polymérisations (les cinétiques de polymérisation ont lieu sur des échelles de temps similaires).

4) Conclusion

Ce chapitre valide la possibilité de former des RIP à partir de monomères différents (radicalaire et cationique) avec les nouveaux amorceurs proposés. Ce système permet de combiner les deux modes de polymérisation.

Un RIP peut être obtenu à la fois en couche mince (**Figure 1**) mais aussi en couche épaisse (**Figure 2**).

Ce système est favorable à la polymérisation quel que soit l'épaisseur de la couche allant de 25 μm à 1,4 mm. Cette caractéristique sera très importante pour différentes applications impliquant des épaisseurs différentes (encres, peinture, composites...). Ces couches fines pourront être utilisées en impression 3D de par leur retrait plus faible.

Chapitre V : Applications potentielles de ces nouveaux amorceurs @405 nm

- 1) Introduction**
- 2) Impression bidimensionnelle**
- 3) Profilométrie**
- 4) Conclusion**

Chapitre V : Applications potentielles de ces nouveaux amorces @405 nm

1) Introduction

A travers les chapitres précédents, il a été démontré que les photoamorces NZs (en particulier le NZ 20) sont sensibles à 405 nm. Il est également possible de former des réseaux polymères par voie :

- radicalaire (**chapitre I**)
- cationique (**chapitre III**)
- hybride radicalaire & cationique (**chapitre IV**)

L'objectif principal étant de développer une résine photosensible à une longueur d'onde de 405 nm pour l'impression 3D. Cette partie sera focalisée sur les applications qui pourront être concrétisées avec les systèmes proposés.

Tout d'abord, les essais ont été réalisés en deux dimensions (2D) et sont présentés par différentes sous-parties associées au type d'impression. Pour ces essais, deux méthodes d'impressions 2D sont utilisées : la résolution spatiale avec projecteur LED simulant l'impression 3D de type DLP ainsi que par l'imprimante laser.

2) Impression bidimensionnelle

2a. Projecteur LED (Light-Emitting Diode)

Le montage avec projecteur LED (diode électroluminescente) est illustré sur la **Figure 1**. Ce montage est un dispositif opto-électronique capable d'émettre de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant électrique. Il est constitué d'une source lumineuse qui est une LED à 405 nm, d'intensité 230 mW/cm² et d'une mire optique permettant de projeter une forme voulue. La mire est aussi utilisée pour mesurer l'exactitude d'un système d'imagerie de manière à garantir un fonctionnement efficace (**Figure 2**). Cette mire est constituée d'un ensemble de lignes, de formes et de points focalisés par le système d'imagerie afin de déterminer le niveau de précision du système.

Différents paramètres ont été variés pour optimiser le système : la distance de la LED avec la résine, le temps d'irradiation, le support sur lequel la résine est appliquée. Ils ont chacun un impact sur l'efficacité du système.

Cette résine photosensible est au préalable à l'état liquide et durcit lorsqu'elle est insolée par la LED. Cette technique correspond à la couche initiale dans le principe de la stéréolithographie.

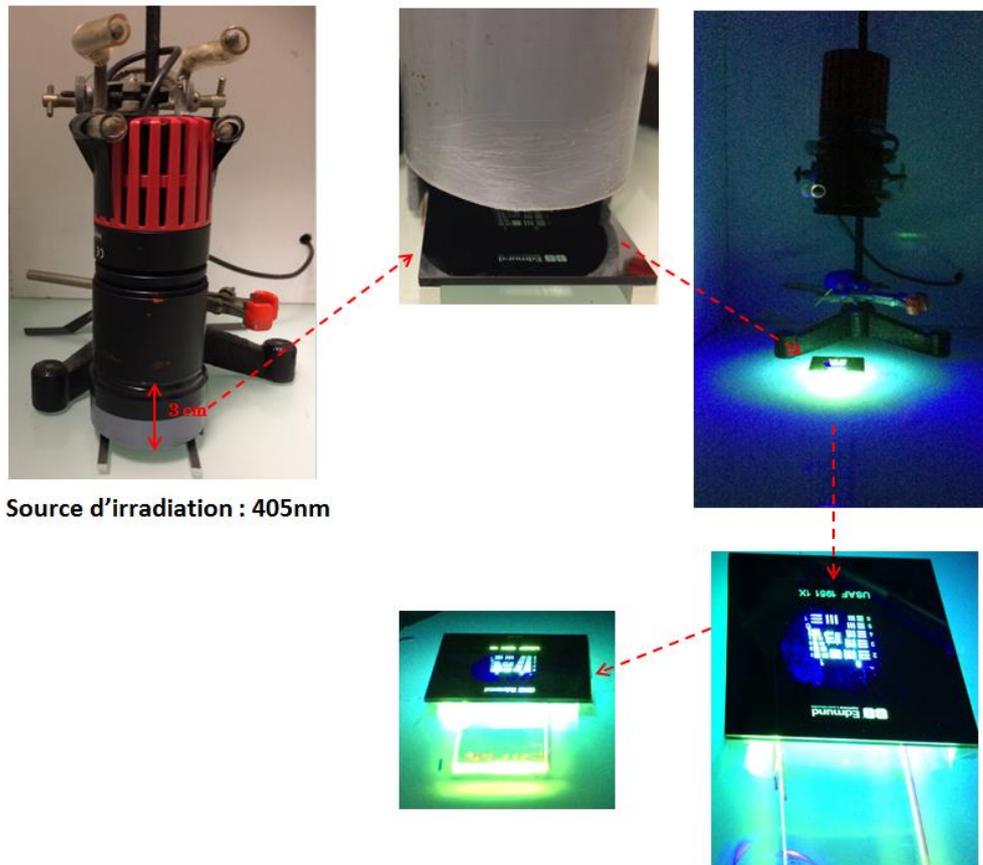


Figure 1 : Montage de principe de photopolymérisation sous projecteur LED@405 nm.



Figure 2 : Mire de résolution spatiale en silice fondue USAF 1951, Edmund.

2a.1. Distance source lumineuse/mire

La mire est placée à une distance précise de la source lumineuse. Le faisceau lumineux passe à travers les zones non opaques de la mire. Il y a donc une projection de l'image sur la résine. Pour les premières expériences, la LED a été placée à une dizaine de centimètre de la mire (**Figure 3**).

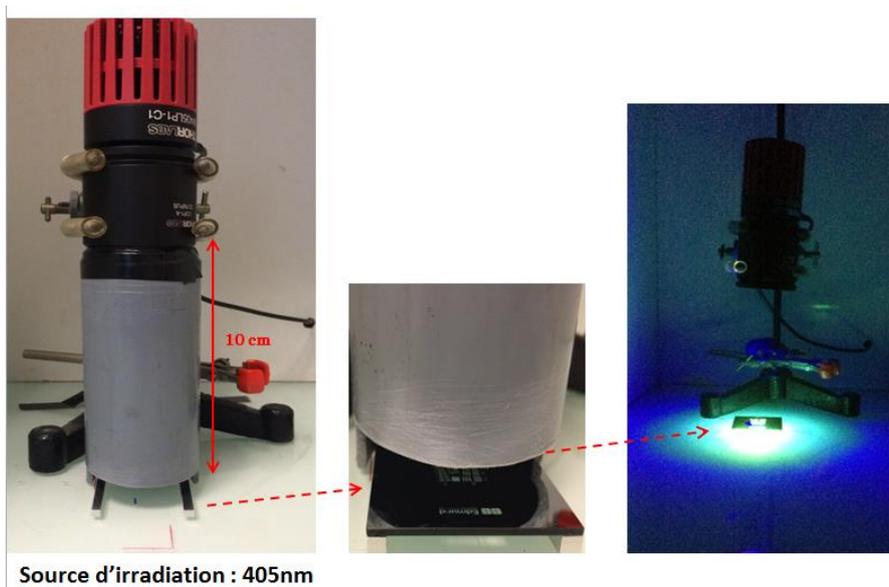


Figure 3 : Montage de principe du projecteur LED@405 nm avec une distance LED/mire de 10 cm.

Les premiers essais obtenus sont représentés sur la **Figure 4**. Les images ne sont pas totalement nettes et manquent de précision au niveau de la résolution. Ceci peut donc s'expliquer par la distance trop importante entre la LED et la mire. Il faut donc optimiser la position de la source lumineuse.

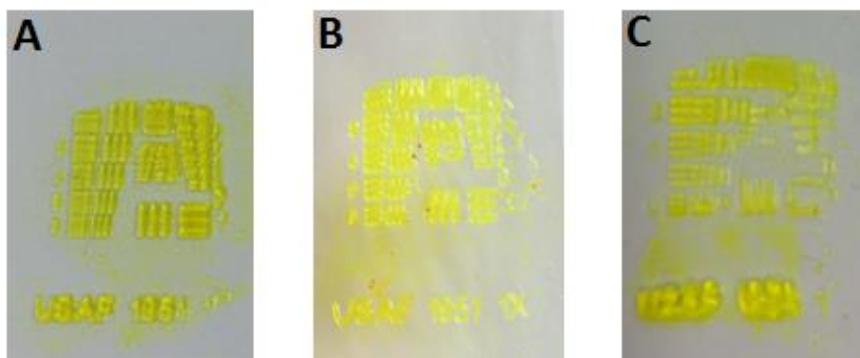


Figure 4 : Polymères obtenus pour l'insolation du système Eb8402/HDDA/S938 (79%/19%/1% w/w/w) avec différents amorceurs : A) NZ10 (1% w/w) ; B) NZ20 (1% w/w) ; C) NZ14 (1% w/w). Temps d'irradiation = 300sec. Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 230 \text{ mW/cm}^2$). Support : verre.

Pour des raisons de netteté de la future image, les nouveaux essais sont réalisés pour une distance optimisée entre la source lumineuse LED et le support contenant la résine.

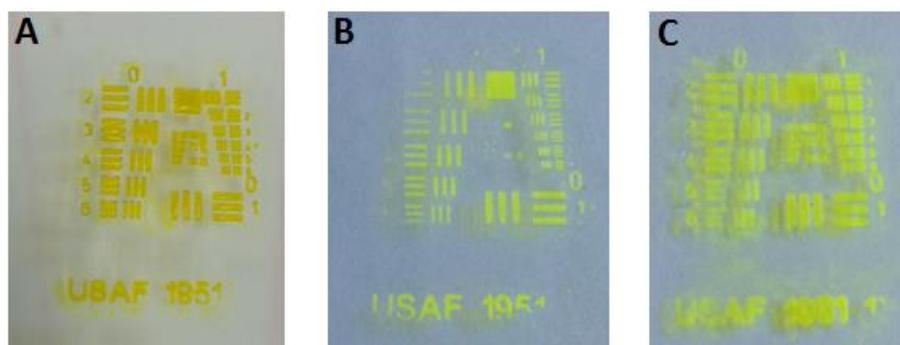


Figure 5 : Polymères obtenus pour l'insolation du système Eb8402/HDDA/S938 (79%/80%/1% w/w/w) avec différents amorceurs : A) NZ10 (1% w) ; B) NZ20 (1% w) ; C) NZ14 (1% w). Temps d'irradiation = 300 sec. Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 230 \text{ mW/cm}^2$). Support : verre.

Les images obtenues (**Figure 5**) sont considérablement plus nettes que celles obtenus précédemment (**Figure 4**). La résolution de l'image est donc d'autant plus importante que la distance entre la mire et la source lumineuse est optimale.

2a.2. Support

La résine photosensible est appliquée sur une lame de microscope en verre. Les résultats des premiers essais (**Figures 4 et 5**) démontrent que cette résine polymérisable adhère très bien sur un support en verre. Le système a été étudié sur un autre support : l'aluminium.

La résine photopolymérisable adhère de manière remarquable sur le support en aluminium utilisé. Les images obtenues sont très précises et très claires. Une excellente résolution est observée sur la **Figure 6**.

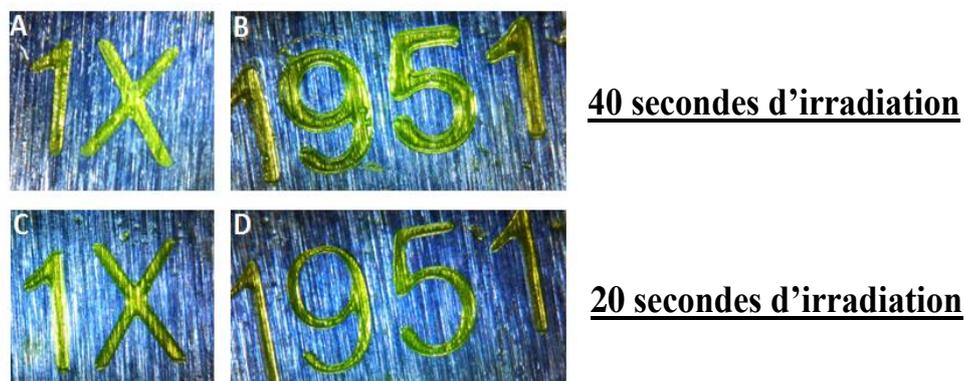


Figure 6 : Polymères obtenus pour l'insolation du système Eb8402/HDDA/S938 (79%/19%/1% w/w/w) avec différents amorceurs : A) & B) NZ34 (1% w) ; C) & D) NZ14 (1% w). Irradiation avec LED@405 nm ($I = 230 \text{ mW/cm}^2$). Support : aluminium.

2a.3. Récapitulatif

Cette technique de projection LED a été testée pour les trois types de résine étudiés dans les chapitres précédents : radicalaire, cationique et réseaux interpénétrés. Pour ces trois modes de polymérisation, les expériences ont été réalisées plus en détails sur le photoamorceur NZ20 qui présentait le meilleur comportement en terme de cinétiques de polymérisation.

De très belles images sont obtenues pour ces trois types de résine. Une meilleure résolution est observée pour la polymérisation cationique pure (**Figure 7B**). Cette polymérisation permet des images globalement plus nettes et précises même si des résultats intéressants sont obtenus en radicalaire et en RIP.

En effet, sur la **Figure 7C**, les images sont nettes précises par RIP.

Par la suite de ce travail, une autre technique d'impression bidimensionnelle a été utilisée : l'impression laser.

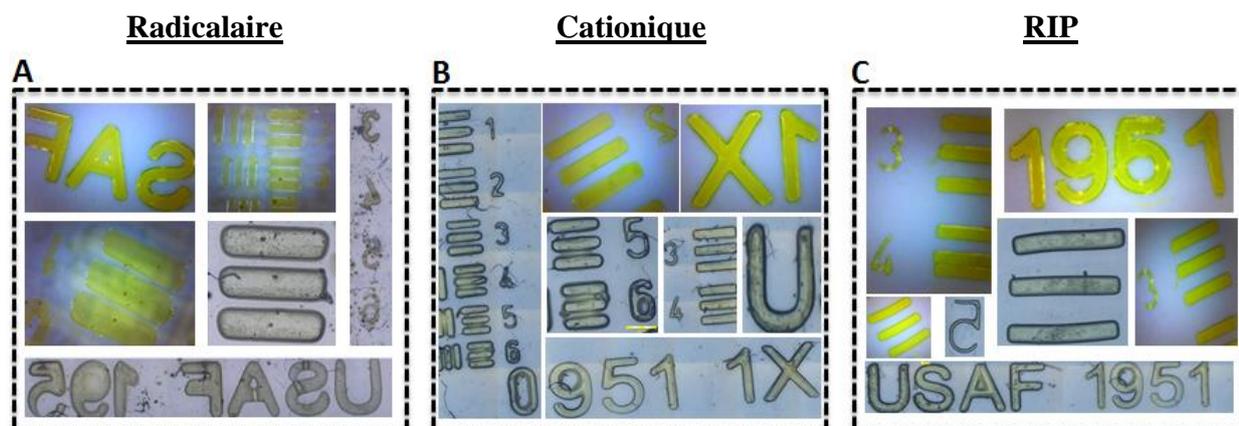


Figure 7 : Polymères obtenus pour l'insolation avec différents systèmes : A) Eb8402/HDDA/S938/NZ20 (79%/19%/1%/1% w/w/w/w) ; B) UVACURE1500/S938/NZ20 (98%/1%/1% w/w/w) ; C) Eb8402/HDDA/UVACURE1500/S938/NZ20 (24,5%/24,5%/49%/1%/1% w/w/w/w). Temps d'irradiation = 300 sec. Irradiation avec une LED@405 nm (I = 230 mW/cm²). Support : aluminium.

2b. Impression laser

2b.1. Principe

Le principe de l'imprimante laser est identique à la technique de stéréolithographie. Par définition, le laser balaye la surface en irradiant la forme de l'objet voulu sur un support contenant le mélange réactionnel (**Figure 8**). Bien évidemment seules les parties qui sont irradiées polymérisent, les zones non irradiées resteront liquides et seront nettoyées à l'aide d'un solvant compatible avec le polymère formé.

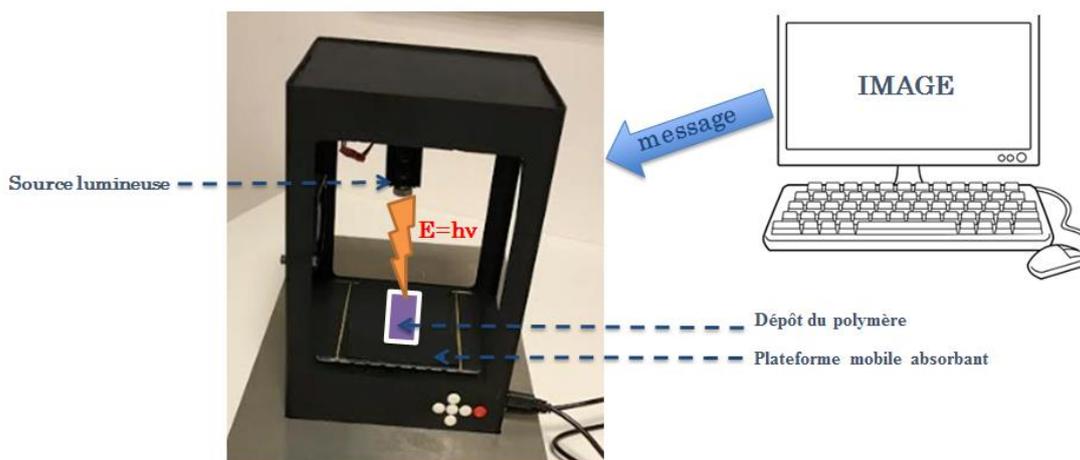


Figure 8 : Montage de principe de l'imprimante laser.

La plate-forme mobile est opaque pour éviter la réflexion de la lumière sur le support de la plaque.

2b.2. Résultats

Des exemples de résultat obtenus lors de nos différents essais par impression laser sont illustrés sur la **Figure 9**. De manière remarquable, sur les nouveaux photoamorceurs développés, des images sont obtenues pour des durées d'impression très courtes. Les durées d'impression sont comprises entre 30 secondes et une minute pour une surface de quelques cm² mètres carrés balayée par le laser.

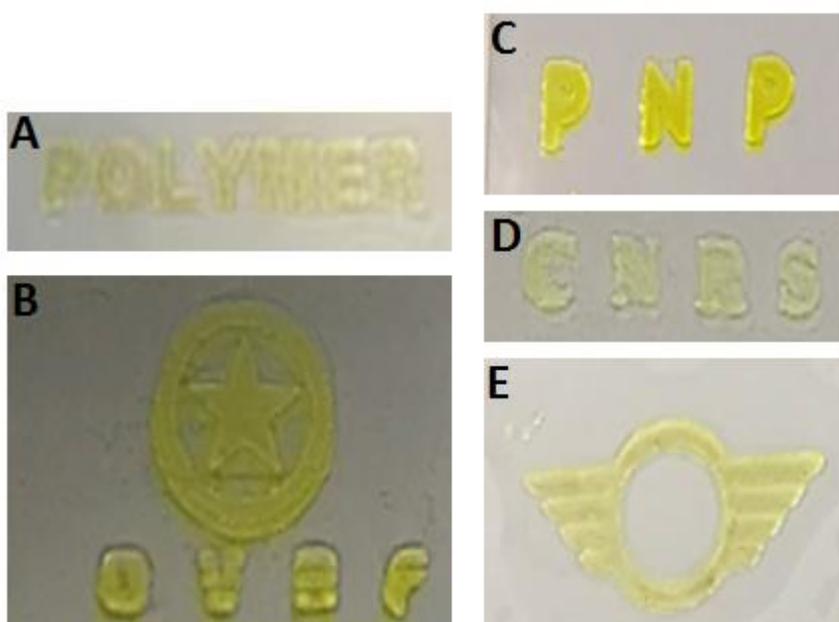


Figure 9 : Polymères obtenus par écriture laser avec le système Eb8402/HDDA/S938 avec : A) NZ24 (0,1% w) _CT : 5ms_V=50 ; B) NZ24 (0,2% w) _CT : 5ms_V=50 ; C) NZ24 (0,5% w) _CT : 5ms_V=50 ; D) NZ24 (0,1% w) _CT : 5ms_V=30 ; E) NZ24 (0,1% w) _CT : 5ms_V=50. Irradiation avec une diode laser@405 nm. Support : verre.

3) Profilométrie

Les images obtenues par impression laser (**Figure 9**) ont aussi été caractérisées en profilométrie. C'est une technique qui permet de caractériser la topographie des surfaces et plus précisément l'épaisseur des échantillons dans l'espace. Les résultats obtenus sont illustrés dans la **Figure 10**, les échantillons avaient une épaisseur comprise entre 50 et 60 μm .

En stéréolithographie, une couche de quelques dizaines de micromètre doit être imprimée en quelques secondes. Cette étude de profilométrie permet de conclure que nos systèmes se présentent toutes les caractéristiques des utilisations (épaisseur, résolution spatiale, temps d'impression) de l'impression 3D.

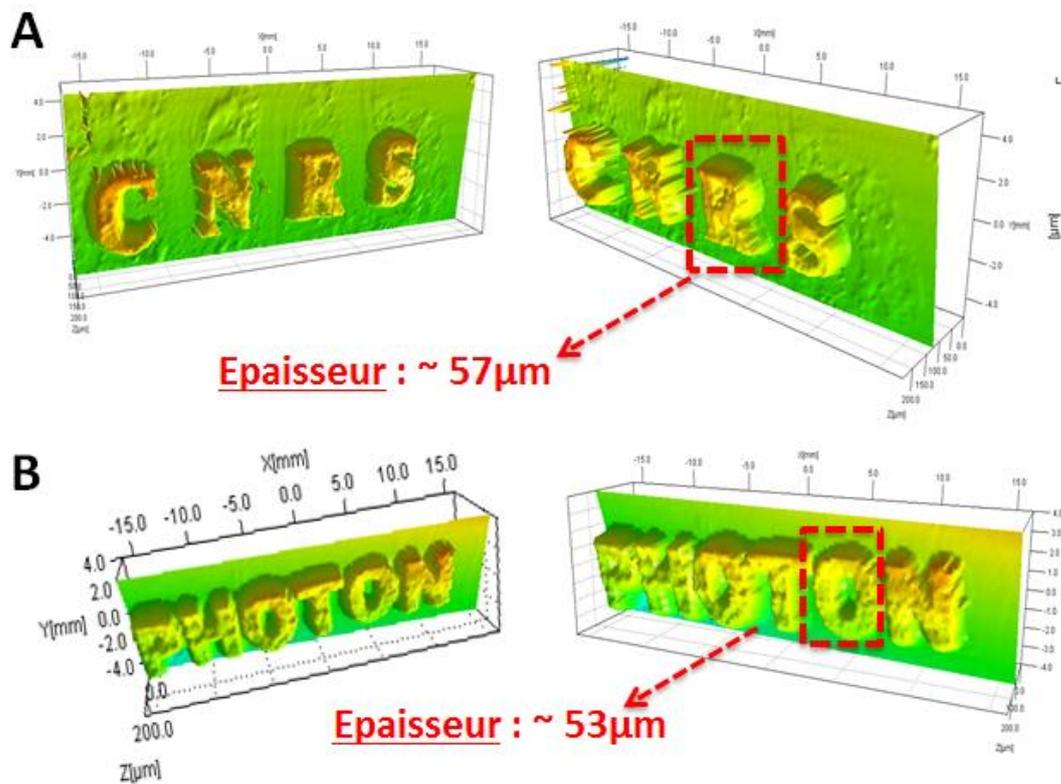


Figure 10 : Vue obtenues en profilométrie_sonde à 300 μm $f=100\text{Hz}$: A) Eb8402/HDDA/S938/NZ24 (79,9/19/1/0,1)_Carving time : 5ms_Value : 30 ; B) Eb8402/HDDA/S938/NZ24 (79,9/19/1/0,1)_Carving Time =5ms_Value=50.

4) Conclusion

L'objectif principal de cette étude était de trouver une résine photosensible à 405 nm pour des vitesses d'impression rapides. Pour cela, différents photoamorceurs sensibles à 405 nm ont été étudiés. Il a pu être montré que certains d'entre eux présentaient des cinétiques de polymérisation très rapides.

L'avantage de cette nouvelle famille de photoamorceur est la capacité à former des réseaux réticulés par voie radicalaire, cationique ainsi que des réseaux interpénétrés.

Ces nouvelles molécules sont très importantes dans l'étude de l'impression 3D. Ces nouveaux photoamorceurs pourront remplacer ceux utilisés dans la stéréolithographie qui ne sont pas toujours adaptés aux normes actuelles. Le premier challenge a donc bel et bien été relevé.

Le prochain objectif, avec ces photoamorceurs NZs, sera de les utiliser en impression 3D. Des essais sont en cours chez le partenaire industriel en parallèle à cette thèse CIFRE.

La capacité de former des réseaux réticulés par voie photochimique avec des résines alkydes issues d'huiles naturelles a été le second challenge de notre étude. En effet, jusqu'à présent nous avons utilisé des monomères acryliques dans la résine. La recherche de ces alkydes a pour intérêt d'être potentiellement plus sûr pour l'utilisateur, l'impression 3D devenant une technologie de plus en plus grand public.

Ces deux parties sont à la fois complémentaires et indépendantes l'une de l'autre.

PARTIE III

Partie III : Le développement de monomères hautement réactifs

Chapitre I : Une nouvelle résine photosensible @405 nm basée sur le système alkyde/TRIS

Chapitre II : Mécanisme réactionnel

Chapitre III : Vers d'autres alkydes

Chapitre IV : Propriétés des alkydes

Chapitre V : La copolymérisation des alkydes en présence de diluants réactifs

Chapitre VI : Polymérisation en profondeur : les alkydes pour l'accès aux échantillons épais

Chapitre VII : Applications des résines alkydes tout-organique développées

Chapitre I : Une nouvelle résine photosensible @405 nm basée sur le système alkyde/TRIS

- 1) Introduction**
- 2) Réactifs utilisés**
- 3) Cinétiques de polymérisation de l'alkyde sous lumière visible avec
notre approche tout-organique**
- 4) Impact de la stœchiométrie**
- 5) Influence du système photoamorceur**

Chapitre I : Une nouvelle résine photosensible @405 nm basée sur le système alkyde/TRIS

1) Introduction

Les alkydes sont des résines biosourcées composées d'huiles végétales potentiellement plus sûres pour l'environnement avec de nombreux avantages : une bonne biodégradabilité, une excellente durabilité et une très bonne adhérence [1]. De plus, les alkydes possèdent une très bonne résistance à la chaleur, un très bel aspect brillant et un prix raisonnable [2].

Les résines alkydes sont particulièrement intéressantes pour la formation de réseaux polymères car elles possèdent de nombreuses insaturations (fonctions potentiellement réactives) qui vont favoriser la formation de réseau réticulé [3].

D'après l'état de l'art, les alkydes polymérisent par voie thermique en faisant appel à des catalyseurs métalliques (principalement cobalt, mais des alternatives au manganèse et au vanadium [4] ont été proposées ; ces dernières sont souvent moins efficaces que le cobalt).

Plusieurs groupes de recherche ont signalé les effets cancérigènes du cobalt. A forte concentration les sels de cobalt sont nocifs, cela se manifeste aussi par des problèmes pulmonaires (asthme ou pneumonie) [5]. Le marché étant de plus en plus sensibilisé à l'environnement et à la santé, les industries des revêtements essaient de développer des alternatives plus écologiques et moins toxiques que les catalyseurs actuels à base de cobalt.

Pour cette raison le second objectif de ma thèse sera d'obtenir des polymères, à base d'alkydes, par voie photochimique et en l'absence de ces catalyseurs métalliques (notre approche sera tout-organique). Suivant leur fonctionnalité, les alkydes seront par la suite utilisés dans le domaine de l'impression 3D. En effet, les résines actuelles pour l'impression 3D sont basées sur des composants acryliques de l'UV « curing » (peintures, revêtements...) [6]. **Le développement de résines à haute performance, proposé ici, sera une avancée remarquable dans le domaine de l'impression 3D.**

Pour la première fois, tous les composants actifs de la résine photosensible seront aussi développés spécifiquement pour cette application.

2) Réactifs utilisés

Un nouveau système de photo-amorçage sensible à 405nm pour l'impression 3D est proposé dans cette étude. Cette approche est basée sur le développement d'un système de monomères hautement réactifs à base d'alkydes.

Le mélange réactionnel de monomère est composé de Vialkyd TS 354/70WS (simplifié par la suite V70WS) et du triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (noté TRIS). Le système photoamorceur sera basé sur l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphineoxide (Irgacure 819-BAPO) et le bis-(4-t-butylphényl)-iodonium hexafluorophosphate (Speedcure-938). L'alkyde V70WS provient d'Allnex. Le TRIS, quant à lui, est un produit de chez Sigma Aldrich. Le sel d'iodonium, S938, est issu de chez Lambson et le photoamorceur BAPO provient de chez IGM Resins.

La V70WS est une huile qui possède un très bon comportement à l'air car elle sèche très rapidement. Le polymère obtenu présente également une excellente résistance mécanique finale. Les structures chimiques des réactifs utilisés dans cette partie sont reportées dans le **Schéma 1**. L'alkyde étant commercial, la structure de la V70WS sera décrite de manière schématique dans le **Schéma 1**. Ces propriétés (nombre d'insaturation...) ont été déterminées (voir après) afin de la caractériser. En effet, relativement peu d'informations sont données par le fabricant.

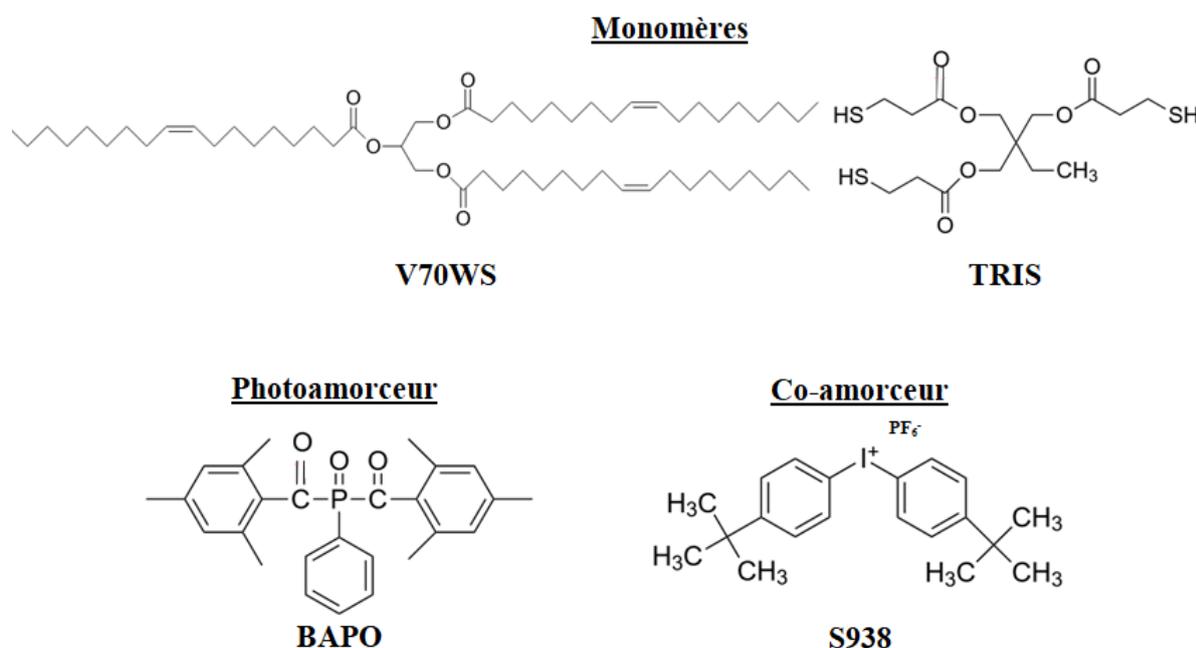


Schéma 1 : Structures des composés utilisés.

3) Cinétiques de polymérisation de l'alkyde sous lumière visible avec notre approche tout-organique

Les expériences préliminaires ont démontré que les alkydes sont favorables à la polymérisation radicalaire en leur associant une réaction peu étudiée dans la littérature : la réaction de thiol-ène [7]. Ici les alcènes utilisés correspondent aux insaturations des alkydes. Le thiol sera trifonctionnel (TRIS) afin de permettre par réaction thiol-ène (voir PARTIE I) la formation d'un réseau réticulé. Dans cette partie, toutes les cinétiques sont réalisées dans les conditions suivantes :

- LED@405 nm , $I = 110 \text{ mW/cm}^2$
- une barre calibrée de $24 \mu\text{m}$ pour fixer l'épaisseur du film
- une pastille de BaF_2 comme substrat
- sous air

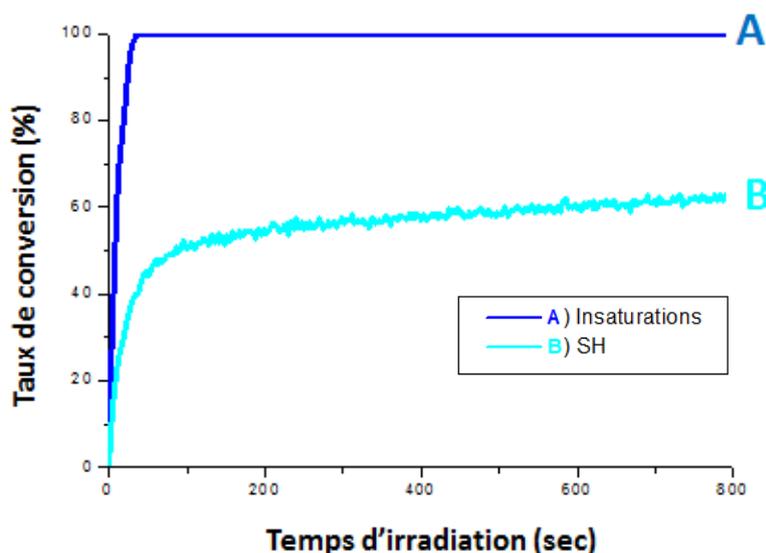


Figure 1 : Profils de photopolymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour le système V70WS/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w) sous air : A) Insaturations [1647 ; 1666] cm^{-1} ; B) SH [2552 ; 2599] cm^{-1} . Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

Les premiers essais ont été réalisés, sous air avec l'alkyde V70WS et le thiol à l'aide du photoamorceur BAPO. La **Figure 1** représente la cinétique de photopolymérisation de cet alkyde. Les insaturations sont les fonctions réactives des alkydes et celles du TRIS sont les thiols. Ces fonctions sont observées en RT-FTIR dans l'intervalle [1647 ; 1666] cm^{-1} spécifique aux insaturations et celui [2552 ; 2599] cm^{-1} caractéristique des fonctions thiols. Tout au long

de cette étude les cinétiques de polymérisation (taux de conversion) ont été déterminées grâce à l'aire des pics représentatifs de ces fonctions réactives.

De manière remarquable, en moins de 10 secondes d'irradiation (LED@405 nm), un taux de conversion proche de 100% est atteint pour les insaturations (**Figure 1A**). Pour les fonctions thiols, nous observons un taux de conversion de 60% (**Figure 1B**). Cela peut être dû à une stoechiométrie plus élevée en thiol (voir après l'étude de la stoechiométrie). La combinaison d'alkyde avec le TRIS est très favorable à la formation de réseaux polymères. Les cinétiques sont simultanées entre les insaturations et les fonctions SH en accord avec un processus thiol-ène.

L'avantage de ce système (**Figure 1**) est son insensibilité à la présence de l'oxygène. En effet une absence de temps d'inhibition est observée. Par définition, le temps d'inhibition correspond à la durée de consommation de l'oxygène initialement présent dans la formulation avant que la polymérisation démarre.

Le nouveau système proposé est tout-organique et n'implique pas la présence de composés métalliques.

Nous avons pu montrer que la quantité de TRIS nécessaire devait être entre 3 et 8% typiquement. Cela semble provenir de la stoechiométrie nécessaire pour la réaction thiol-ène. En conséquence dans la suite de cette étude, nous utiliserons toujours une quantité de TRIS dans cette gamme. De la même manière, d'autres thiols ont été étudiés mais nous nous focaliserons sur les résultats obtenus avec le TRIS.

4) Impact de la stoechiométrie

L'objectif primordial de ce travail a été d'étudier l'influence de la stoechiométrie du BAPO et du sel d'iodonium (S938) sur le système réactionnel. Pour cela, trois systèmes différents ont été étudiés en faisant varier leurs quantités stoechiométriques selon un cahier des charges imposé (**Tableau 1**). L'objectif était d'obtenir une conversion rapide des insaturations (idéalement en 10 sec.).

Tableau 1 : Composition des systèmes réactionnels en pourcentage massique (%).

	V70WS (%)	TRIS (%)	BAPO (%)	S938 (%)
Système 1	89,25	9,25	1	0,5
Système 2	88,5	8,5	2	1
Système 3	87,5	7,5	3	2

Les profils cinétiques des systèmes 1, 2, et 3 sont représentés sur la **Figure 2**.

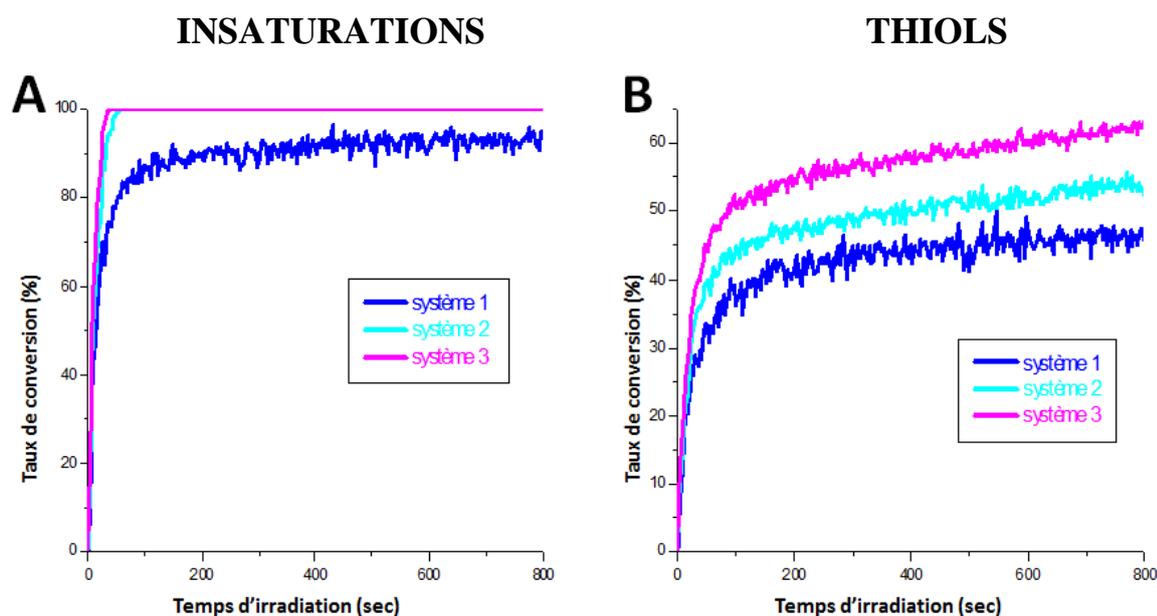


Figure 2 : Profils de photopolymérisation sous air : A) des insaturations [1647 ; 1666] cm^{-1} pour les systèmes 1, 2 et 3 ; B) des thiols pour les systèmes 1, 2 et 3. Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

Pour le **système 1**, les insaturations sont caractérisées par la courbe bleue foncée (**Figure 2**). On observe une vitesse de polymérisation très rapide. En moins de 50 secondes d'irradiation, un taux de conversion de 70% est atteint. Cette valeur montre l'efficacité de la réaction thiol-ène pour la conversion des doubles liaisons présentes dans le système réactionnel pour la synthèse de polymères réticulés. Pour les thiols, nous atteignons une valeur approximative de 45% de conversion finale.

Un taux de conversion bien plus élevé en insaturations a été constaté pour le **système 2**. En effet, on obtient une valeur de 100% de taux de conversion en moins de 50 secondes. Pour les thiols (**Figure 2B**), une amélioration a été aussi remarquée au niveau du taux de conversion par rapport au **système 1** : passant de 45% à 55%. Par conséquent le **système 2**

comprenant des quantités plus élevées en photoamorceur (BAPO et S938) est bien plus efficace que le **système 1**.

Sous air, les différents tests ont démontré une augmentation notable du taux de conversion passant de 45% (**système 1**) à 60% (**système 3**) pour les thiols. Ces expériences montrent qu'il est possible d'optimiser la réactivité du système thiol-ène en modifiant la quantité d'amorceur utilisé (**Figure 2**). En augmentant la quantité d'amorceur, plus de radicaux sont formés permettant une meilleure cinétique pour la réaction thiol-ène dans le sens **système 3 > système2 > système 1**.

Les photoamorceurs ayant un rôle important, l'étude de leur comportement dans la résine développée est un point à investiguer. En effet, le photoamorceur choisi jouera un rôle important dans la cinétique de formation du réseau réticulé.

5) Influence du système photoamorceur

Dans les parties précédentes, le photoamorceur utilisé était l'Irgacure 819. D'autres photoamorceurs ont été étudiés pour comparer leur réactivité et mieux comprendre les liens structure/réactivité/efficacité.

5a. Irgacure TPO

Dans ce premier système, le photoamorceur utilisé est le TPO (2,4,6-triméthylbenzoyl-diphényl-phosphineoxide) (**Schéma 2**) en remplacement de l'Irgacure 819.

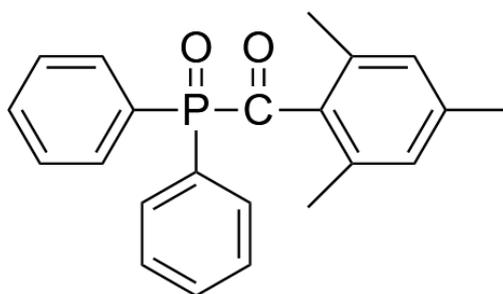


Schéma 2 : Structure du TPO.

Comme précédemment, l'étude cinétique du système V70WS/TRIS/Irgacure TPO/S938 a été réalisée par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier : RT-FTIR en temps réel. Les quantités utilisées ainsi que les conditions d'irradiation restent les mêmes que précédemment (nous avons choisi la condition optimisée de 3% de photoamorceur). L'ensemble des résultats est reporté dans la **Figure 3**.

Un taux de conversion de 90% (**Figure 3**) est obtenu pour les insaturations. Les thiols présentent un taux de conversion d'approximativement 50%. En comparant à l'étude précédente (**Figure 1**), l'Irgacure 819 est donc bien plus efficace que le TPO, même si le système à base de TPO présente des taux de conversion importants.

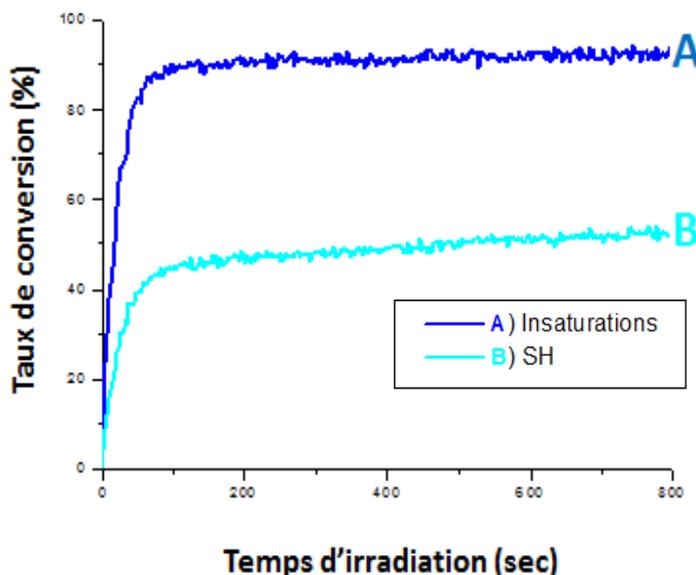


Figure 3 : Profils de photopolymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour le système V70WS/TRIS/TPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w) sous air : A) Insaturations [1647 ; 1666] cm^{-1} ; B) SH [2552 ; 2599] cm^{-1} . Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

5b. Irgacure 369

Pour ce nouvel essai, le photoamorceur utilisé est l'Irgacure 369 (**Schéma 3**). On se place dans les mêmes conditions que précédemment. Sous air (**Figure 4**), des valeurs de 40% et 50% sont atteintes pour le taux de conversion en insaturations et en thiols respectivement.

Par conséquent, l'Irgacure 819 reste le photoamorceur le plus efficace à la formation de réseau de polymère.

L'efficacité du système à base de BAPO peut s'expliquer par sa très forte capacité à absorber à 405 nm contrairement à l'Irgacure 369 qui présente une absorption plus faible à 405 nm [8], le TPO ayant une absorption intermédiaire, une efficacité moyenne est observée.

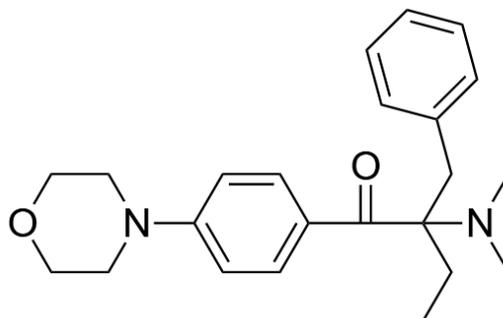


Schéma 3 : Structure de l'Irgacure 369.

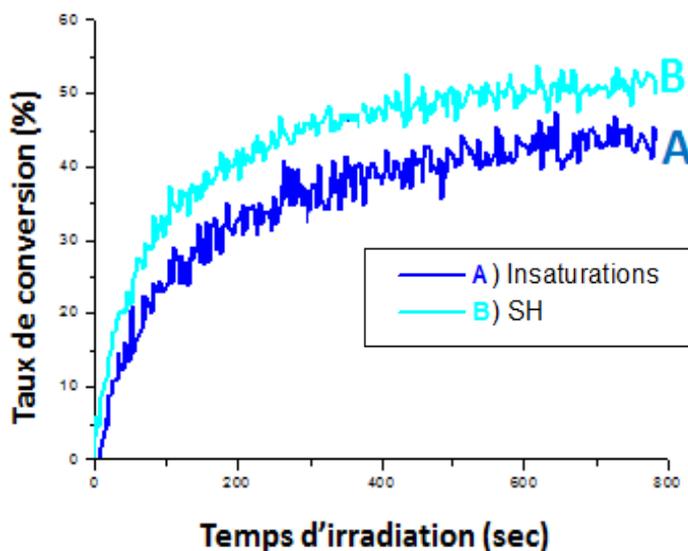


Figure 4 : Profils de photopolymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour le système V70WS/TRIS/IRGACURE369/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w) sous air : A) Insaturations [1647 ; 1666] cm^{-1} ; B) SH [2552 ; 2599] cm^{-1} . Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

Suite aux différentes études réalisées, il a été montré que les insaturations des alkydes présentent une forte réactivité lorsqu'elles sont associées à la réaction thiol-ène. En général, les insaturations des alkydes étaient connues pour être peu réactives en photopolymérisation (homopolymérisation). Sous irradiation à 405 nm, le mélange réactionnel V70WS/TRIS/BAPO/S938 permet d'obtenir un film de polymère sec après quelques secondes seulement.

De plus, il a été montré que la photopolymérisation est considérablement impactée par différents paramètres comme le choix du photoamorceur (BAPO > TPO > Irgacure

369) ou la quantité de photoamorceur utilisé. La suite du projet a été associée à l'étude de la nature des radicaux formés lors de la réaction thiol-ène afin d'établir le mécanisme réactionnel.

Références:

- [1] **a)** Hulsbosch J., Claes L., Jonckheere D., Mestach D., De Vos D.E., RSC Adv., 8, 8220, 2018 ; **b)** Spasojevic P. M., Panic V.V., Panic J.V., Dzunuzovic J.V., Marinkovic A. D., Woortman A.J.J., Loos K., Popovic I.G., RSC Adv., 5, 62273, 2015 ; **c)** Ong H.R., Khan Md.M.R., Ramli R., Rahman Md.W., Yunus R.M., RSC Adv., 5, 95894, 2015.
- [2] Aulin C., Strôm G., Industrial Engineering Chemistry Research, 52 (7), 2582, 2013.
- [3] Kalita H., Selvajumar S., Jayasooriyamu A., Fernando S., Samanta S., Bahr J., Alam S., Sibi M., Vold J., Ulven C., Chisholm B.J., Green Chem., 16, 1974, 2014.
- [4] **a)** Van Gorkum R., Bouwman E., Coord. Chem., 249, 1709, 2005 ; **b)** Oyman Z.O., Ming W., Van der Linde R., Prog. Org. Coat., 48, 80, 2003.
- [5] Greimel K.J., Perz V., Koren K., Feola R., Temel A., Sohar C., Acero E.H., Klimant I., Guebitz G.M., Green Chem., 15, 381, 2013.
- [6] **a)** Henry F., Viez F., Résine alkyde d'origine naturelle et émulsion aqueuse d'une telle résine, 2009 ; **b)** Lemor A., Zitouni K., Blond S., Résine alkyde en émulsion aqueuse d'origine végétale, 2012.
- [7] **a)** Hoyle C.E., Lee T.Y., Roper T., Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry, Vol. 42, 5301, 2004 ; **b)** Lee T.Y., Roper T., Jonsson E.S., Guymon C.A., Hoyle C.E., Macromolecules, 37, 3606, 2004 ; **c)** Wei H., Li Q., Ojelade M., Madbouly S., Otaigbe J.U., Hoyle C.E., Macromolecules, 40, 8788, 2007.
- [8] Fouassier J.P., Lalevée J., Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency, John Wiley & Sons, 2012.

Chapitre II : Mécanisme réactionnel

- 1) Mise en évidence des radicaux formés par RPE**
- 2) Mécanismes chimiques**

Chapitre II : Mécanisme réactionnel

Dans le chapitre précédent, une première approche de la polymérisation des alkydes par voie photochimique a été présentée. A travers ce chapitre, nous allons nous intéresser à la nature des radicaux formés. Ceci va permettre d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes chimiques mis en jeu.

1) Mise en évidence des radicaux par RPE

L'objectif principal de cette partie est d'identifier la nature des radicaux formés qui permettent d'amorcer la polymérisation radicalaire et donc de mettre en œuvre la réaction thiol-ène. La technique de piégeage de spin (spin-trapping) en spectroscopie RPE (ESR-ST) est une méthode très intéressante pour l'identification et la quantification des radicaux qui a été utilisée dans notre étude.

De manière générale, les radicaux sont formés sous irradiation lumineuse (sous atmosphère contrôlée) et en solution, puis piégés par l'agent de capture PBN (*α -phényl-*N*-*tert*-butyl nitron*). Les spectres sont simulés à l'aide du programme PEST-Winsim (NIH freeware) donnant accès aux constantes de couplage hyperfin a_N et a_H pour l'azote et l'hydrogène de l'adduit de spin. Les constantes de couplage permettent de remonter aux radicaux primaires formés et capturés par PBN. Cette technique est très puissante pour établir les espèces radicalaires formées et les mécanismes associés [1-2].

Le **Figure 1A** représente le spectre RPE du système **TPO** dans le toluène irradié avec une lampe Hg-Xe. Ici, Le TPO a été choisi à la place du BAPO pour sa meilleure solubilité dans le solvant utilisé en RPE. Par simulation du spectre expérimental les constantes de couplage hyperfin a_N et a_H ont été déduites. Ces valeurs sont caractéristiques de la nature des radicaux obtenus.

D'après la **Figure 1A**, les valeurs des constantes de couplage hyperfin obtenues sont $a_N = 14,2$ G, $a_H = 3,1$ G et $a_P = 18,7$ G. D'après la littérature, ces valeurs correspondent à la formation des radicaux phosphinoyles P^\bullet issus de la coupure du TPO sous irradiation [1-2]. En parallèle une autre espèce a été formée et est caractérisée par des constantes de couplage hyperfin : $a_N = 13,2$ G et $a_H = 1,5$ G. Ces valeurs correspondent à la formation de radicaux peroxydes ROO^\bullet par réaction des radicaux issus de la coupure avec l'oxygène résiduel dans le tube RPE.

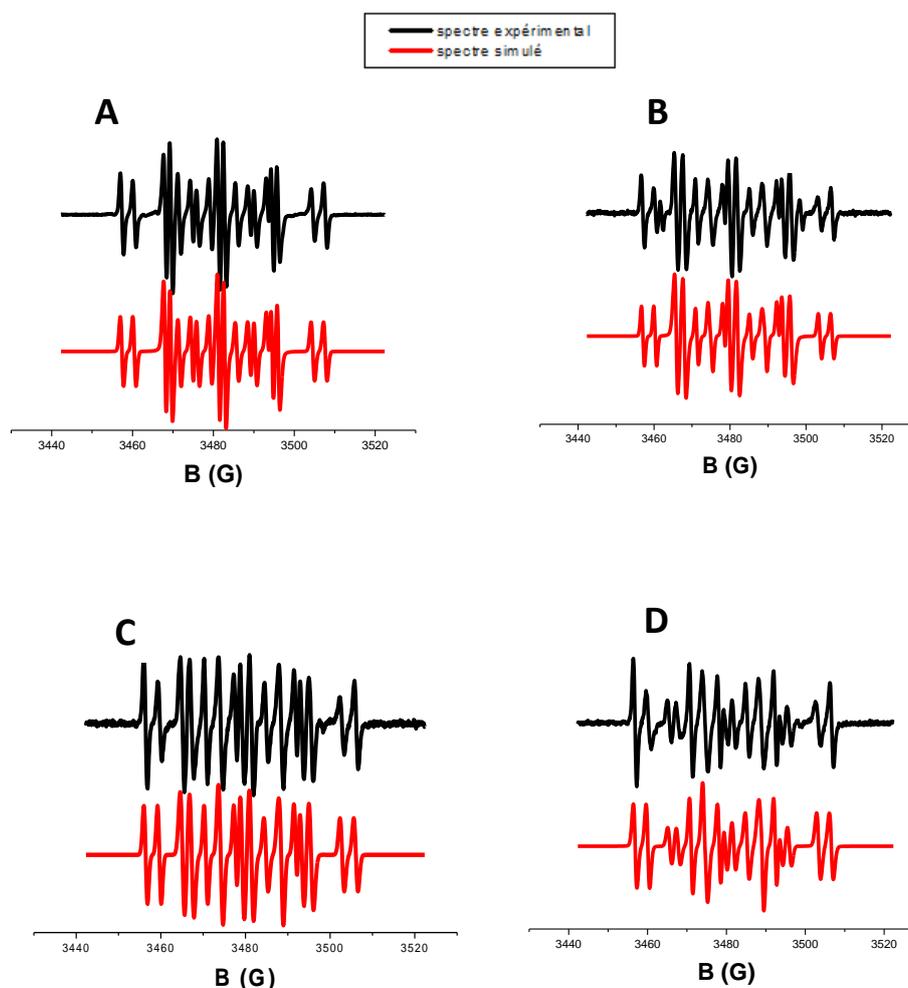


Figure 1 : Spectres RPE obtenus dans le toluène (sous irradiation lumineuse avec une lampe Hg-Xe) pour les systèmes : A) TPO ; B) TPO/TRIS ; C) TPO/TRIS/S938 ; D) TPO/TRIS/S938/V70WS.

Dans un second temps, le système TPO/TRIS a été étudié (**Figure 1B**). Les valeurs de constantes de couplage hyperfin obtenues sont $a_N = 14,1$ G et $a_H = 2,1$ G, ce qui correspond à la formation des radicaux thiyles RS^\bullet [1-2] démontrant la capacité du TPO à arracher l'hydrogène de la liaison S-H.

Comme précédemment, la présence d'une seconde espèce a été observée dont les valeurs de constantes de couplage hyperfin sont les suivantes : $a_N = 14,2$ G, $a_H = 3,2$ G et $a_P = 18,1$ G qui correspondent aux radicaux phosphinoyles P^\bullet . Le système TPO/TRIS génère donc des radicaux P^\bullet et des radicaux S^\bullet .

Toujours avec la même méthode, le système **TPO/TRIS/S938** (**Figure 1C**) a été étudié. Les valeurs de constante de couplage hyperfin obtenues sont d'une part $a_N = 14,1$ G et $a_H = 2,2$ G qui correspondent aux radicaux aryles Ar^\bullet et d'autre part $a_N = 14,2$ G, $a_H = 3,2$ G et $a_P = 18,1$ G qui correspondent comme précédemment aux radicaux phosphinoyles. La présence du sel

d'iodonium S938 permet de former des radicaux aryles très réactifs (addition sur des insaturations ou arrachement d'hydrogène sur des thiols).

Pour finir, pour le système complet **TPO/TRIS/S938/V70WS**, les radicaux phosphinoyles, thiyles ainsi que aryles ont été détectés (**Figure 1D**).

La RPE a permis de mettre en évidence la formation des différents types de radicaux pour le système complet TPO/TRIS/S938/V70WS ainsi que pour les différents sous-systèmes. Ces informations ont servi ensuite à établir un bilan réactionnel.

2) Mécanismes chimiques

Les réactions de photopolymérisation se produisent avec le système étudié (BAPO/S938) de manière très efficace pour l'alkyde, une compréhension du mécanisme réactionnel est nécessaire pour expliquer l'efficacité d'ouverture des insaturations par voie photochimique.

La **Figure 2** propose le mécanisme réactionnel obtenu suite aux études RPE. Dans ce mécanisme l'ensemble des radicaux observés est entouré en rouge. Lors de la première étape **(1)** le photoamorceur (TPO) passe de l'état fondamental à l'état excité génère la formation des radicaux phosphinoyles (P^\bullet) lors de la coupure de la liaison C-P (amorceur Type I).

Un autre type de radical, le benzoyle, est formé que nous ne pouvons pas détecter avec le PBN en RPE. L'ensemble de ces deux radicaux formés est noté R^\bullet .

Par la suite, R^\bullet réagit avec les traces d'oxygène présent dans le tube RPE et permet la création des radicaux peroxydes ROO^\bullet **(2)**. Ceci sera aussi observé en polymérisation car cette dernière a lieu sous air.

Lors de l'étape suivante **(3)** les radicaux phosphinoyles P^\bullet réagissent avec le sel d'iodonium pour former des radicaux aryles Ar^\bullet . Ensuite, soit les radicaux P^\bullet vont réagir avec le TRIS pour former des radicaux thiyles S^\bullet **(4a)** soit les radicaux aryles Ar^\bullet vont réagir avec le TRIS pour former des radicaux thiyles **(4b)**. Dans les deux cas, il s'agit d'une réaction d'arrachement d'hydrogène sur le thiol.

Lors de l'étape de propagation **(5)** les radicaux S^\bullet formés vont s'additionner sur la double liaison de la résine alkyde pour former un radical centré sur le carbone. Ce radical centré sur le carbone va pouvoir arracher l'hydrogène du thiol pour former des radicaux thiyles **(6)**.

Ces étapes (5), (6) correspondent aux étapes d'addition/transfert du mécanisme thiol-ène (ici alkyde-ène).

Dans la dernière étape de terminaison, les thiyles se recombinent entre eux (7) ou avec les radicaux carbonés (8). La recombinaison des radicaux carbonés pourra aussi être observée (9). Les réactions 8 et 9 sont à l'origine de la réticulation des alkydes par mécanisme thiol-ène.

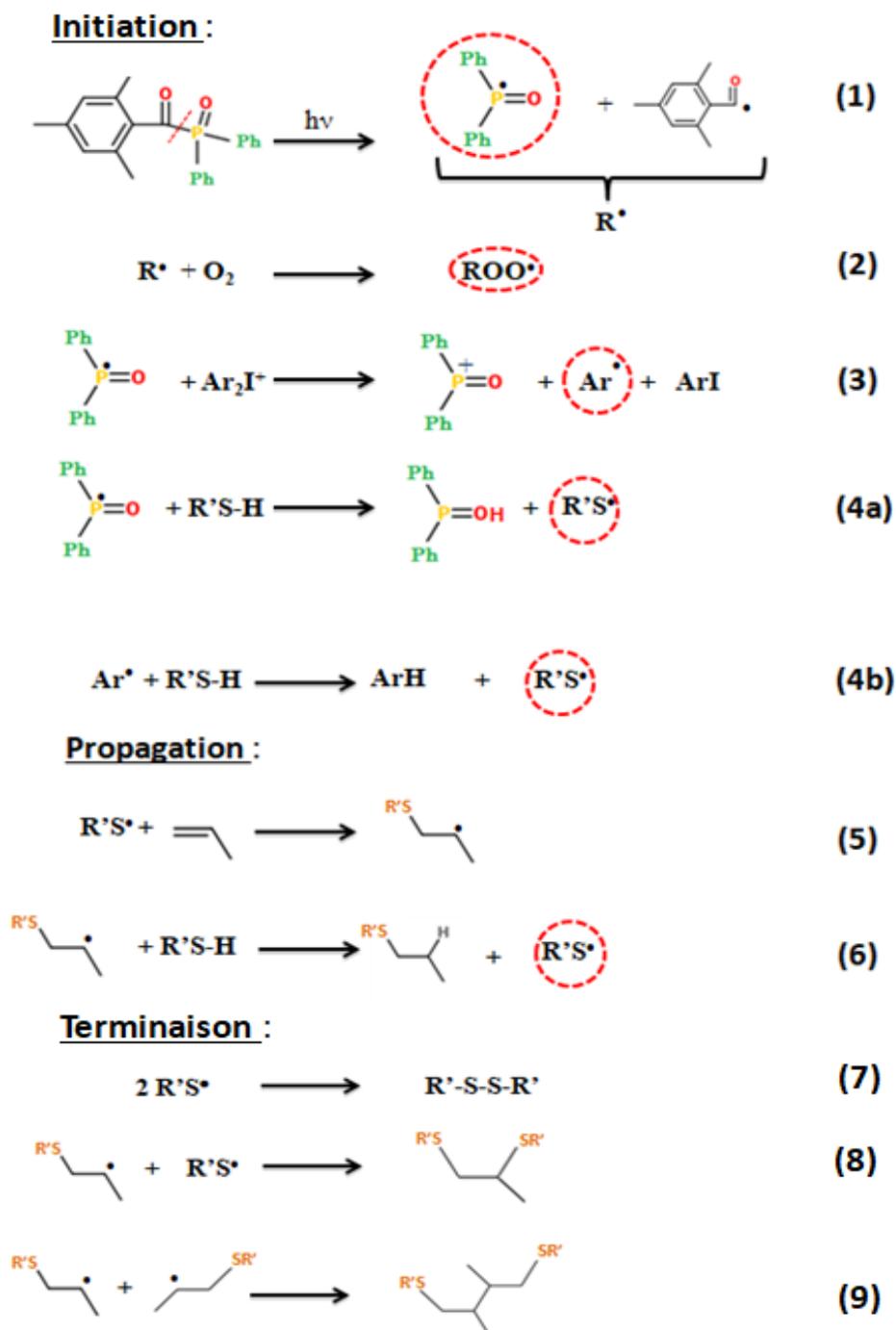


Figure 2 : Mécanismes chimiques dans le système V70WS/TRIS/TPO/S938.

Références:

[1] **a)** Lalevée J., Telitel S., Tehfe M.A., Fouassier J.P., Curran D.P., Lacôte E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 124, 6060, 2012 ; **b)** Tehfe M.A., Lalevée J., Telitel S., Contal E., Dumur F., Gignes D., Bertin D., Nechab M., Graff B., Morlet-Savary F., Fouassier J.P., *Macromolecules*, 45, 4454, 2012 ; **c)** Brunton G., Gilbert B.C., Mawby R.J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 650, 1976.

[2] **a)** Lalevée J., Blanchard N., Tehfe M.A., Morlet-Savary F., Fouassier J.P., *Macromolecules*, 43, 10191, 2010 ; **b)** Tordo P., *Spin-trapping: recent developments and applications* ; Atherton N.M., Davies M.J., Gilbert B.C., Eds.; *Electron Spin Resonance 16* ; The Royal Society of Chemistry : Cambridge, U.K., 1998 ; **c)** Chandra H., Davidson I.M.T., Symons M.C.R., *Chem J.Soc. Faraday Trans. 1*, 79, 2705, 1983 ; **d)** Alberti A., Leardini R., Pedulli G.F., Tundo A., Zanardi G., *Gazz. Chim. Ital.*, 113, 869, 1983 ; **e)** Buettner G.R., *Free Radical Biology & Medicine*, 3, 259, 1987.

Chapitre III : Vers d'autres alkydes

- 1. Introduction**
- 2. Les alkydes d'Allnex**
- 3. Les alkydes de Synthopol**

Chapitre III : Vers d'autres alkydes

1) Introduction

Nous avons utilisé précédemment le Vialkyd TS 354/70WS (noté V70WS), il s'agit maintenant d'étendre cette approche à d'autres résines biosourcées de type alkyde. Ce chapitre s'orientera donc vers la recherche de nouvelles résines alkydes et l'étude de leur efficacité de polymérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (RT-FTIR) en temps réel. En effet dans le chapitre I, la résine alkyde V70WS préparée et commercialisée par Allnex a été utilisée pour sa forte réactivité.

Le but de ce chapitre a été de comparer la réactivité des différentes résines alkydes fournies par différents groupes (en particulier Allnex et Synthopol). Ces alkydes ont différents taux de triglycéride, d'insaturation ainsi que différentes longueurs de chaîne.

2) Les alkydes d'Allnex

Les conditions utilisées sont identiques aux précédentes expérimentations :

- LED@405 nm , I = 110 mW/cm²
- barre calibrée de 24 µm pour fixer l'épaisseur du film
- pastille de BaF₂ comme substrat
- sous air

2a. VAF 6091

Le Vialkyd VAF 6091 (Allnex) appartient à la catégorie des alkydes « longues en huile ». En effet, cette résine est composée à 89% de triglycérides. Plus une résine alkyde sera composée de triglycérides, plus elle aura une chance de polymériser.

D'après les données, la VAF 6091 présente une viscosité comprise entre 450 et 800 cP à 23°C. Elle est utilisée dans les peintures et nécessite uniquement une seule couche ce qui entraîne une réduction des émissions de solvant.

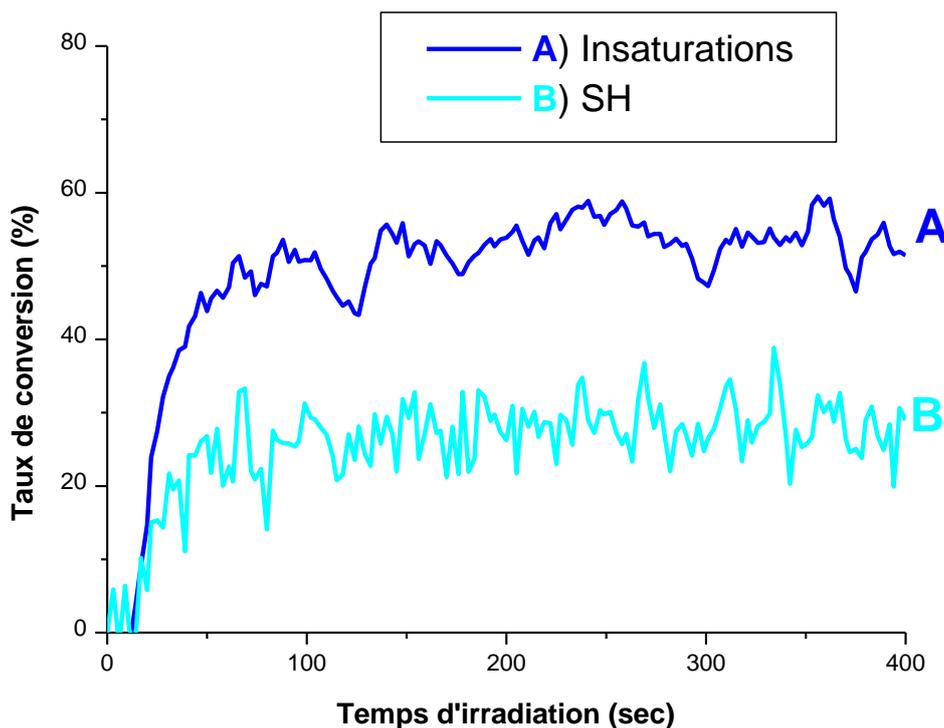


Figure 1 : Profils de photopolymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour le système VAF 6091/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w) sous air : A) Insaturations [1647 ; 1666] cm^{-1} ; B) SH [2552 ; 2599] cm^{-1} . Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10$ sec.

Le système photoamorceur reste composé du BAPO et du Speedcure 938.

La **Figure 1** représente le profil de polymérisation de la résine VAF6091 irradiée avec la LED à 405 nm pendant une durée de 400 secondes. Les insaturations observées à [1647,1666] cm^{-1} présentent un taux de conversion de 60%. La valeur de conversion des thiols est seulement de 20-25%.

Après irradiation à 405 nm, la pastille de BaF_2 reste liquide dans certaines zones en accord avec ces conversions assez faibles.

Ces faibles valeurs de conversion peuvent traduire la plus faible réactivité de cet alkyde. De plus dans le cas de la VAF6091, il y a un temps d'inhibition (**Figure 1**). L'oxygène permet la création des radicaux peroxydes qui empêchent l'étape d'amorçage radicalaire.

Par la suite, d'autres études caractéristiques ont été réalisées pour mieux comprendre la réactivité de cette résine alkyde et la comparer aux autres.

2b. VIALKYD AF 474/55WS & VIALKYD SAL 766

- **VIALKYD AF 474/55WS (noté VAF 474)**

Par la suite, une autre résine d'Allnex a été étudiée. La Vialkyd AF 474/55WS est une résine visqueuse appartenant également à la catégorie des alkydes « longues en huile ». Sa viscosité est comprise entre 10 000 ; 18 000 cP à 23°C.

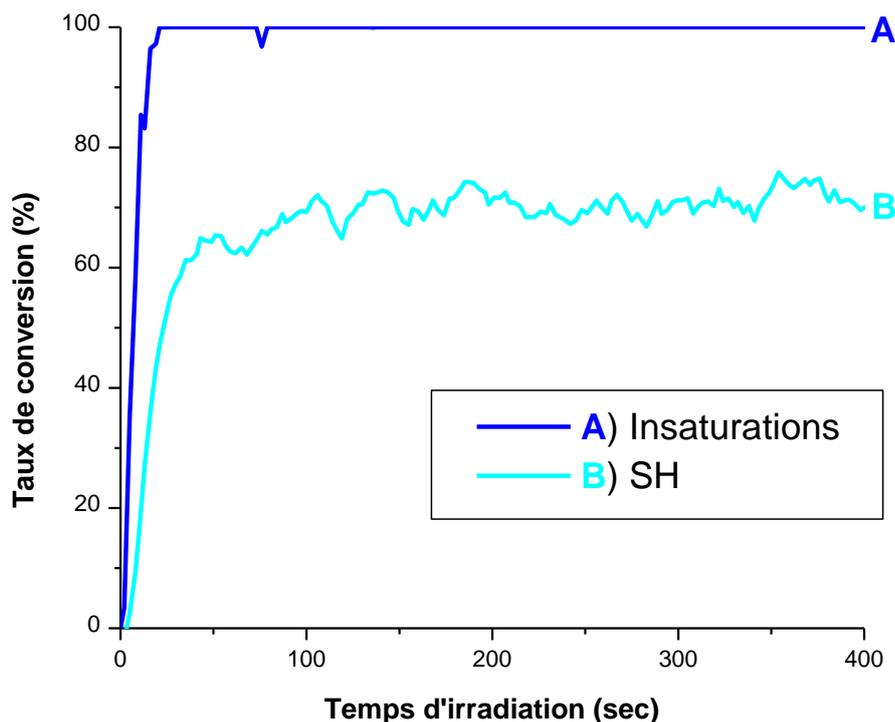


Figure 2 : Profils de photopolymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour le système VAF 474/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w) sous air : A) Insaturations [1647 ; 1666] cm^{-1} ; B) SH [2552 ; 2599] cm^{-1} . Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

D'après la **Figure 2**, la résine VAF 474 est très favorable à la formation d'un réseau réticulé sous irradiation à 405 nm. En effet d'excellents taux de conversion ont été obtenus pour les insaturations et pour les thiols. Après irradiation, le polymère obtenu est totalement « tack-free » c'est-à-dire sec au toucher.

Aucun temps d'inhibition n'a été observé durant la polymérisation de ce système. En moins de 50 secondes, un taux maximal de 100% a été atteint pour les insaturations et une valeur très importante de 70% pour les thiols.

- **VIALKYD SAL 766 (noté VSAL 766)**

La **Figure 3** illustre le profil de polymérisation de la résine Vialkyd SAL 766 sous exposition à 405nm. Pour cette résine, les insaturations présentent une réactivité plus faible que la résine VAF 474/55WS mais plus importante que la résine VAF 6091.

Cependant après irradiation, la pastille BaF₂ présente certaines zones dites « tacky ». Ce caractère « tacky » se traduit par un aspect collant ce qui montre qu'il n'y a pas de polymérisation totale.

Ce phénomène s'explique également par la viscosité de la résine Vialkyd SAL 766. En effet, elle présente une valeur de viscosité voisine à celle de la résine VAF 6091. Un phénomène d'inhibition par l'oxygène peut être observé pour les systèmes très peu visqueux comme la Vialkyd SAL 766 ou la Vialkyd VAF 6091.

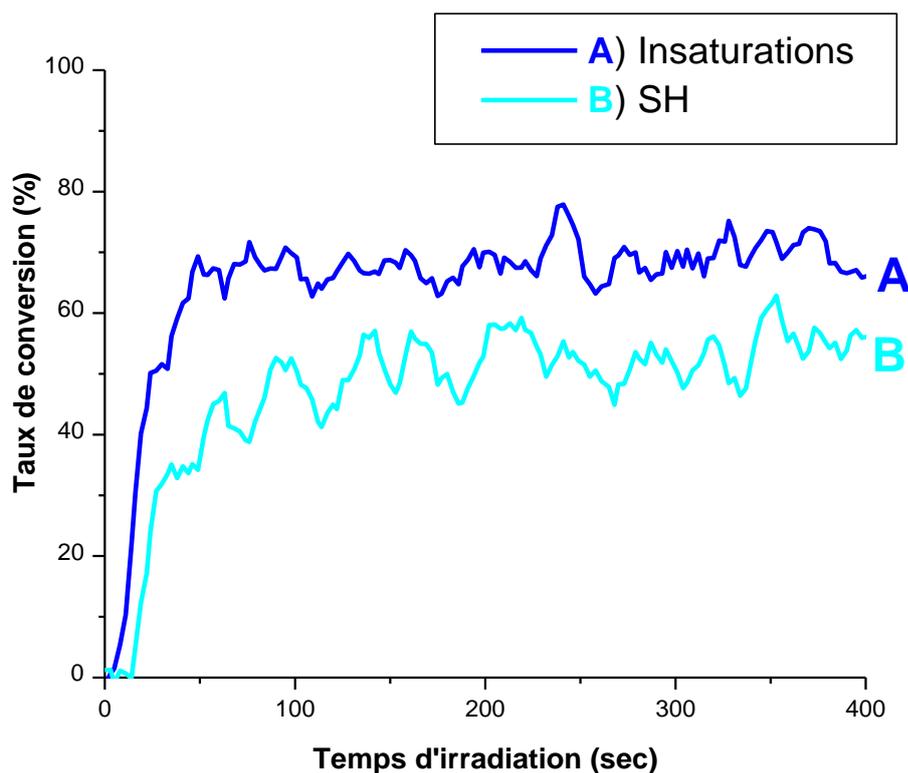


Figure 3 : Profils de photopolymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour le système VSAL 766/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w) sous air : A) Insaturations [1647 ; 1666] cm⁻¹ ; B) SH [2552 ; 2599] cm⁻¹. Irradiation avec une LED@405 nm (I = 110 mW/cm²). L'irradiation démarre pour t=10 sec.

3) Les alkydes de Synthopol

Une autre famille de résines alkydes a été obtenue chez Synthopol et a été étudiée là encore au moyen de la spectroscopie RT-FTIR (irradiation à 405nm).

Les alkydes SF690, SF653 et PL754 sont des résines appartenant toutes à la famille des alkydes « longues en huile ». Ils sont composés à 70% de triglycérides. Seule la viscosité de PL754 est connue : 2500 à 8000 cP.

La **Figure 4** représente les profils de polymérisation des systèmes composés de différentes résines alkydes. D'excellents taux de conversion ont été obtenus pour les insaturations. Pour les thiols, on atteint des taux de conversion acceptables (vers 65% pour les meilleurs).

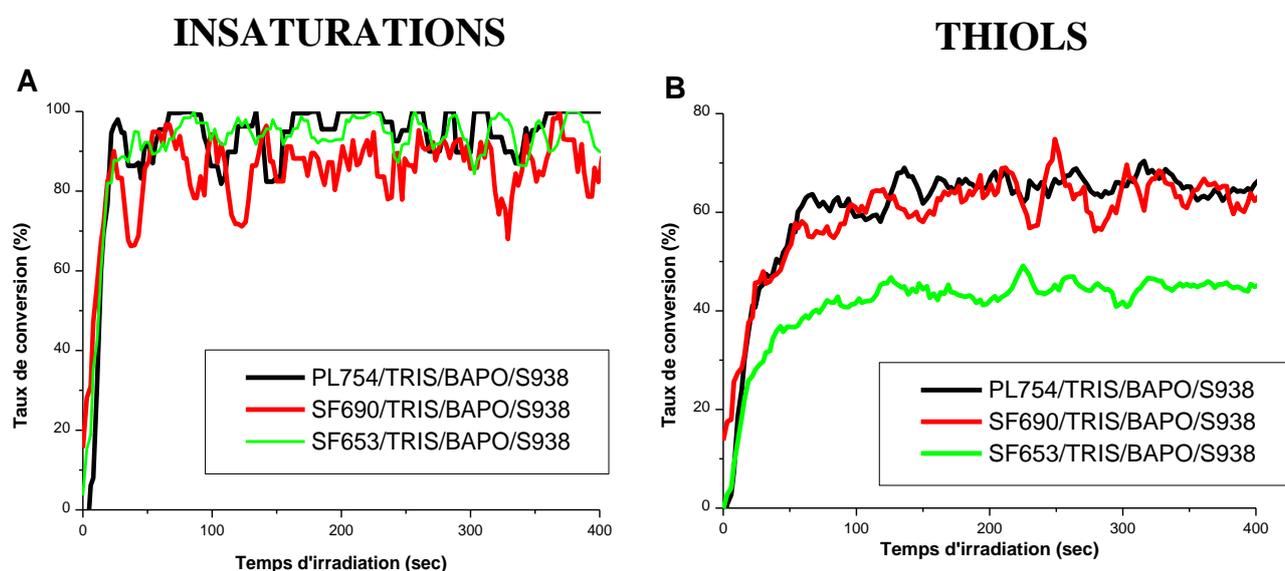


Figure 4 : Profils de photopolymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour les systèmes : Résine Synthopol/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w) sous air : A) Insaturations [1647 ; 1666] cm^{-1} ; B) SH [2552 ; 2599] cm^{-1} . Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

D'après le **Tableau 1**, chacune des résines présentent un profil de polymérisation plus ou moins efficace en fonction de leur viscosité. Les résines visqueuses sont plus réactives à 405 nm que les résines liquides. Les résines alkydes à faible viscosité sont perturbées par l'oxygène qui provoque un effet inhibiteur sur l'amorçage radicalaire. Au contraire plus une résine sera visqueuse et moins l'oxygène aura une chance de pénétrer à travers cette résine. Cette particularité réduit l'effet inhibiteur de l'oxygène.

Tableau 1 : Récapitulatif des viscosités et des réactivités des différents alkydes étudiés.

Alkyde	η_{alkyde} (cP)	Réactivité@405 nm
V70WS	2000 à 5500 @23°C	+++
VAF 6091	450 à 800	+
VAF 474/55WS	10000 à 18000 @23°C	+++
VIALKYD SAL 766	nd*	++
PL 754	2500 à 8000 @23°C	+++
SF 690	nd*	+++
SF 653	nd*	+++

*nd : non déterminée ; +++ : forte réactivité ; ++ : réactivité moyenne ; + : faible réactivité

D'après le **Tableau 1**, chacune des résines présente un profil de polymérisation plus ou moins efficace en fonction de leur viscosité. Les résines visqueuses sont plus réactives à 405 nm que les résines liquides. Les résines alkydes à faible viscosité sont perturbées par l'oxygène qui provoque un effet inhibiteur sur l'amorçage radicalaire. Au contraire plus une résine sera visqueuse et moins l'oxygène aura une chance de diffuser à travers cette résine. Cette particularité réduit l'effet inhibiteur de l'oxygène.

Cependant, d'autres facteurs peuvent affecter la réactivité des alkydes. Afin de réellement comprendre cette différence de comportement, des études de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été réalisées pour déterminer leur taux d'insaturation ainsi que des expériences de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour leur longueur de chaîne.

Chapitre IV : Propriétés des alkydes

- 1. Etude des insaturations par RMN**
- 2. Etude des longueurs de chaîne par SEC**
- 3. Etude de la viscosité**
- 4. Etude des propriétés mécaniques finales par DMA**
- 5. Bilan**

Chapitre IV : Propriétés des alkydes

Dans les chapitres précédents, il a été démontré que la teneur en triglycéride pouvait jouer un rôle important dans la réactivité des résines alkydes.

Mais il existe d'autres paramètres qui permettent de différencier les résines alkydes l'une de l'autre. Il y a le nombre de carbones, le degré d'insaturation ou encore la stéréochimie des doubles liaisons. Certains de ces paramètres seront, à travers ce chapitre, déterminés par différents techniques de caractérisations : RMN et SEC.

1) Etude des insaturations par RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire va permettre d'identifier les insaturations présentes dans les résines alkydes.

Le calcul du nombre d'insaturations a été réalisé par la méthode présentée dans la référence [1]. En effet, le triplet à 2,2 ppm et le multiplet à 5,2 ppm ont été intégrés. Un proton en α de l'insaturation est représenté par un multiplet à 5,2 ppm. L'intégration de ce dernier permet de déterminer la proportion de double liaison dans l'alkyde.

Le **Tableau 1** récapitule le nombre d'insaturations de chaque résine. Les valeurs obtenues sont en accord raisonnable avec les données du fabricant. Certaines courbes RMN obtenues sont présentées dans l'annexe de cette partie III.

Cette partie est très importante car elle a permis de mieux comprendre la réactivité de certaines résines alkydes.

Il peut être remarqué que plus une résine est dotée d'insaturations plus elle aura une chance de réticuler et d'atteindre des taux de conversion très importants (densité de réticulation élevée). D'après le **Tableau 1**, ci-dessous, la résine qui contient le plus d'insaturations est le Vialkyd70WS avec environ 3 insaturations par chaîne. Ceci est en parfait accord avec les résultats obtenus dans le chapitre I où une forte réactivité a été observée.

Les alkydes VAF 474, V SAL 766 et VAF 6091 possèdent deux insaturations par chaîne.

Les alkydes SF 653, SF 690 et PL 754 sont dotés en moyenne d'une insaturation par chaîne mais nous avons vu précédemment que ces résines donnent d'excellents résultats en polymérisation alkyde-ène.

Cette étude RMN n'a donc pas permis de confirmer un lien entre le nombre d'insaturation et leur réactivité. Seul le nombre d'insaturation par chaîne de la Vialkyd70WS est en accord avec sa forte réactivité.

Pour mieux caractériser, les alkydes de départ, des études de chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées sur certains des alkydes.

Tableau 1 : Nombre d'insaturations par chaîne pour les différentes résines alkydes.

Résine Alkyde	Insaturations par chaîne
V70WS	2,5
VAF 6091	2,1
SF 653	1,3
SF 690	1,2
PL 754	1,1
VAF 474	2,3
V SAL 766	2,3

2) Etude des longueurs de chaîne par SEC

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une technique qui permet de séparer les molécules selon leur taille. La SEC est généralement employée pour l'étude des polymères [2]. Dans notre cas, cette méthode de chromatographie a été utilisée pour calculer les carbones présents dans chaque résine approximer les longueurs de chaîne pour chaque alkyde

Ici la résine alkyde étudiée sera supposée être un triglycéride (**Schéma 1**).

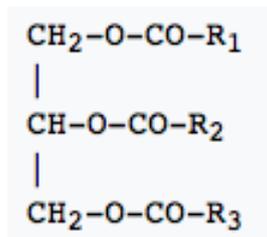


Schéma 1 : Structure d'un triglycéride.

Dans un premier temps, la masse molaire du triglycéride a été calculée : $M_{\text{triglycéride}} = 3M_R + 173$ avec M_R la masse d'une chaîne (elles seront prises les trois identiques) et 173 g/mol étant la masse du cœur du triglycéride. Par définition la masse molaire d'une chaîne sera approximée par une chaîne saturée par l'expression suivante : C_nH_{2n+1} où C correspond à la masse molaire du carbone, le H à la masse molaire de l'hydrogène et le n au nombre de carbone dans la chaîne.

Par identification :

$$M_{\text{triglycéride}} = 3M_R + 173$$

$$M_R = C_nH_{2n+1} = \frac{M_{\text{triglycéride}} - 173}{3}$$

$$n = \frac{\frac{M_{\text{triglycéride}} - 173}{3} - 1}{14} \quad (1)$$

La Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) a donc permis d'évaluer des longueurs de chaîne apparentes (**Tableau 2**) [2]. Dans ce **Tableau 2**, les différents paramètres sont :

- M_n : il s'agit de la masse molaire moyenne en nombre
- M_w : il s'agit de la masse molaire moyenne en poids
- M_p : il s'agit de la masse principale du pic
- D : il s'agit de la dispersité ; il donne une première idée de la distribution des masses molaires des différents alkydes.

D'après (1), la longueur des chaînes des différents alkydes peut être déterminée en remplaçant $M_{\text{triglycéride}}$ par la masse principale du pic. Les autres masses correspondent probablement à des oligomères.

Le **Tableau 2** récapitule toutes les longueurs de chaîne obtenues pour les différents alkydes, les dispersités ainsi que les masses molaires moyennes. Nous pouvons tout d'abord remarquer la grande dispersité des masses dans un échantillon donné. Par ailleurs des masses

très élevées sont aussi obtenues, ce qui suggère la présence d'oligomères faussant la détermination des longueurs de chaîne.

Les différentes courbes SEC obtenues sont présentées dans l'annexe de cette partie III.

Tableau 2 : Récapitulatif des caractéristiques SEC des différents alkydes.

Alkyde	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _p (g/mol)	D	Nombre de carbone n
V70WS	3600	17000	2000	4,71	43
VAF 6091	2900	6000	2900	1,45	64
SF 690	4300	20300	2000	4,74	43
SF 653	2800	6700	2000	2,40	43
PL 754	3700	9200	8800	2,50	83 ^a

^a : calculé d'après la M_n

Nous distinguons les alkydes en fonction du nombre d'atomes de carbone et du nombre de doubles liaisons par chaîne. D'après la littérature, les triglycérides sont classés selon le nombre de carbone [3]. Ainsi il y a des triglycérides à chaîne courte (moins de 18 carbones), longue (18 carbones) et très longue (20 ou plus de carbones). D'après le **Tableau 2**, toutes les résines alkydes semblent posséder des très longues chaînes. Ces résultats doivent être pris avec beaucoup de précautions car il semble y avoir présence de nombreux oligomères ou mêmes polymères dans les alkydes commerciaux.

3) Etude de la viscosité

Il a été vu, dans le chapitre précédent, que la viscosité est une caractéristique très importante par rapport à la réactivité des résines alkydes. Elle impactera directement l'inhibition par l'oxygène lors de la polymérisation.

En parallèle, dans l'impression 3D, la résine utilisée doit satisfaire un cahier des charges bien précis : réactivité et viscosité sont deux paramètres primordiaux pour cette application. Seule, une fois ces paramètres optimisés pour une résine ; il serait possible de l'utiliser en impression 3D. En stéréolithographie, une viscosité est dite « idéale » lorsqu'elle est comprise entre 200 et 1000 cP [4] afin que la plateforme se déplace facilement dans la résine sans détériorer les couches polymérisées.

Pour cette raison, cette partie a été consacrée à la viscosité des résines alkydes. Le rhéomètre AR 2000 a été utilisé pour mesurer les viscosités. Le rhéomètre applique une force par unité de surface à l'échantillon : celle-ci correspond à la contrainte (**Figure 1**). Les profils de viscosité sont représentés en fonction de la contrainte en Pascal.

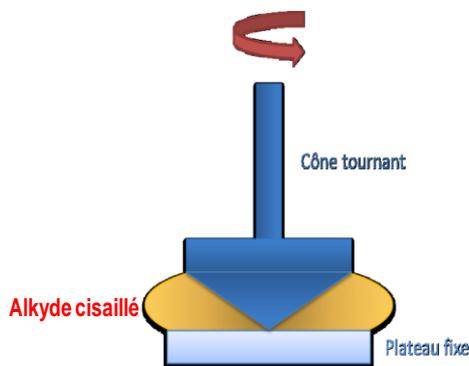


Figure 1 : Principe du rhéomètre.

3a. Sans diluant réactif

Plus particulièrement, le Vialkyd TS 354/70WS (V70WS) présentant une très forte réactivité (cf. Chapitre I) a été sélectionné pour cette étude.

D'après la **Figure 2**, la viscosité obtenue pour une contrainte maximale (1600 Pa) est de 40 Pa.s ou encore 40 000 cP. Cette valeur reste trop élevée pour les applications en impression 3D. Pour remédier à ce problème de viscosité, différents diluants réactifs ont été utilisés afin d'ajuster la viscosité.

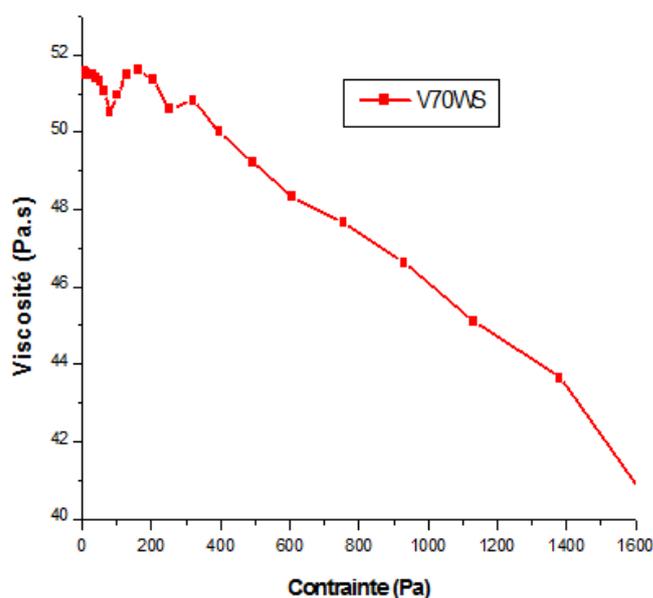


Figure 2 : Profil de viscosité de la résine Vialkyd70WS en fonction de la contrainte.

3b. Avec diluant réactif

La résine V70WS étant trop visqueuse, plusieurs mélanges ont été étudiés avec différents diluants réactifs présentés dans le **Tableau 3**. Ces diluants réactifs possèdent des doubles liaisons réactives qui pourront aussi polymériser par mécanisme thiol-ène.

Tableau 3 : Diluants réactifs utilisés.

Diluant réactif	Nom	Type de monomère	Viscosité (cP)
VEM9	Vinyl Ester Monomer 9	Vinyle ester	5
TMPO	Triméthylolpropane oxétane	Allylique	5
TMPDE 90	Triméthylolpropane diallyl éther 90	Allylique	5
DVE-3	Divinyl éther-3	Vinyle éther	5
APE	Allyl pentaérythritol	Allylique	5

Ces monomères (**Tableau 3**) vont d'une part modifier la viscosité du milieu et d'autre part copolymériser par thiol-ène avec les alkydes. La copolymérisation de l'alkyde avec les diluants réactifs sera traitée dans le chapitre suivant.

Quelques exemples de viscosités mesurées pour les systèmes alkydes/diluants réactifs sont récapitulés dans le **Tableau 4**.

Par exemple, ces mesures de viscosité ont été réalisées avec le Vinyl Ester Monomer 9 à différentes concentrations (**Figure 3A**). Le système V70WS/VEM9 (90%/10% w/w) présente une viscosité de 4300 cP pour une contrainte de 250 Pa.

Cependant, cette valeur est trop élevée pour les applications 3D. Il a donc été réalisé, pas à pas, des mélanges dans le but d'atteindre des valeurs de viscosité convenables pour que le système ait une viscosité adaptée.

Il a été constaté que le système V70WS/VEM9 (70%/30% w/w) est caractéristique de la viscosité idéale : 440 cP tandis qu'avec 40% de VEM9 la viscosité devient trop faible (150 cP pour 250 Pa).

La quantité de diluant réactif, convenable, à introduire semble donc être de l'ordre de 30% pour cet alkyde.

Ceci a été également confirmé pour les viscosités obtenues avec l'APE, le TMPDE90 et le TMPO (**Figure 3B**). Toutes les viscosités sont comprises entre 200 et 1000 cP pour une contrainte égale à 16 Pa. Seul avec le DVE-3, le mélange: alkyde/diluant réactif (70%/30% w/w) présente une viscosité trop faible : 160 cP. Pour ce dernier composé, il faudra donc utiliser une quantité plus faible.

Tableau 4 : Récapitulatif des viscosités obtenues pour une contrainte maximale.

Alkyde/diluant réactif	Viscosité (cP) pour une contrainte maximale
VIALKYD 70WS (90%) + VEM9 (10%)	4300
VIALKYD 70WS (80%) + VEM9 (20%)	925
VIALKYD 70WS (70%) + VEM9 (30%)	440
VIALKYD 70WS (60%) + VEM9 (40%)	150
VIALKYD 70WS (70%) + DVE-3 (30%)	160
VIALKYD 70WS (70%) + APE (30%)	500
VIALKYD 70WS (70%) + TMPDE90 (30%)	680
VIALKYD 70WS (70%) + TMPO (30%)	700

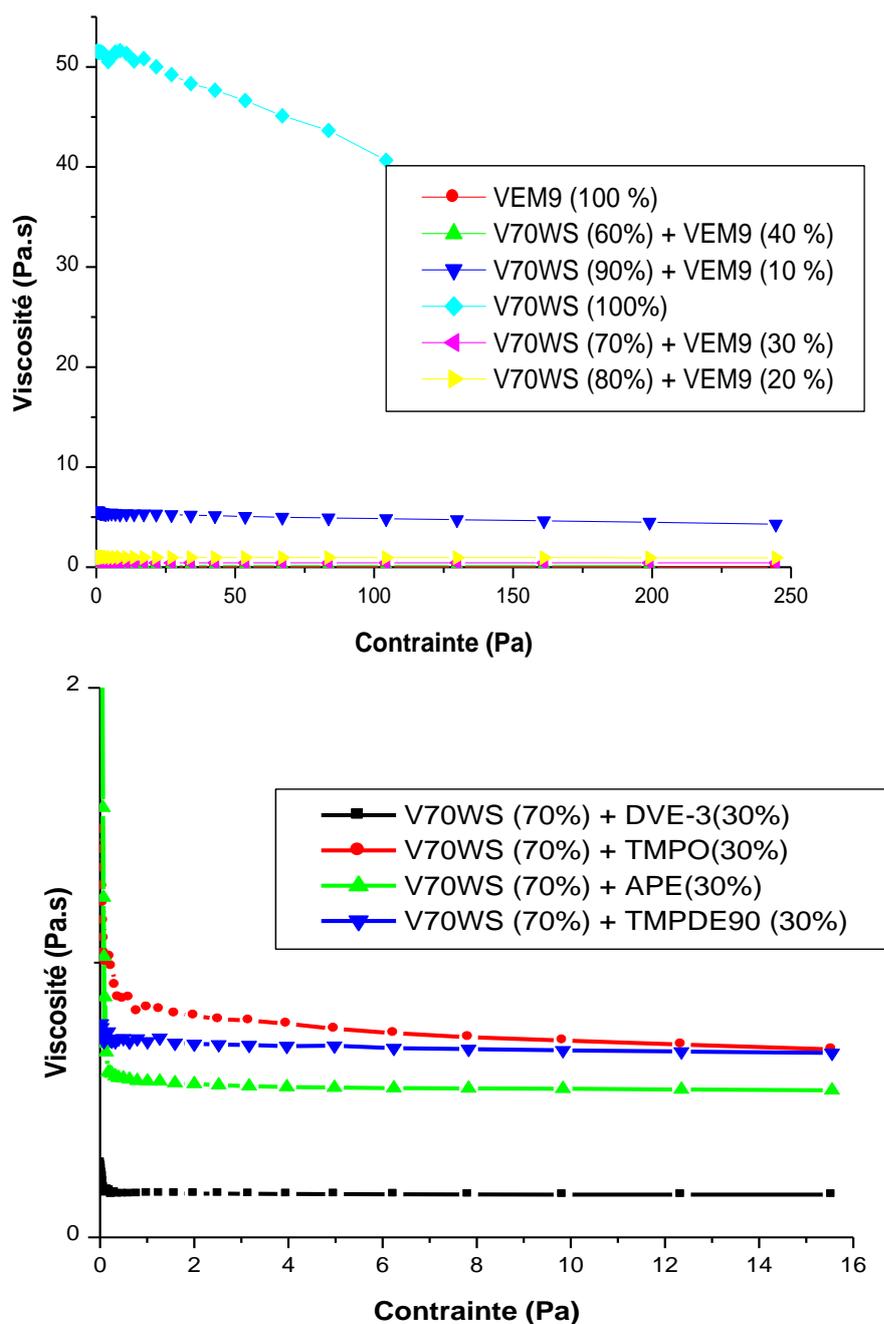


Figure 3 : Profils de viscosité des systèmes " Vialkyd70WS/diluant réactif " en fonction de la contrainte.

4) Etude des propriétés mécaniques finales par DMA

Parmi les systèmes traités ci-dessus, les plus réactifs en photopolymérisation ont été caractérisés aux niveaux des propriétés du polymère final en analyse dynamique mécanique (DMA). En effet, c'est une méthode très efficace pour caractériser les propriétés du matériau obtenu : rigidité, amortissement et température de transition vitreuse par exemple.

Dans notre étude, les mesures DMA ont permis de mettre en évidence la température de transition vitreuse (T_g), le facteur d'amortissement ($\tan \delta$), le module de conservation G' et la perte en cisaillement G'' .

La température de transition vitreuse (T_g), correspond, pour un matériau, à l'intervalle où le matériau passe de l'état caoutchouteux à l'état vitreux [5-6].

Le facteur d'amortissement ($\tan \delta$) est une mesure du rapport de l'énergie dissipée par amortissement à l'énergie élastique conservée puis restituée durant un cycle de déformation sinusoïdale [5]. Le module de conservation G' représente la rigidité du matériau viscoélastique et G'' correspond à la composante visqueuse du matériau [5].

Des pastilles de 1,2 mm d'épaisseur ont été préparées pour réaliser les études d'analyse mécanique dynamique (**Figure 4**). Les différents profils de DMA obtenus sont présentés dans l'annexe de cette partie III.



Figure 4 : Pastille à base d'alkyde pour la DMA.

Le **Tableau 5** récapitule toutes les caractéristiques obtenues lors de cette étude.

D'après le **Tableau 5**, tous les polymères à base d'alkyde possèdent des températures de transition vitreuse assez faibles. Ces faibles valeurs de T_g prouvent le comportement flexible de ces polymères. En effet plus la valeur de la température transition vitreuse sera faible plus le polymère aura un comportement élastique. Il est intéressant de remarquer qu'il y a peu de polymère flexible utilisé en stéréolithographie ce qui constitue une originalité intéressante pour les alkydes.

Le facteur d'amortissement ($\tan \delta$) a été calculé selon l'expression suivante [6]:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

On constate que les $\text{Tan } \delta$ sont toutes comprises entre 0,9 et 1,1 (**Tableau 5**). Les matériaux purement élastiques présentent un facteur d'amortissement situés entre 0 et 1 [5]. Ces valeurs prouvent le caractère élastique de ces polymères. Cette analyse dynamique mécanique a permis de déterminer le caractère élastique des polymères obtenus à base d'alkyde.

Tableau 5 : Caractéristiques obtenues lors de l'étude DMA pour les polymères préparés par photopolymérisation des alkydes par thiol-ène.

Système réactif@405 nm	Tg (°C)	Tan δ	G' (MPa)	G'' (MPa)
V70WS/TRIS/BAPO/S938 (92,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w)	21	1,1	10	2
V474.55WS/TRIS/BAPO/S938 (92,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w)	26	0,9	11	1
SF653/TRIS/BAPO/S938 (92,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w)	18	0,9	10	1
V70WS/TRIS/TMPO/BAPO/S938 (90%/2,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w/w)	13	1,1	20	1
V70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938 (90%/2,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w/w)	16	1	10	2
V70WS/TRIS/DVE-3/BAPO/S938 (90%/2,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w/w)	9,5	1,1	9	1

5) Bilan

Ces différentes techniques de caractérisation ont permis de mettre en évidence différents paramètres concernant les alkydes. La RMN a permis d'évaluer le nombre d'insaturations par chaîne. Cette étude a montré que ce nombre n'a pas de lien direct avec la réactivité des alkydes en photopolymérisation.

Il a été observé par SEC que les alkydes commerciaux appartiennent à la famille des chaînes très longues avec des masses moléculaires assez élevées et la présence d'oligomères ou même polymères.

Le Vialkyd TS 354/70WS est apparu comme le meilleur des alkydes car il est à la fois visqueux (donc peu inhibé par l'oxygène lors de polymérisation) et riche en insaturations.

Avec des faibles valeurs de températures de transition vitreuse, les polymères à base d'alkyde obtenus présentent un caractère élastique et souple ce qui sera une grande originalité en écriture laser et impression 3D.

A travers ce chapitre, la réflexion s'est focalisée sur le fait de mieux cerner la réactivité des alkydes. Les nouvelles résines développées seront par la suite utilisées et expérimentées dans les essais d'impression 3D et d'écriture laser.

Références:

- [1] **a)** Thèse Boyer A., Design de nouveaux synthons dérivés de l'acide oléique : application à la synthèse de polyuréthanes, Université de Bordeaux 1, 2010 ; **b)** Thèse Parkinson M.J., The potential of NMR spectroscopy for the chemical characterisation of alkyd resins in modern fine art, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Victoria & Albert Museum, Royal College of Art, London, 2000.
- [2] Helmut D., gel chromatography, gel filtration, gel permeation, molecular sieves: a laboratory handbook; Springer-Verlag, 1969.
- [3] Guner F.S., Yagci Y., Erciyas T., Prog. Polym.Sci., 31, 638 2006.
- [4] **a)** Le Hoang S., Korhonen H., Liikanen M., Malin M., Nguyen D.L., Weisser J., Walter T., Schnabelrauch M., Seppälä J., RSC Adv., 1, 2016 ; **b)** Corbel S., Dufaud O., Roques-Carnes T., ed. P.J. Bartolo, Springer US, 6, 141, 2011 ; **c)** Dickey M. D., Burns R.L., Kim E.K., Johnson S.C., Stacey N.A., Willson C.G., AIChE Journal 51, 2547, 2005 ; **d)** Jariwala A.S., Ding F, Boddapati A., Breedveld V., Grover M.A., Henderson C.L., Rosen D.W., Rapid Prototyping Journal 17, 168, 2011.
- [5] **a)** Fontanille M., Gnanou Y., chimie et physico-chimie des polymères, Paris, Dunod, Sciences sup. chimie, 586, 2002 ; **b)** Thèse Alonso T., Caractérisation par essais DMA et optimisation du comportement thermomécanique de fils de NiTi-Application à une aiguille médicale déformable, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [6] Thèse Jarousse G., Self adhesion of semi-crystalline polymers between their glass transition temperature and their melting temperature, Université Paris VI, 2004.

Chapitre V : La copolymérisation des alkydes en présence de diluants réactifs

- 1. Introduction**
- 2. Les différents diluants réactifs utilisés**
- 3. Conclusion**

Chapitre V : La copolymérisation des alkydes en présence de diluants réactifs

1) Introduction

L'association de deux monomères a déjà été longuement exploitée en photopolymérisation [1]. Ce type de polymérisation contribue à la formation de copolymères. En effet, la polymérisation simultanée de deux monomères différents permet d'obtenir des copolymères pouvant présenter de nouvelles propriétés [2].

A travers ce chapitre, le Vialkyd TS 354/70WS (noté V70WS) a été associé à différents monomères (diluants réactifs) dans le but de former des copolymères. Le choix de l'alkyde s'est porté sur le V70WS pour sa forte réactivité vue dans le chapitre I. Cette approche a l'avantage de pouvoir abaisser la viscosité de cette résine visqueuse (non utilisable en impression 3D) mais aussi de pouvoir conserver une réactivité élevée grâce aux fonctions réactives introduites.

Dans cette partie, toutes les cinétiques de polymérisation ont été réalisées avec les conditions suivantes :

- LED@405 nm , I = 110 mW/cm²
- barre calibrée de 24 µm pour fixer l'épaisseur du film
- pastille de BaF₂ comme substrat
- sous air

2) Les diluants réactifs utilisés

2a. Le Triéthylène-glycol-divinyl-éther (DVE-3)

Le DVE-3 est un éther vinylique bien connu en polymérisation cationique. Contrairement aux monomères acryliques [3], les éthers vinyliques sont une alternative environnementale. L'éther vinylique ne présente pas de toxicité. Ces monomères sont très réactifs avec des vitesses de polymérisation très rapides [4]. En effet, la photopolymérisation du DVE-3 avec un sel de sulfonium ou d'iodonium atteint très rapidement, en quelques secondes, 100% de conversion [5].

Pour ces raisons, le DVE-3 a été associé au Vialkyd TS 354/70WS dans le but de l'utiliser comme diluant réactif. Les structures des molécules étudiées sont représentées dans le **Schéma 1**.

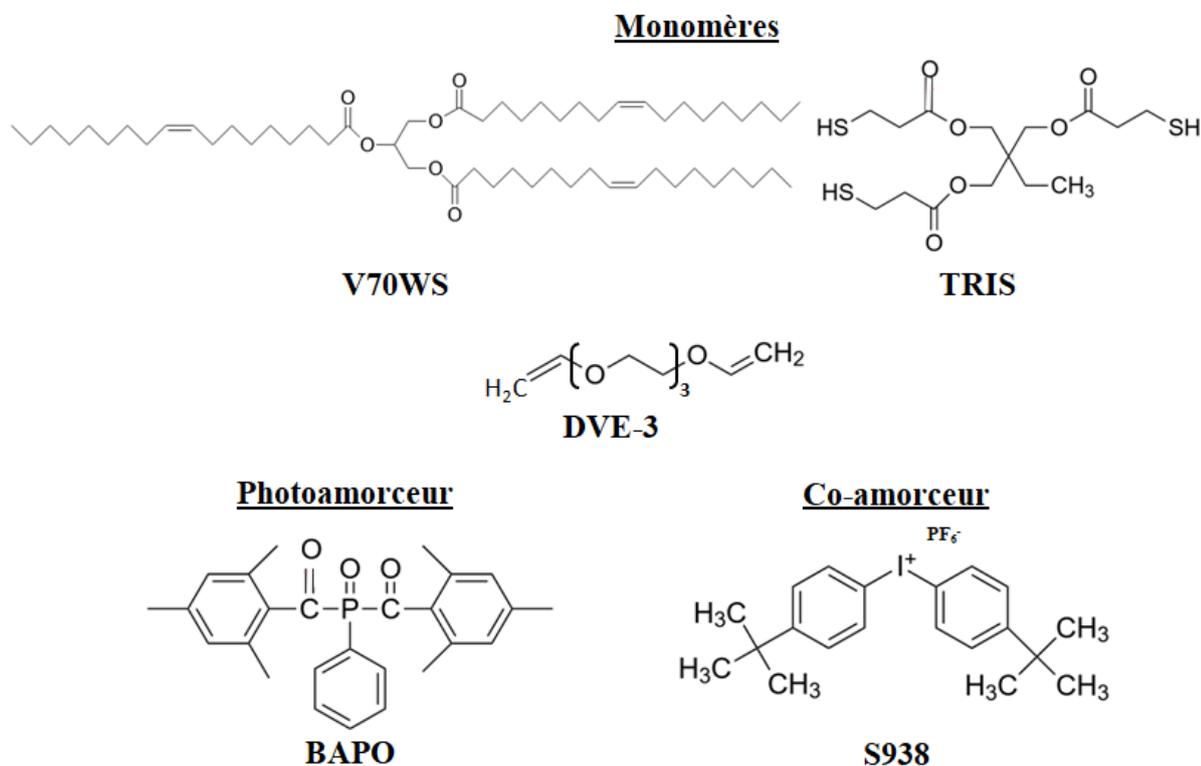


Schéma 1 : Structures des composés utilisés.

Le **Figure 1** représente le profil de polymérisation de la résine V70WS avec le DVE-3. Les fonctions réactives observées en spectroscopie infrarouge sont les doubles liaisons pour l'alkyde et l'éther vinylique. Ces doubles liaisons se situent dans l'intervalle $[1647 ; 1666] \text{ cm}^{-1}$ pour les alkydes et $[1600 ; 1650] \text{ cm}^{-1}$ pour le DVE-3. Ces intervalles étant très proches, les doubles liaisons ont été suivies ensemble en spectroscopie infrarouge en temps réel.

Un taux de conversion très élevé ($\sim 80\%$) a été observé pour les insaturations, sous air, avec la LED@405 nm (**Figure 1**). De plus, le taux de conversion des thiols a été optimisé par rapport au système V70WS/TRIS/BAPO/S938 (Chapitre I). En effet, dans le chapitre I, le taux de conversion des thiols était d'environ 60% pour le système réactionnel le plus réactif. Avec l'apport du DVE-3, la réactivité du TRIS est améliorée et une conversion finale plus élevée est obtenue.

Le caractère enrichi en électron de la double liaison du DVE-3 peut expliquer cette amélioration avec une participation à la réaction thiol-ène mais aussi une homopolymérisation en cationique.

Les fonctions thiols et les insaturations suivent des profils très similaires (**Figure 1**). La combinaison {alkyde+éther vinylique} permet donc des excellents taux de conversion finale. La présence du DVE-3 dans le système réactionnel avec l'alkyde joue clairement un double rôle ; il permet à la fois d'obtenir des copolymères tout en modifiant la viscosité du système (chapitre IV). Dans ce chapitre précédent, il a été vu que la viscosité de système diminuait avec l'ajout du DVE-3.

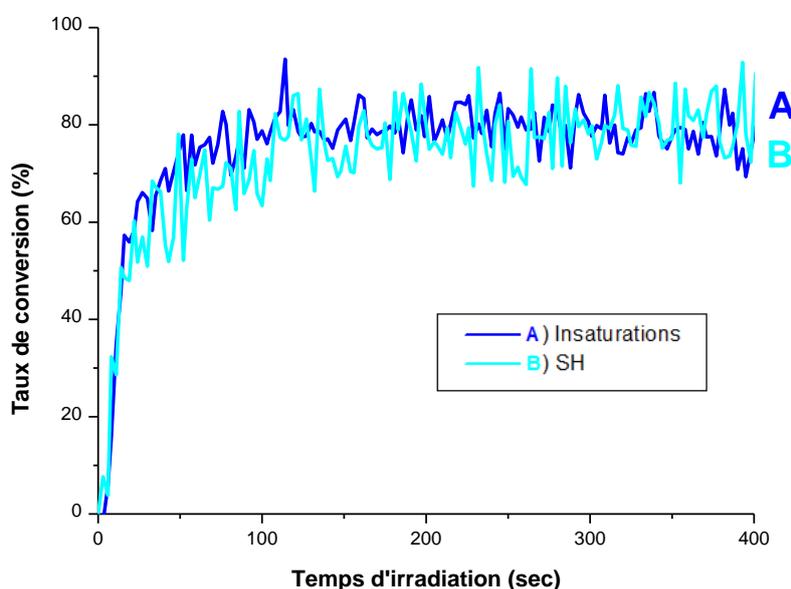


Figure 1 : Profils de photopolymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour le système V70WS/TRIS/DVE-3/BAPO/S938 (85%/2,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w/w) sous air : A) Insaturations [1600 ; 1666] cm^{-1} ; B) SH [2552 ; 2599] cm^{-1} . Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

2b. Les vinyles esters : VEM9 & VEM10

Le Vinyl Ester Monomer 9 (VEM9) et le Vinyl Ester Monomer 10 (VEM10) représentent la famille des vinyles esters avec une structure ramifiée et riche en carbone (**Schéma 2**). Ces deux monomères possèdent des structures assez similaires. Leurs principales caractéristiques sont:

- l'insaturation pourra réagir par réaction thiol-ène avec les insaturations des alkydes.
- une structure tertiaire ramifiée avec des groupes d'hydrocarbures volumineux et hydrophobes

- une faible dégradation sous lumière UV
- un apport aux propriétés mécaniques du polymère formé suite à une copolymérisation.

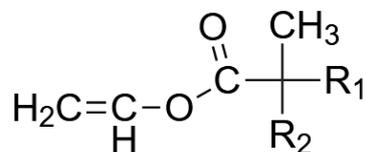


Schéma 2 : Structure générale du VEM9 & du VEM10 où R₁ et R₂ représentent des hydrocarbures.

La **Figure 2** représente les profils de polymérisation de l'association {alkyde + VEM9 ou VEM10} sous irradiation à 405 nm. Le taux de thiol dans ces résines a été optimisé afin d'obtenir un taux de conversion très élevé (ici de l'ordre de 90%).

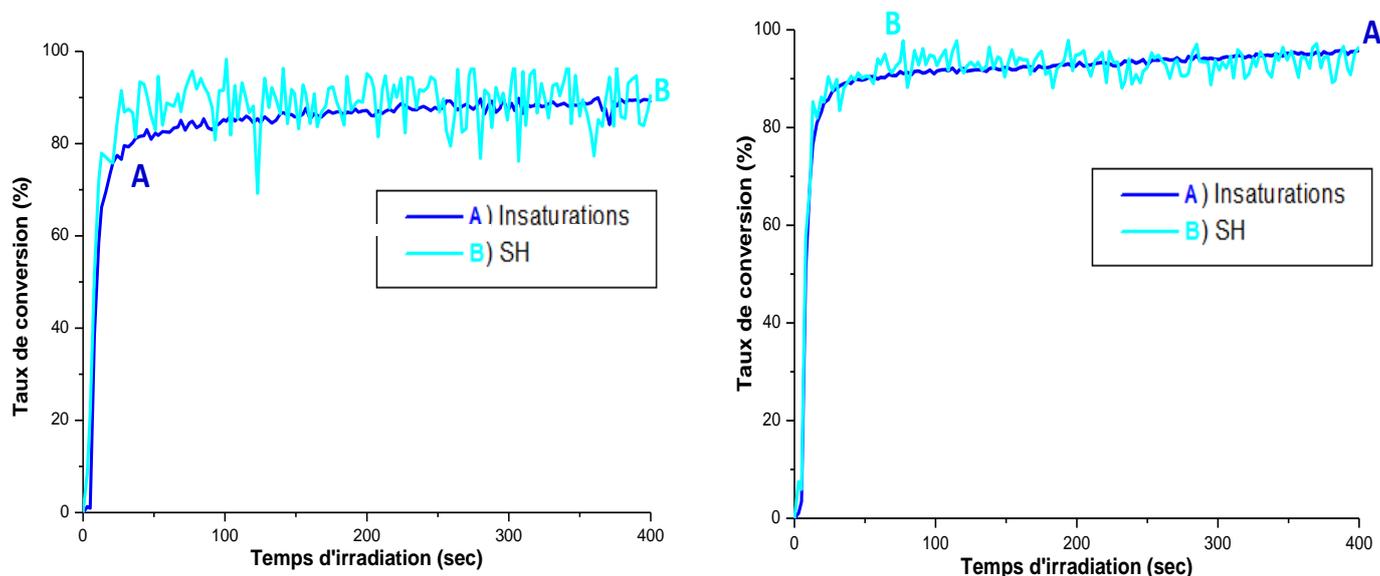


Figure 2 : Profils de photopolymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour le système V70WS/TRIS/Vinyl Ester/BAPO/S938 (85%/2,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w/w) sous air : A) VEM9 ; B) VEM10. Irradiation avec une LED@405 nm (I = 110 mW/cm²). L'irradiation démarre pour t=10 sec.

On peut clairement observer que la conversion des thiols a été améliorée grâce à l'ajout du VEM9 ou du VEM10. Cela met bien en évidence que les vinyliques esters réagissent de manière favorable avec le TRIS par thiol-ène. La combinaison du vinyle ester avec l'alkyde permet à la fois d'améliorer les taux de conversion des fonctions thiols et de réduire la viscosité du système réactionnel.

2c. Les systèmes allyliques

Dans un dernier temps, les alkydes ont été associés aux systèmes allyliques comme diluants réactifs. Les monomères allyliques utilisés sont représentés dans le **Schéma 3**. Les allyliques, comme les alkydes, possèdent une insaturation pouvant être impliquée dans une réaction thiol-ène.

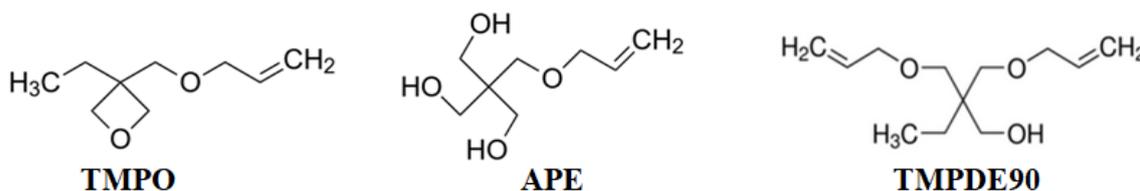


Schéma 3 : Structures des allyliques utilisés.

2c.1. APE

L'allyle pentaérythritol (APE) est la première résine allylique étudiée. D'après la **Figure 3**, l'association de la fonction allylique avec l'alkyde semble être favorable à la formation d'un réseau réticulé par procédé thiol-ène.

Les taux de conversion sont élevés ; en moins de 50 secondes, les taux de conversion des insaturations et des thiols atteignent les 60% et 93% respectivement. Dans ce cas, la conversion des thiols est supérieure, ce qui peut être dû à un excès de doubles liaisons dans le milieu. Ces systèmes, par manque de temps, n'ont pas pu être optimisés plus en détails

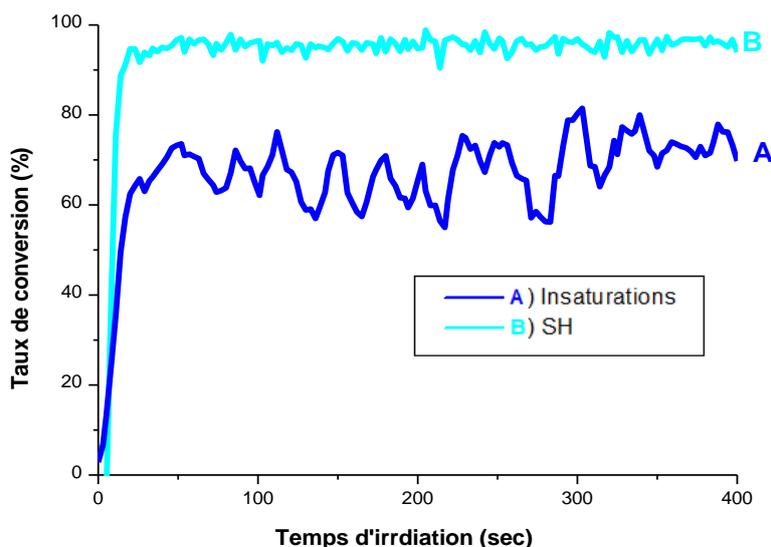


Figure 3 : Profils de photopolymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour le système V70WS/TRIS/APE/BAPO/S938 (85%/2,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w/w) sous air : A) Insaturations [1600 ; 1666] cm^{-1} ; B) SH [2552 ; 2599] cm^{-1} . Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

2c.2. TMPDE90

Une autre combinaison a été réalisée avec le triméthylolpropane diallyl éther 90 (TMPDE 90). Sur la **Figure 4**, une polymérisation très rapide a été obtenue. Dans le même cas qu'avec l'APE, le taux de conversion des thiols est plus élevé que celui des insaturations. Là encore, une optimisation plus poussée n'a pas été réalisée mais il est intéressant de remarquer que nous sommes proches des 100% de conversion en thiols.

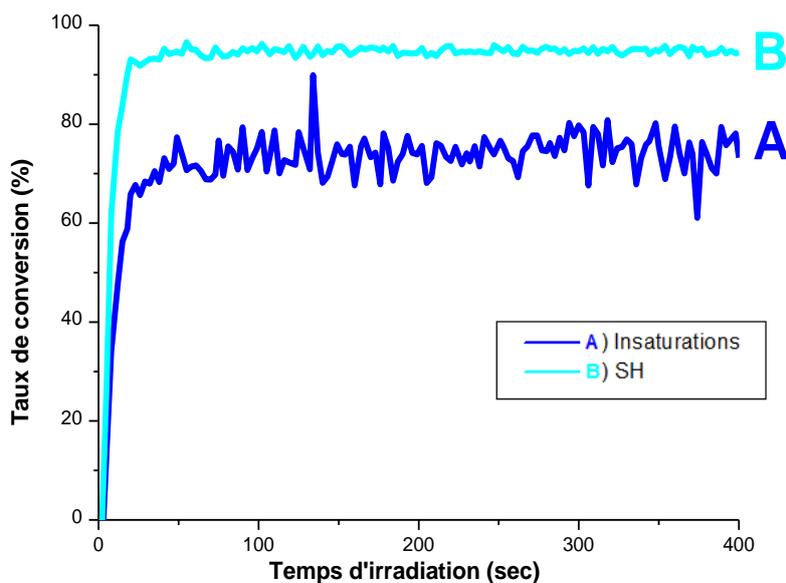


Figure 4 : Profils de photopolymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour le système V70WS/TRIS/TMPDE90/BAPO/S938 (85%/2,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w/w) sous air : A) Insaturations [1600 ; 1666] cm^{-1} ; B) SH [2552 ; 2599] cm^{-1} . Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

2c.3. TMPO

En présence de triméthylolpropane oxétane (TMPO) et d'alkyde V70WS, un taux de conversion maximum de 100% a été observé pour les insaturations, tandis que pour les thiols, le taux de conversion avoisine les 80% (**Figure 5**).

La fonction allylique la plus favorable à la polymérisation avec l'alkyde semble être le TMPO car la conversion en insaturation est proche de 100%. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un groupement époxy présent sur sa chaîne carbonée (**Schéma 3**). Le groupement est connu pour sa forte réactivité en polymérisation cationique [6-7]. Une part de polymérisation cationique amorcée par le systèmes BAPO/S938 en parallèle à la réaction thiol-ène peut être attendue améliorant la densité de réticulation du réseau.

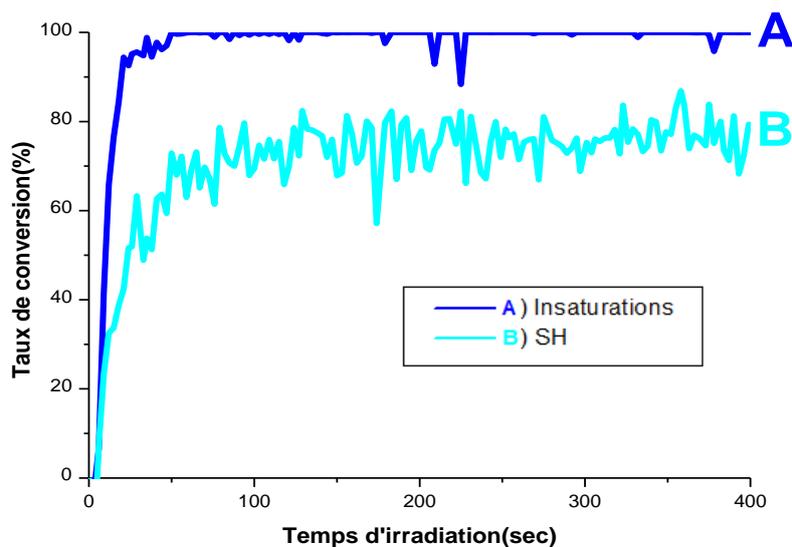


Figure 5 : Profils de photopolymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour le système V70WS/TRIS/TMPO/BAPO/S938 (85%/2,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w/w) sous air : A) Insaturations [1600 ; 1666] cm^{-1} ; B) SH [2552 ; 2599] cm^{-1} . Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). L'irradiation démarre pour $t=10 \text{ sec}$.

3) Conclusion

A travers ce chapitre, il a été démontré qu'il est possible d'utiliser différents diluants réactifs (vinyliques éthers, allyliques, vinyliques esters) qui participeront au procédé thiol-ène.

Même si une optimisation n'a pas été réalisée en détail, l'ajout de ces différents composés au sein du système réactionnel permet d'optimiser nettement les taux de conversion des fonctions thiols.

D'après le **Tableau 1**, le VEM9 et le VEM10 sont les monomères les plus favorables à la formation de réseaux réticulés avec des taux de conversion en insaturations et en thiols très élevés (90%). Dans ce tableau, la quantité de thiol (2,5%) a été en partie optimisée pour obtenir des systèmes réactifs.

Les co-monomères jouent également le rôle de diluant réactif en diminuant la viscosité du système réactionnel (voir chapitre IV).

Tableau 1 : Récapitulatif de la réactivité des différents systèmes étudiés @405 nm

Systèmes réactionnels	Taux de conversion des insaturations à 400 sec. (%)	Taux de conversion des thiols à 400 sec. (%)	Réactivité
V70WS/TRIS/DVE-3/BAPO/S938 (85%/2,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w/w)	80	78	++
V70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938 (85%/2,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w/w)	90	90	+++
V70WS/TRIS/VEM10/BAPO/S938 (85%/2,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w/w)	90	90	+++
V70WS/TRIS/APE/BAPO/S938 (85%/2,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w/w)	70	95	++
V70WS/TRIS/TMPDE90/BAPO/S938 (85%/2,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w/w)	75	95	++
V70WS/TRIS/TMPO/BAPO/S938 (85%/2,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w/w)	100	75	++

+++ : très forte réactivité ; ++ : forte réactivité

Des époxydes ont aussi été testés comme diluants réactifs, cependant le taux de conversion des fonctions époxydes restait faible. Le diluant réactif doit donc contenir des insaturations.

Références:

- [1] **a)** Kalita H., Selvakumar S., Jayasooriyamu A., Fernando S., Samanta S., Bahr J., Alam S., Sibi M., Vold J., Ulven C., Chisholm B.J., *Green Chem.*, 16, 1974, 2014 ; **b)** Molina-Gutiérrez S., Ladmiral V., Bongiovanni R., Caillol S., Lacroix-Desmazes Patrick, *Green Chem.*, 21, 36, 2019.
- [2] **a)** Thèse Dronet S., Matériaux nanostructurés obtenus par combinaison de polymérisation radicalaire contrôlée et mélangeage réactif, Université de Pierre et Marie Curie, 2009 ; **b)** Alfrey T., Goldfinger G., *J. Chem. Phys.*, 14, 115, 1946.
- [3] **a)** Decker C., Decker D., *Polymer*, 38, 2229, 1997 ; **b)** Crivello J.V., Conlon D.A., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 21, 1785, 1983 ; **c)** Yagci Y., Acar M., Hizal G., Yildirim H., Baysal B., *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 154, 169, 1987.
- [4] **a)** Crivello J.V., Lee J.L., Conlon D.A., in : *Proceedings of the Radcure Conference*, Chicago, SME, Dearborn, MI, 4,1982 ; **b)** Decker C., Bianchi C., Decker D., Morel F., *Prog. Org. Coat.*, 42, 253, 2001.
- [5] Decker C., *Progr. Polym. Sci.* 21, 593, 1996.
- [6] Crivello J.V., Sangermano M., *J. Polym. Sci., Part A : Chem.*, 39, 343, 2001.
- [7] Chappelow C.C., Pinzino C.S., Power M.D., Holder A.J., Morill J.A., Jeang L., Eick J.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 314, 2002.

Chapitre VI : Polymérisation en profondeur : les alkydes pour l'accès aux échantillons épais

- 1. Principe**
- 2. Résultats**
- 3. « Dark » polymérisation**

Chapitre VI : Polymérisation en profondeur : les alkydes pour l'accès aux échantillons épais

1) Principe

De nos jours, la polymérisation des échantillons épais (= polymérisation en profondeur) prend sa place dans divers domaines : dentisterie, matériaux composites, colles, stéréolithographie [1-7]... Cette polymérisation d'échantillon épais était souvent considérée comme difficile car la pénétration de la lumière peut être un facteur très limitant.

Dans les chapitres précédents, les polymérisations ont été toutes réalisées en couche mince (24 μm). Il a été vu que les alkydes étaient favorables à la formation d'une couche fine de polymère sous irradiation à 405 nm. Pour cette raison, une polymérisation en couche épaisse a été tentée à travers ce chapitre. Cela sera d'une importance capitale pour les applications en impression 3D car cela peut permettre de réduire fortement le nombre de couches à imprimer si on peut travailler avec des couches plus épaisses. Il en résultera l'obtention de l'objet 3D en un temps réduit.

Le Vialkyd TS 354/70WS (V70WS) a été sélectionné pour cette étude. Les structures chimiques des réactifs utilisés dans ce chapitre sont reportées dans le **Schéma 1**. Le principe de la polymérisation en profondeur est décrit dans la **Figure 1**.

Un moule contenant deux centimètres du mélange réactionnel à l'état liquide est placé en dessous de la Diode Electro Luminescente (LED) à 405 nm. L'intensité de la LED est de 110 mW/cm². Après irradiation, le moule est cassé pour récupérer le polymère qui s'est formé, on peut alors mesurer l'épaisseur polymérisée.

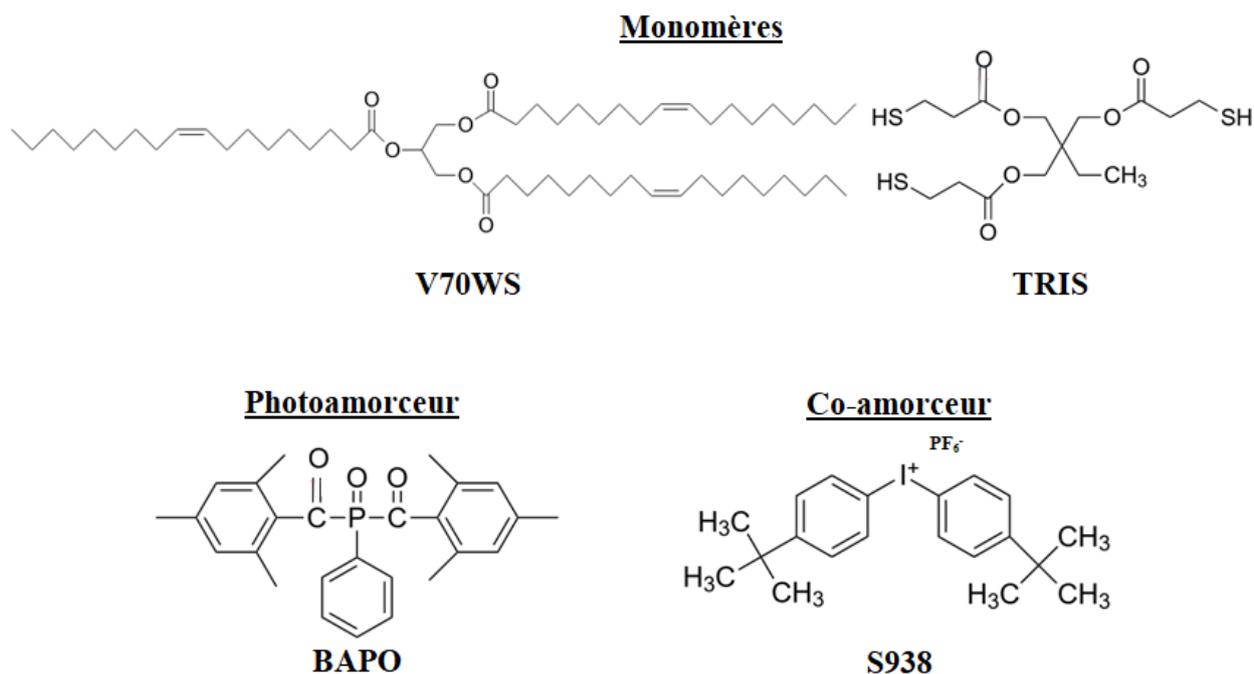


Schéma 1 : Structures des composés utilisés.

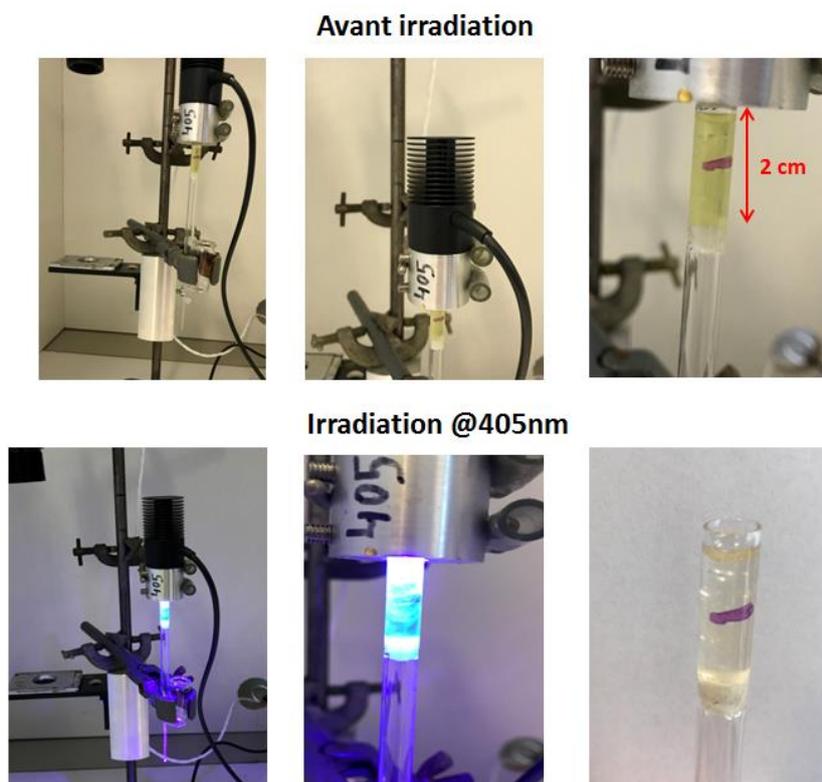


Figure 1 : Principe de la polymérisation en profondeur (irradiation par la surface à la verticale de l'échantillon).
 Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$) .

2) Résultats

Les premiers résultats obtenus sont illustrés par la **Figure 2**. Le système utilisé est le suivant : V 70WS/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w). Il avait été observé que ce système réactionnel était très favorable à la formation de réseaux polymères en couche fine (Chapitre I).

Ce système réactionnel a été irradié pendant 5 minutes. Un polymère, à base d'alkyde, ayant une épaisseur de deux centimètres est obtenu (**Figure 2**). Après démoulage, le polymère ne présente aucun aspect collant. Il est totalement « tack-free ». Cela signifie que toute la résine liquide (V 70WS/TRIS/BAPO/S938) a polymérisé. Le polymère présente une excellente rigidité. Ces résultats montrent bien qu'il est possible d'obtenir des polymères épais avec une résine alkyde par voie photochimique.

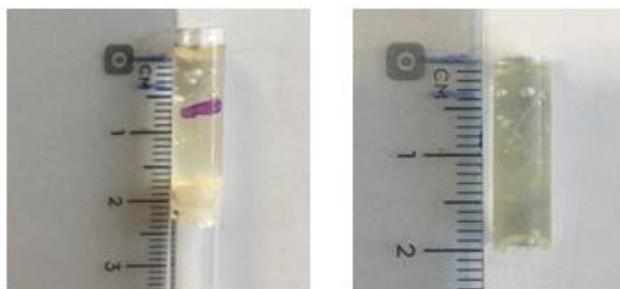


Figure 2 : Polymère obtenu pour le système V 70WS/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w). Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$). Temps d'irradiation : 5 min.

- Effet du temps d'irradiation avec la LED@405 nm

Par la suite, le temps d'irradiation de la LED a été écourté. Le polymère obtenu a été étudié à différents temps d'irradiation puisque le but principal est d'obtenir un polymère à des temps d'irradiation assez courts.

La **Figure 3** représente l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'irradiation. Plus le temps d'irradiation est réduit, plus cette épaisseur diminue.

À 5 minutes d'irradiation avec la LED@405 nm, un polymère de 1,7 cm a été obtenu alors qu'à 15 secondes d'irradiation le polymère formé mesure uniquement 0,4 cm. La hauteur du polymère diminue donc de manière progressive par rapport au temps d'exposition à la source lumineuse. Le résultat obtenu pour 15 secondes d'irradiation est cependant remarquable

(ce temps correspond classiquement au temps d'impression d'une couche) car l'épaisseur polymérisée est déjà très élevée.

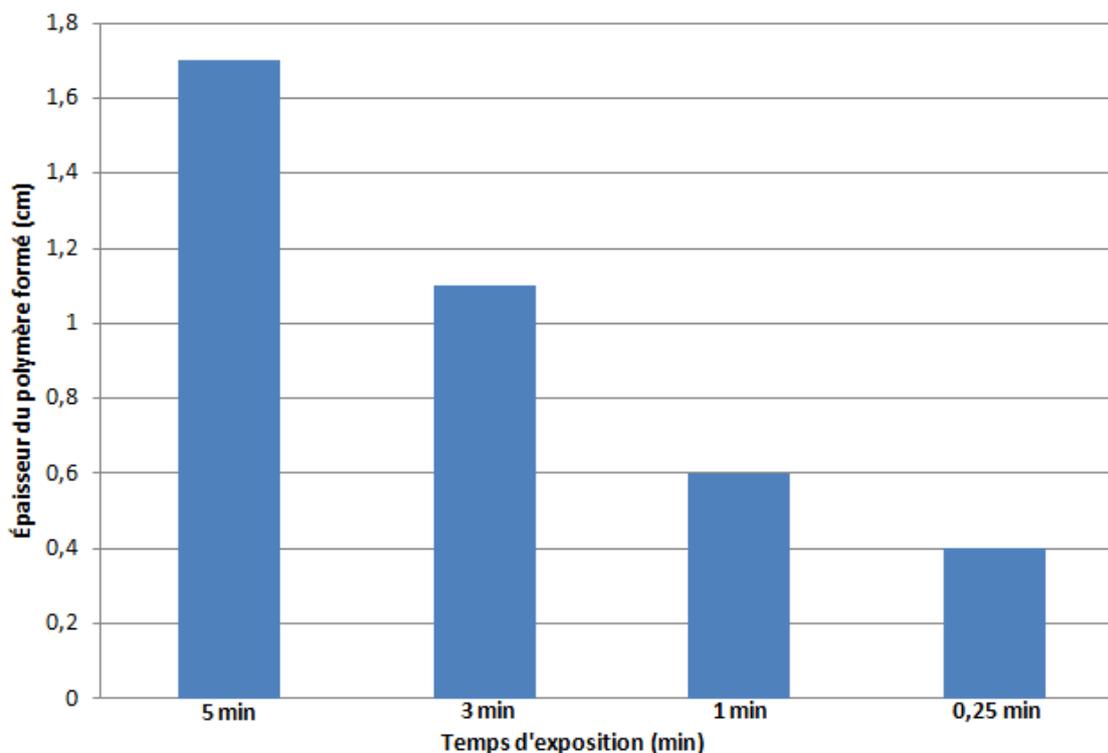


Figure 3 : Epaisseurs des polymères obtenus pour le système V 70WS/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w) en fonction du temps d'irradiation. Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110 \text{ mW/cm}^2$).

3) « Dark » polymérisation

Les résultats obtenus sur la **Figure 3** ont été répétés plusieurs fois afin d'analyser la reproductibilité. Les moules, contenant le mélange réactionnel, ont été irradiés pendant différentes durées : 0,25, 1, 3 et 5 minutes. Puis, ils ont été stockés dans l'obscurité pendant une période de 7 jours à température ambiante (**Figure 4**).

Après 7 jours de stockage, les moules ont été cassés pour récupérer les polymères. Il a été observé que la polymérisation a continué même en l'absence de lumière.

Pour l'échantillon irradié pendant une durée de 5 minutes (**Figure 4A**), il a été observé qu'un polymère de 1,7 centimètre s'est formé. Ce même moule a été placé dans l'obscurité pendant 7 jours. Puis le polymère a été démoulé et on a constaté qu'il mesurait 2,2 centimètres. La polymérisation a donc continué malgré l'absence de lumière.

Il y a bien donc un phénomène de « dark polymérisation », c'est-à-dire que le polymère préalablement irradié continue à polymériser en l'absence totale de lumière. Ce résultat est en accord avec un mécanisme thiol-ène pour lequel l'étape de réticulation (addition/transfert) ne nécessite pas de lumière. Seul l'amorçage nécessite la lumière, la réaction peut ensuite continuer lentement dans le noir.

Le même phénomène de « dark polymérisation » a été également observé pour des temps d'irradiation de 0,25, 1 et 3 minutes (**Figure 4B, 4C et 4D**). Une participation de l'oxygène à la polymérisation au noir peut aussi être attendue [8-9].

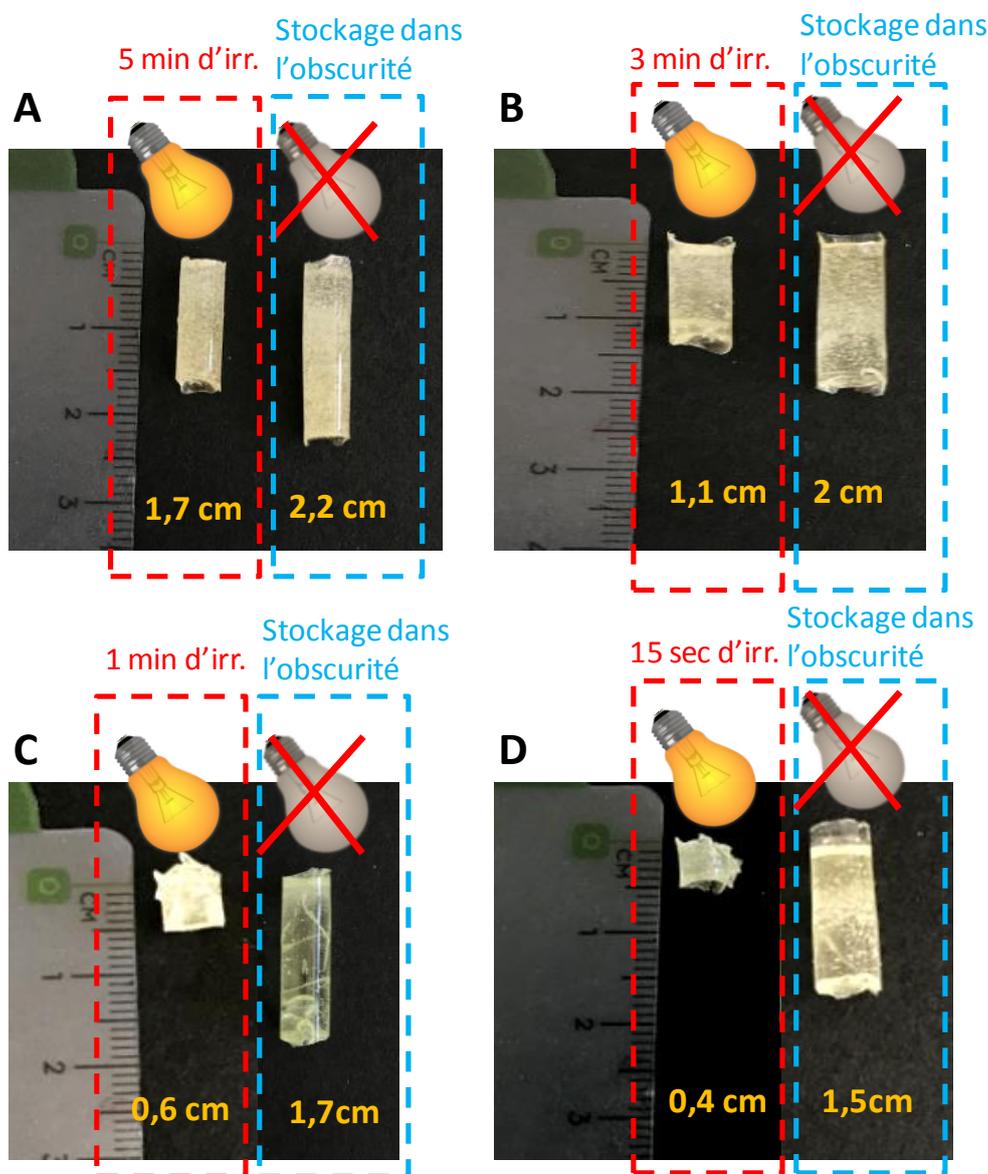


Figure 4 : Polymères obtenus pour le système V 70WS/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w) : A) 5 min. d'irradiation ; 1 semaine dans l'obscurité ; B) 3 min. d'irradiation ; 1 semaine dans l'obscurité ; C) 1 min. d'irradiation ; 1 semaine dans l'obscurité ; D) 15 sec. d'irradiation ; 1 semaine dans l'obscurité. Irradiation avec une LED@405 nm ($I = 110\text{mW/cm}^2$).

En stéréolithographie, une fois la pièce formée ; elle subit une dernière étape de « post curing ». La pièce est soumise à une étape de durcissement soit photochimique soit thermique afin de se solidifier totalement.

Avec ce système à base d'alkyde (**Schéma 1**), cette étape de « post curing » pourrait être évitée. En effet, il a été démontré que le système à base d'alkyde continue à polymériser même en absence de lumière (**Figure 4**).

De plus, ce phénomène peut être bénéfique pour différentes applications industrielles nécessitant un temps d'irradiation court (synthèse de composites pour lesquels des zones d'ombre sont attendues).

Références :

- [1] Tumbleston J.R., Shirvanyants D., Ermoshkin N., Januszewicz R., Johnson A.R., Kelly D., Chen K., Pinschmidt R., Rolland J.P., Ermoshkin A., Samulski E.T., DeSimone J.M., *Science*, 347, 1349, 2015.
- [2] Chiappone A., Fantino E., Roppolo I., Lorusso M., Manfredi D., Fino P., Pirri C.F., Calignano F., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 5627, 2016.
- [3] Credi C., Fiorese A., Tironi M., Bernasconi R., Magagnin L., Levi M., Turri S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 26332, 2016.
- [4] Mao Y., Yu K., Isakov M.S., Wu J., Dunn M. L., Qi J.H., *Sci. Rep.*, 5, 13616, 2015.
- [5] a) Dawood A., Marti B. M., Sauret-Jackson V., Darwood A., *Br. Dent. J.*, 219, 521, 2015 ;
b) Lipton J. I., Cutler M., Nigl F., Cohen D., Lipson H., *Trends Food Sci. Technol.*, 43, 114, 2015 ;
c) Sun J., Zhou W., Huang D., Fuh J.H., Hong G., *Food Bioprocess Technol.*, 8, 1605, 2015.
- [6] Ebead U.A., Neale K.W., *Can. J. Civ. Eng.*, 34, 367, 2007.
- [7] Narayan V., Scranton A.B., *Trends Polym.Sci.*, 5, 415, 1997.
- [8] Van Gorkum R., Bouwman E., *Coord. Chem.*, 249, 1709, 2005.
- [9] Oyman Z.O., Ming W., Van der Linde R., *Prog. Org. Coat.*, 48, 80, 2003.

Chapitre VII : Applications des résines alkydes tout-organique développées

- 1. Introduction**
- 2. Matériaux composites**
- 3. Impression 2D/3D**
- 4. Caractérisations**
- 5. Conclusion**

Chapitre VII : Applications des résines alkydes tout-organique développées

1) Introduction

A travers les chapitres précédents, il a été démontré qu'il était possible de photopolymériser des résines alkydes par une approche tout organique en utilisant un système amorceur radicalaire avec une LED émettant à 405 nm. Nous avons donc pu remplacer les catalyseurs métalliques (e.g. cobalt) et avec des temps très courts de polymérisation.

L'objectif principal étant de développer une résine photosensible à base d'alkyde à une longueur d'onde de 405 nm pour l'impression 3D, ce chapitre a été orienté sur les applications possibles avec les meilleurs systèmes développés précédemment.

Pour ces essais, les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques telle que la microscopie optique numérique et la profilométrie.

2) Matériaux composites

Les matériaux composites correspondent à une association de charges avec des matrices polymères qui sont soit thermodurcissables, soit thermoplastiques. Le polymère est renforcé par les charges (fibres, billes...). Le composite devient alors bien plus rigide et plus résistant que le polymère seul. De nos jours, les composites à matrices polymères commencent à prendre leur place sur le marché industriel dans des secteurs comme l'automobile, l'aéronautique ou la robotique [1-2].

Les composites présentent de nombreux avantages illustrés dans la **Figure 1**.

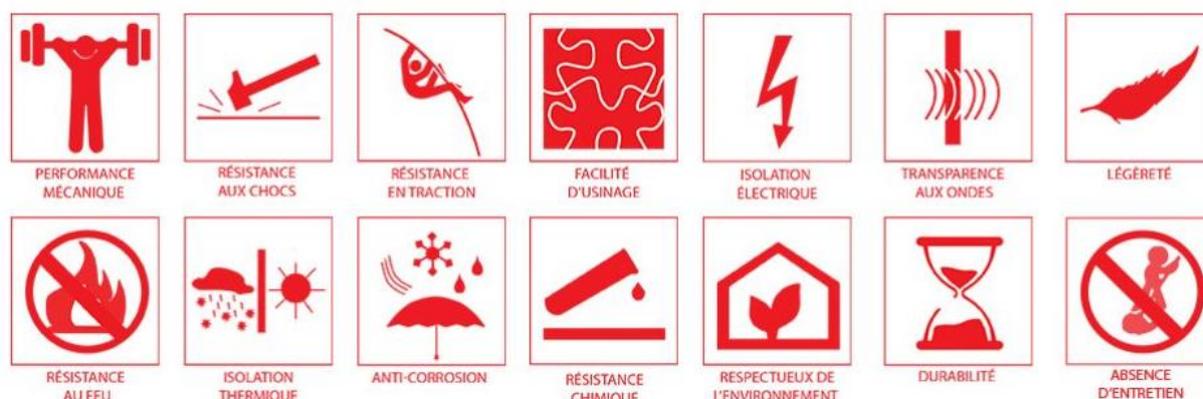


Figure 1 : Avantages des matériaux composites.

2a. Composites alkyde/fibres de verre

Dans un premier temps, la charge utilisée est un tissu de fibre de verre. La résine alkyde a été renforcée par ce tissu. La matrice utilisée est composée par les réactifs suivants : V70WS/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w). Ce choix peut s'expliquer par la forte réactivité de ce système (vu précédemment).

Les conditions de composition sont les suivantes : 50% en masse de fibres de verre et 50% en masse de résine photosensible à base d'alkyde.

Les sources lumineuses d'irradiation utilisées sont le convoyeur UV (lampe Hg-Fe) d'une intensité de 850 mW/cm² et une LED à 395 nm d'intensité 4W/cm².

Sur la face RECTO (directement insolée), les polymères renforcés par les fibres de verre sont entièrement secs au premier passage que ce soit avec le convoyeur UV ou avec la LED@395 nm (**Figures 2 et 3**).

Cependant après la première exposition à la source d'irradiation la face VERSO reste liquide c'est-à-dire qu'elle n'a pas photopolymérisé. Le premier passage sous UV ou sous la LED@395 nm n'a pas été suffisant pour obtenir une polymérisation totale en profondeur. Avec la présence de charge, la pénétration de la lumière est probablement réduite.

Le VERSO du composite devient entièrement sec seulement après 7 passages sous la source d'irradiation (convoyeur UV ou LED@395 nm). Cependant, ce nombre de passage reste trop élevé pour des applications industrielles.

Pour remédier à ce problème, cette même expérience a été répétée. Les fibres imprégnées par le système à base d'alkyde, sont passées une seule fois sous le convoyeur UV (ou la LED@395 nm) et sont placées dans l'obscurité pendant 7 jours.

Après ce stockage de 7 jours, les fibres de verre sont sèches entièrement « tack-free » sur les deux faces RECTO et VERSO. Le phénomène de « dark » polymérisation, observé dans le chapitre précédent, a lieu aussi dans les composites. Ceci est intéressant, un seul passage sera suffisant, la « dark » polymérisation (lente) réticulera le composite en profondeur lors du stockage.



Figure 2 : Renfort : une couche de fibres de verre ; matrice : V 70WS/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w).
Vitesse de passage : 2 m/min. Irradiation avec une LED@395nm (I = 4 W/cm²).



Figure 3 : Renfort : une couche fibres de verre ; matrice : V 70WS/TRIS/BAPO/S938 (90%/10%/3%/2% w/w/w/w).
Vitesse de passage : 2 m/min. Irradiation avec un convoyeur UV (lampe Hg-Fe) (I = 850 mW/cm²).

2b. Composites alkyde/fibres de carbone

Les fibres de carbone ont été choisies comme autre type de charge. Les fibres de carbone sont connues pour leur opacité (elles ne vont pas laisser pénétrer la lumière à travers leurs surfaces). **La photopolymérisation des fibres de carbone imprégnées par un système à base d'alkyde est donc un challenge.**

Les fibres de carbone ont été imprégnées par la même matrice : V70WS/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w). Les conditions sont les suivantes : 50% en masse de fibres de carbone et 50% en masse de résine photosensible à base d'alkyde.

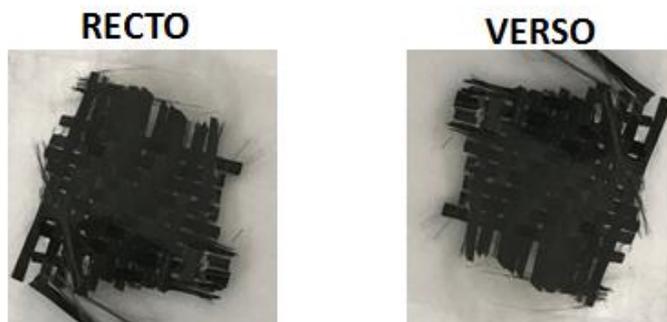


Figure 4 : Renfort : une couche de fibres de carbone ; matrice : V 70WS/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w).
Vitesse de passage : 2 m/min. Irradiation avec une LED@395 nm ($I = 4 \text{ W/cm}^2$).



Figure 5 : Renfort : une couche de fibres de carbone ; matrice : V 70WS/TRIS/BAPO/S938 (90%/10%/3%/2% w/w/w/w).
Vitesse de passage : 2 m/min. Irradiation avec un convoyeur UV (lampe Hg-Fe) ($I = 850 \text{ mW/cm}^2$).

Les mêmes résultats, que précédemment, ont été obtenus avec les fibres de carbone. Au premier passage avec le convoyeur UV ou avec la LED@395 nm, la face RECTO devient entièrement sèche (**Figures 4 et 5**). Il y a bien une polymérisation très rapide de la surface.

Cependant il est observé que le VERSO reste liquide. Au bout de 7 passages, la face VERSO devient entièrement sèche.

Au stockage dans l'obscurité pendant 7 jours, les fibres de carbone recouvertes d'alkyde présentent également une « dark » polymérisation.

En conclusion, il a été possible de préparer des composites fibres de verre et fibres de carbone par un système réactionnel photosensible à base d'alkyde. Ceci constitue une originalité, car il y a peu de composites préparées par photopolymérisation.

Ce matériau composite devient sec au bout quelques passages sous la source d'irradiation. Une autre alternative est de démarrer la polymérisation en un seul passage, puis stocker à l'obscurité pendant quelques jours pour obtenir des composites entièrement polymérisés.

3) Impression 2D/3D

A travers cette partie, les résines alkydes ont été testées en impression 2D/3D. Pour cela deux méthodes d'impressions ont été utilisées : le projecteur LED simulant l'impression 3D de type DLP ainsi que l'imprimante laser.

3a. Projecteur LED

Le montage avec le projecteur LED est utilisé pour le système réactionnel suivant : V70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938/bleu de méthylène. Les quantités stœchiométriques en masse sont respectivement 84,8%/2,5%/7,5%/3%/2%/0,2%. Le bleu de méthylène permet de mieux visualiser le polymère formé en 2D/3D.

La source lumineuse utilisée est la LED à 405nm avec une intensité de 230 mW/cm². Le mélange réactionnel est appliqué sur du verre à une épaisseur de 25 µm. Les objets ont été réalisés à différents temps d'irradiation (**Figure 6**).

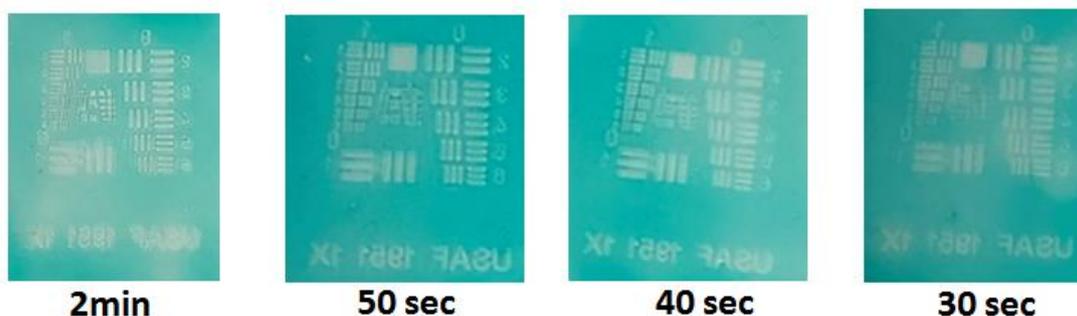


Figure 6 : Polymères obtenus pour une insolation du système V 70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938/Bleu de méthylène (84,8%/2,5%/7,5%/3%/2%/0,2% w/w/w/w/w/w) à différents temps d'irradiation. Irradiation avec une LED@405 nm (I = 230 mW/cm²). Support : verre.

D'après la **Figure 6**, plus le temps d'irradiation est diminué plus l'image est nette. L'image obtenue à 30 secondes possède une meilleure résolution spatiale que l'image irradiée 2 minutes. Cette différence de résolution entre les images peut être due à la diffusion de la lumière sur le support lorsque le temps d'irradiation est élevé. Les zones irradiées subissent un « bleaching » [3] c'est-à-dire un changement de couleur (**Figure 6**). Après irradiation, ces zones deviennent transparentes.

3b. Impression laser

Des exemples de résultats obtenus lors de nos différents essais par impression laser sont illustrés sur la **Figure 7**. On observe également une propagation de la polymérisation dans les zones non insolées avec l'imprimante laser, tout comme, avec le projecteur LED.

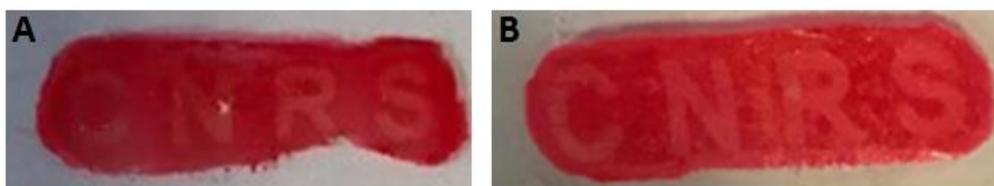


Figure 7 : Polymères obtenus par écriture laser avec : V 70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938/Ethyl Red (84,8%/2,5%/7,5%/3%/2%/0,2% w/w/w/w/w/w) ; B) V 70WS/TRIS/VEM10/BAPO/S938/Ethyl Red (84,8%/2,5%/7,5%/3%/2%/0,2% w/w/w/w/w/w°. Irradiation avec une diode laser @405 nm. Support : verre.

Pour remédier à ce problème, un autre support a été utilisé. Le mélange réactionnel à base d'alkyde a été appliqué sur de l'aluminium qui ne diffuse plus la lumière.

Les **Figures 8 et 9** illustrent les échantillons obtenus. Les images sont très précises et ne présentent pas de propagation de la polymérisation autour de l'image.

Après l'étape de nettoyage avec un mélange d'éthanol et d'acétone (50%/50% w/w), les images sont très nettes et uniformes. Ces résultats ont été obtenus à des temps d'irradiation très rapides. Une résolution de la taille du spot laser (~50 μm) est obtenue.

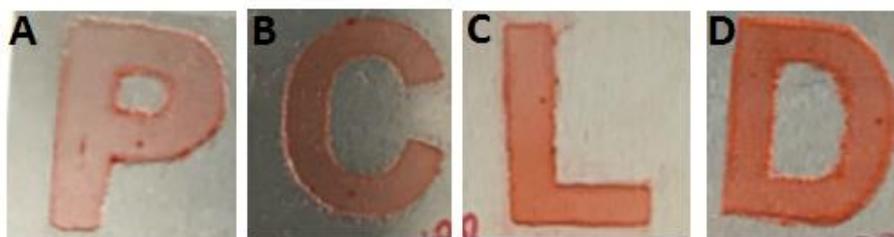


Figure 8 : Polymères obtenus par écriture laser avec le système V 70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938/Ethyl Red (84,8%/2,5%/7,5%/3%/2%/0,2% w/w/w/w/w/w) à différents temps : A) CT : 5ms_V=50 ; B) CT : 5ms_V=40 ; C) CT : 3ms_V=40 ; D) CT : 2ms_V=30. Irradiation avec une diode laser@405 nm. Support : aluminium.

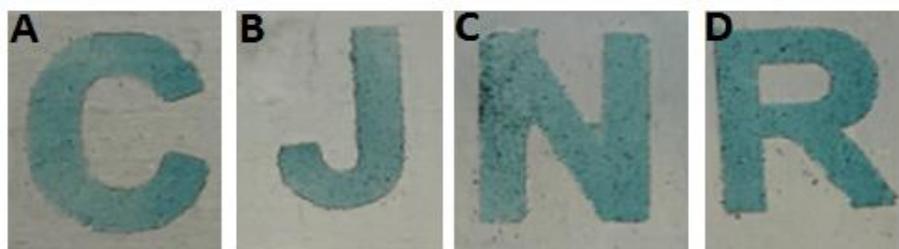


Figure 9 : Polymères obtenus par écriture laser avec le système V 70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938/Bleu de méthylène (84,8%/2,5%/7,5%/3%/2%/0,2% w/w/w/w/w/w) à différents temps : A) CT : 3ms_V=40 ; B) CT : 2ms_V=30 ; C) CT : 1ms_V=20 ; D) CT : 1ms_V=10. Irradiation avec une diode laser@405 nm. Support : aluminium.

Le support le plus favorable à l'impression laser reste donc l'aluminium. Il est donc possible d'obtenir des images avec les différents types d'impressions 2D.

4) Caractérisations

Les images réalisées ci-dessus ont été caractérisées par la profilométrie ainsi que par microscopie optique numérique. La profilométrie permet d'analyser les épaisseurs des échantillons et la microscopie numérique d'en déterminer leurs tailles.

4a. Profilométrie

Le système qui a été caractérisé par profilométrie est : V 70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938/Ethyl Red (84,8%/2,5%/7,5%/3%/2%/0,2% w/w/w/w/w/w) (**Figure 10**). Des échantillons d'une épaisseur $\sim 50\mu\text{m}$ ont été mesurés. Pour l'ensemble des images obtenues, l'épaisseur est comprise entre 50 et 60 μm . Cette épaisseur est compatible avec l'impression 3D (couche par couche).

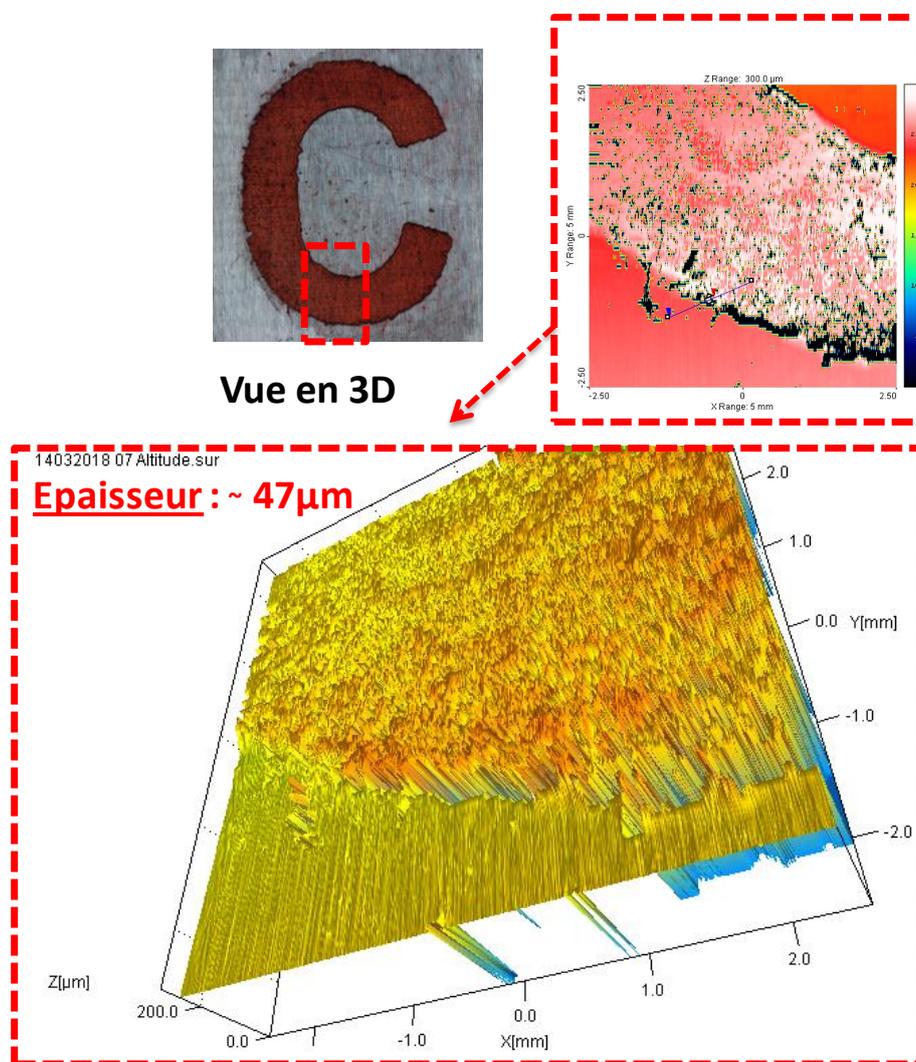


Figure 10 : Vues obtenues en profilométrie pour le système V 70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938/Ethyl Red (84,8%/2,5%/7,5%/3%/2%/0,2% w/w/w/w/w/w) _ Carving Time : 5ms_V=50_sonde à 300 μm _f=100 Hz.

3b. Microscopie optique numérique

Les images réalisées sur la **Figure 6** ont été caractérisées à l'aide de la microscopie optique numérique. La **Figure 11** illustre les vues obtenues pour le système suivant : V70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938/Bleu de méthylène (84,8%/2,5%/7,5%/3%/2%/0,2% w/w/w/w/w/w).

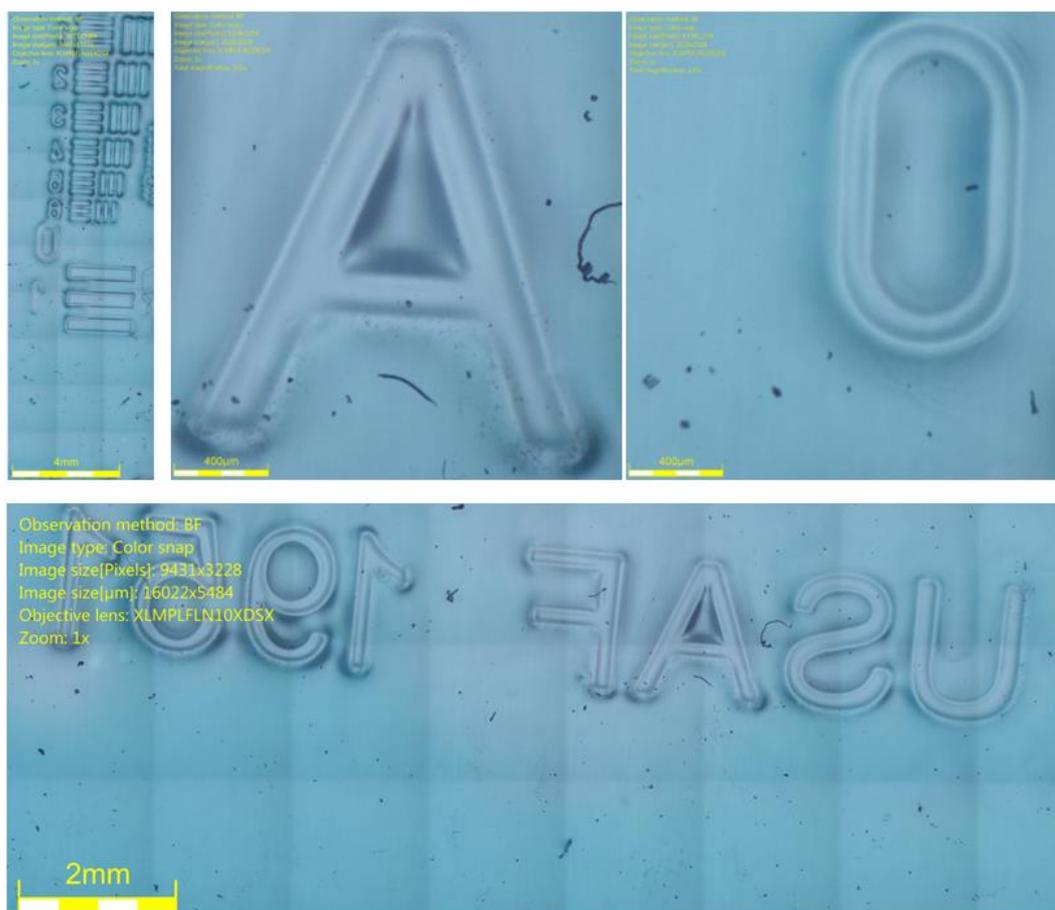


Figure 11 : Vues obtenues en microscopie numérique pour le système V 70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938/Bleu de méthylène (84,8%/2,5%/7,5%/3%/2%/0,2% w/w/w/w/w/w) à 30 sec d'irradiation avec LED une @405 nm ($I = 230 \text{ mW/cm}^2$). Support : verre. Objectif : x10.

Les échantillons obtenus sur les **Figures 8** et **9** ont été caractérisés par ce même microscope numérique. L'ensemble des résultats est illustré sur la **Figure 12**. Cette microscopie permet de renseigner sur la taille des images. Les images obtenues avec l'impression laser sont de l'ordre du centimètre (environ 2 cm) contrairement à celles obtenues avec le projecteur LED (**Figure 11**) mesurant quelques millimètres.

Grâce à l'objectif x10, les petits défauts sur les images ont été observés. Ces petites imperfections sont dues principalement à l'étape de nettoyage avec le solvant. Il faudra donc trouver un solvant plus adéquat pour éviter cela.

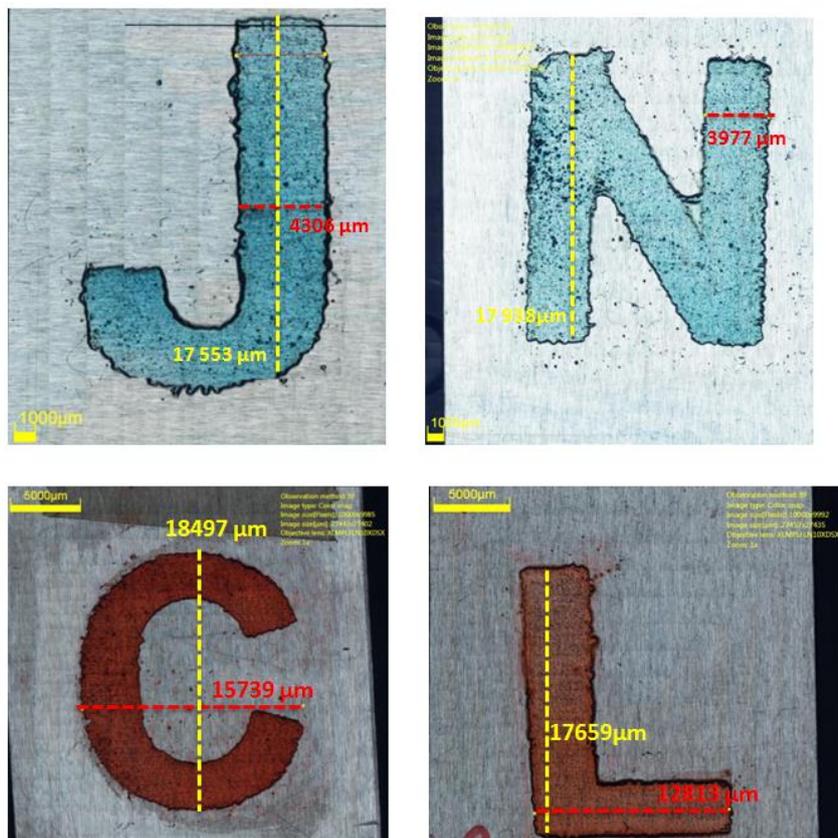


Figure 12 : Vues obtenues en microscopie optique numérique pour les systèmes : V 70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938/Bleu de méthylène (84,8%/2,5%/7,5%/3%/2%/0,2% w/w/w/w/w/w) et système V 70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938/Ethyl Red (84,8%/2,5%/7,5%/3%/2%/0,2% w/w/w/w/w/w). Support : aluminium. Objectif : x10.

5) Conclusion

A travers ce chapitre, il a été démontré que les alkydes peuvent être utilisés dans différents domaines d'applications. L'étude des composites a permis de confirmer que les fibres de verre et les fibres de carbone peuvent être imprégnées par des systèmes à base de résine alkyde pour accéder à des matériaux composites.

L'avantage principal de cette application est la capacité d'apporter au matériau composite des propriétés physico-chimiques qu'il n'avait pas dans sa composition initiale (résistance mécanique).

Les systèmes utilisés pour les matériaux composites ont également été appliqués dans les expériences d'impressions 2D/3D.

Des images ont été obtenues avec le projecteur LED@405 nm. Cependant un problème de développement a été observé. La polymérisation se propage hors des zones irradiées si le temps d'irradiation est trop long.

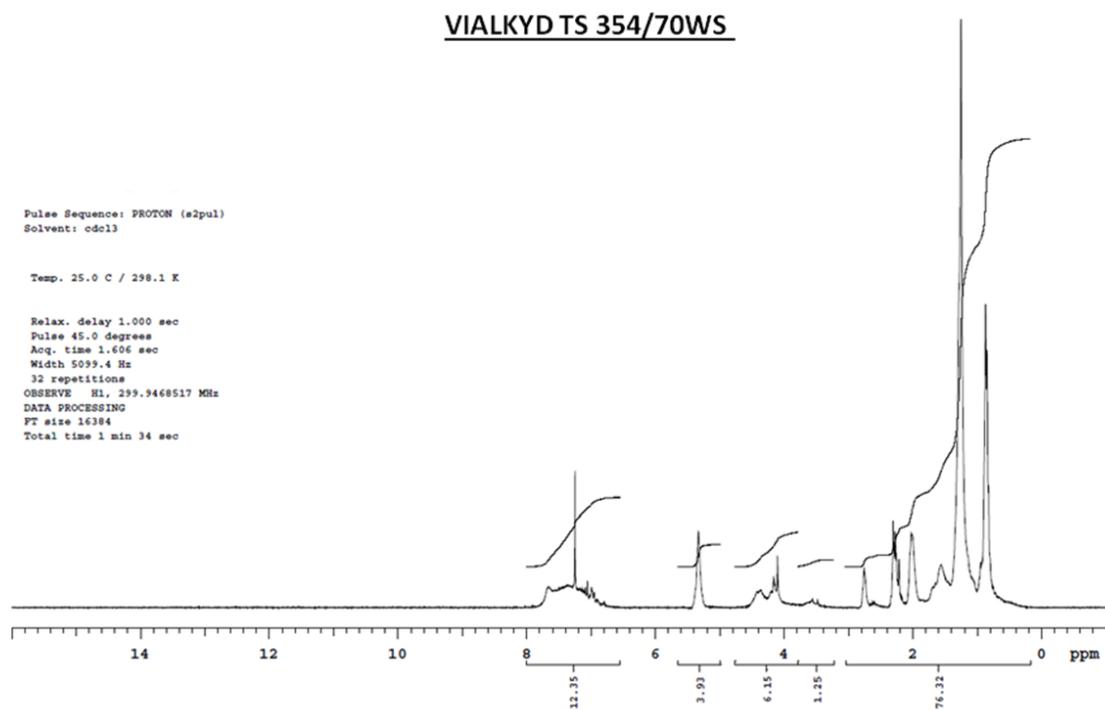
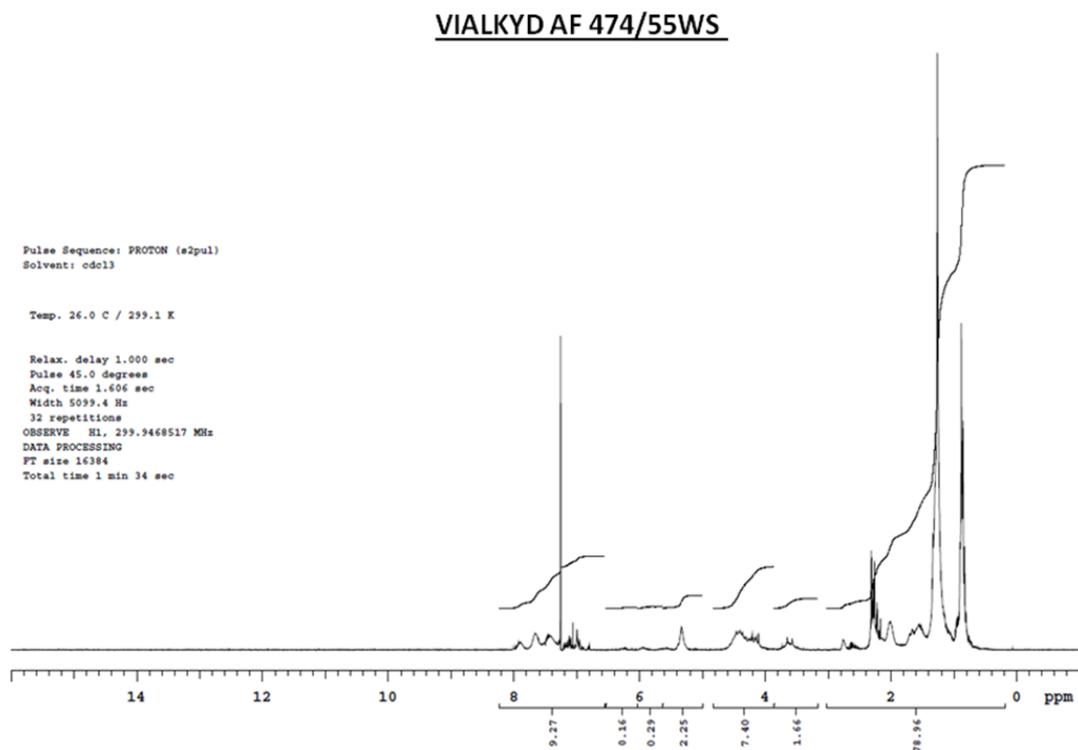
Pour cela, ces mêmes systèmes réactionnels ont été utilisés avec l'imprimante laser. De bien meilleurs résultats, plus clairs et plus précis, sont à noter. Il est donc possible de réaliser la première couche d'impression d'alkyde photosensible par le principe de la stéréolithographie puis ensuite d'étendre cela aux multicouches.

Références:

- [1] Narayan V., Scranton A.B., Trends Polym.Sci., 5, 415, 1997.
- [2] Mokbel H., Anderson D., Plenderleith R., Dietlin C., Morlet-Savary F., Dumur F., Gimes D., Fouassier J.P., Lalevée J., European Coatings Journal, 3, 40, 2018.
- [3] Bouzrati Zerelli M., Zivic N., Dumur F., Gimes D., Graff B., Fouassier J.P., Lalevée J., Polym.Chem., 8, 2028, 2017.

ANNEXE

1) Etude des insaturations par RMN

Figure 1 : Spectre RMN de VIALKYD TS 354/70WS dans CDCl_3 .Figure 2 : Spectre RMN de VIALKYD AF 474/55WS dans CDCl_3 .

2) Etude des longueurs de chaîne par SEC

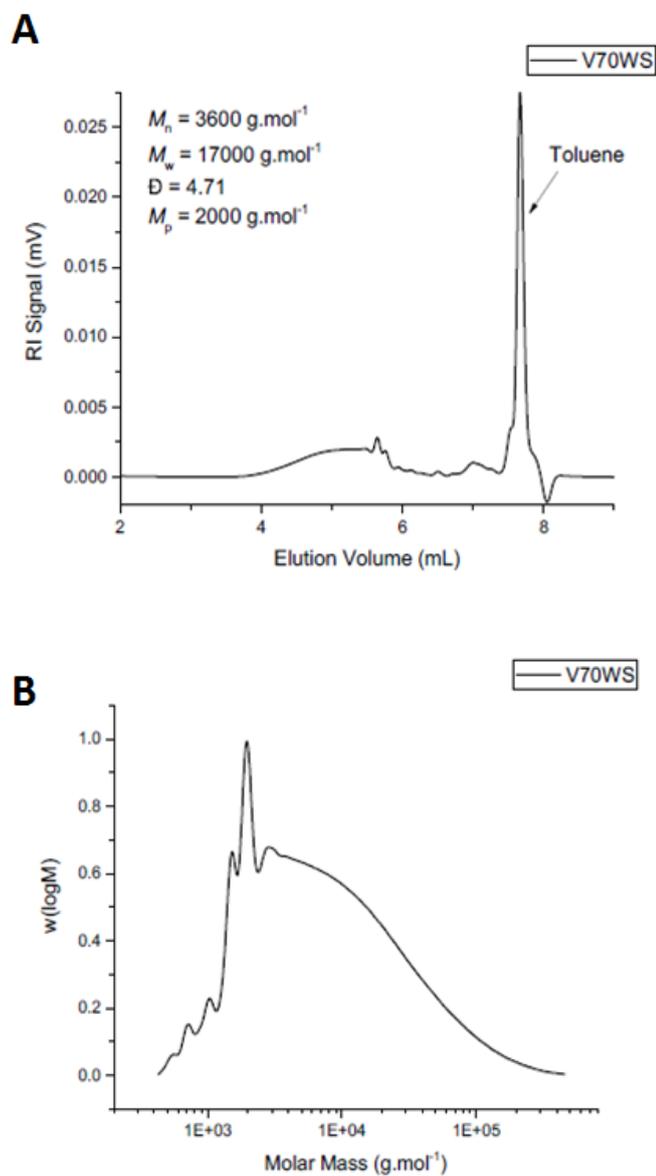
VIALKYD TS 354/70WS

Figure 3 : Courbes SEC de VIALKYD TS 354/70WS dans THF : A) Chromatogramme ; B) Distribution massique.

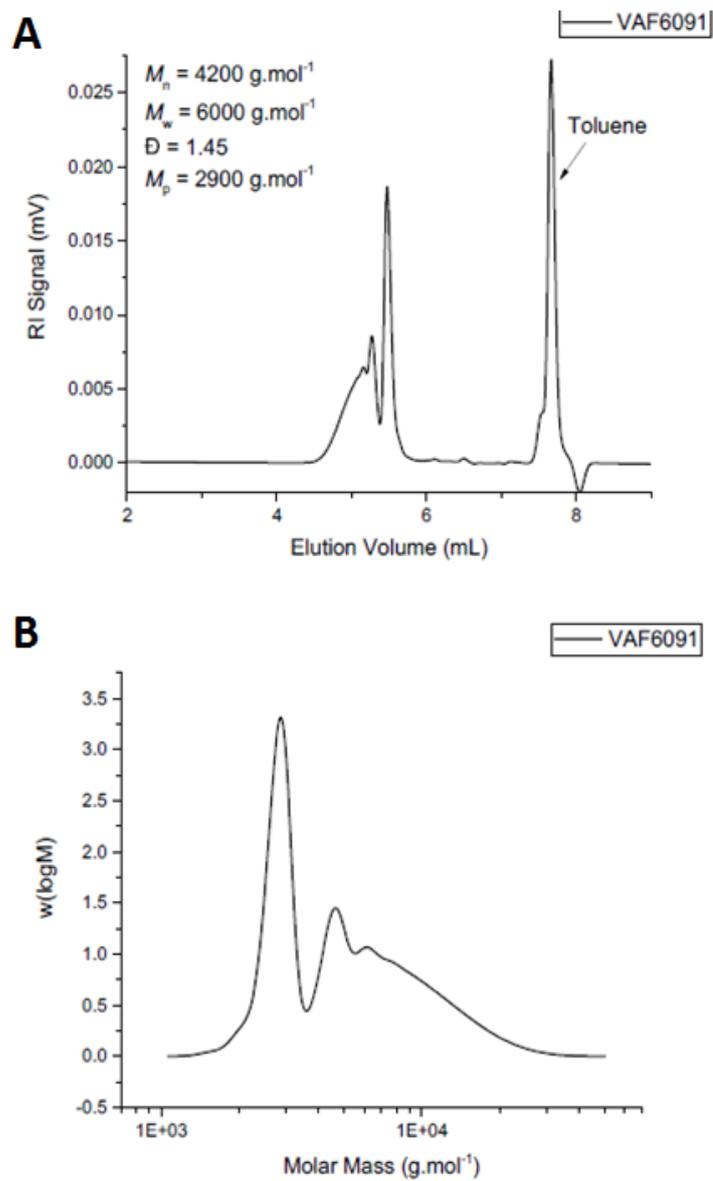
VIALKYD VAF 6091

Figure 4 : Courbes SEC de VIALKYD VAF 6091 dans THF : A) Chromatogramme ; B) Distribution massique.

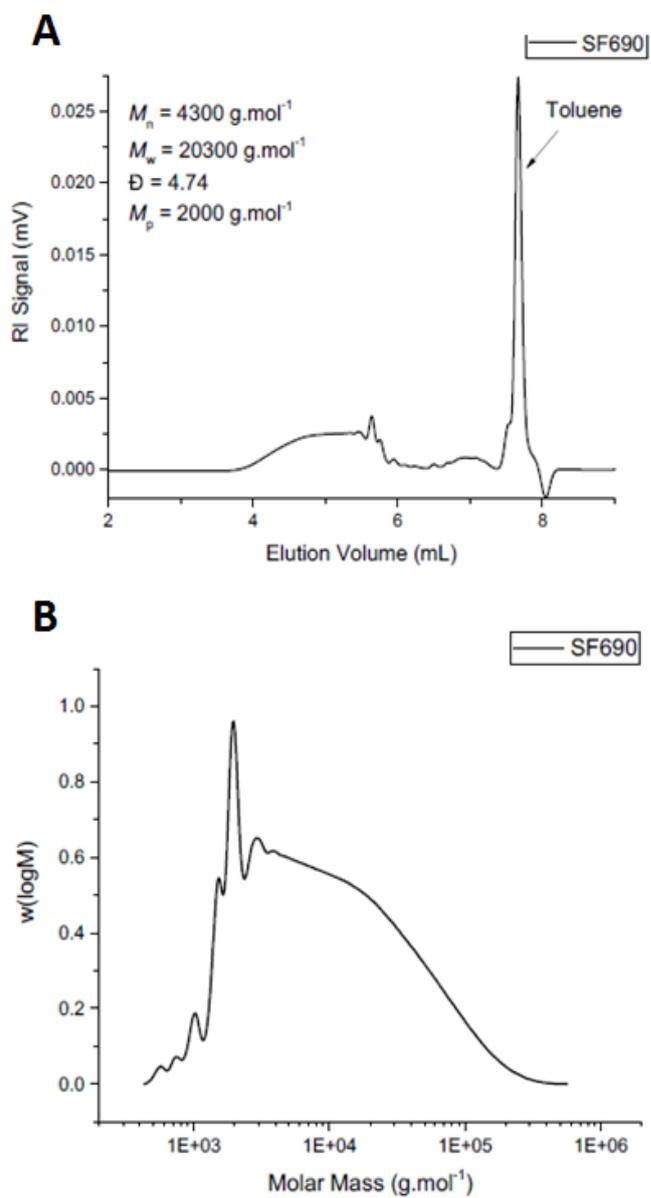
SF 690 :

Figure 5 : Courbes SEC de SF 690 dans THF : A) Chromatogramme ; B) Distribution massique.

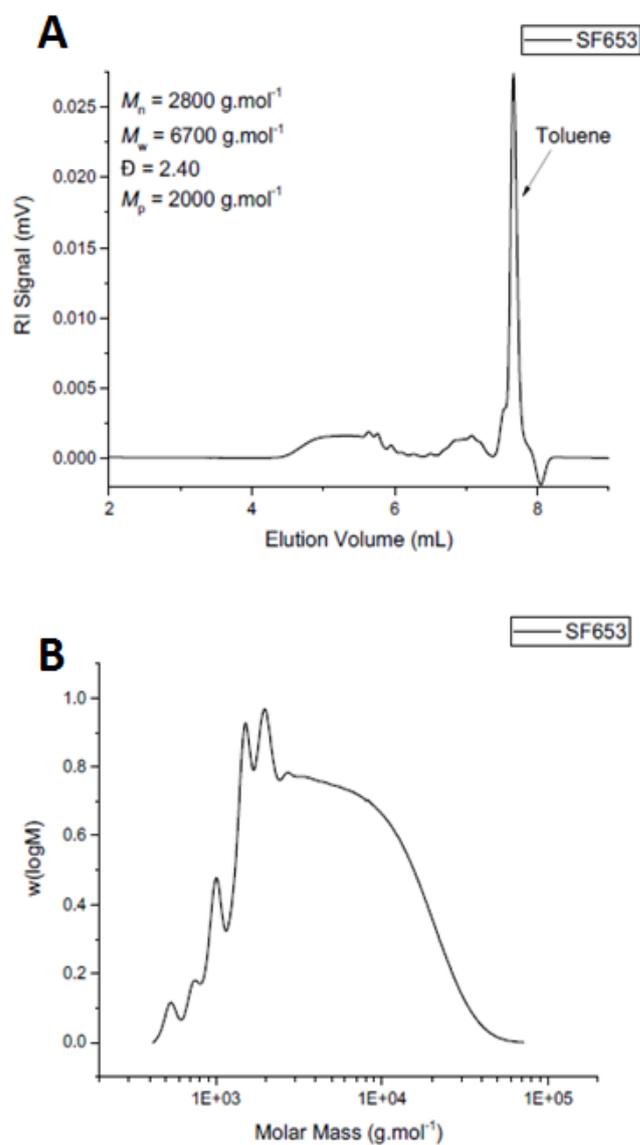
SF 653 :

Figure 6 : Courbes SEC de SF 653 dans THF : A) Chromatogramme ; B) Distribution massique.

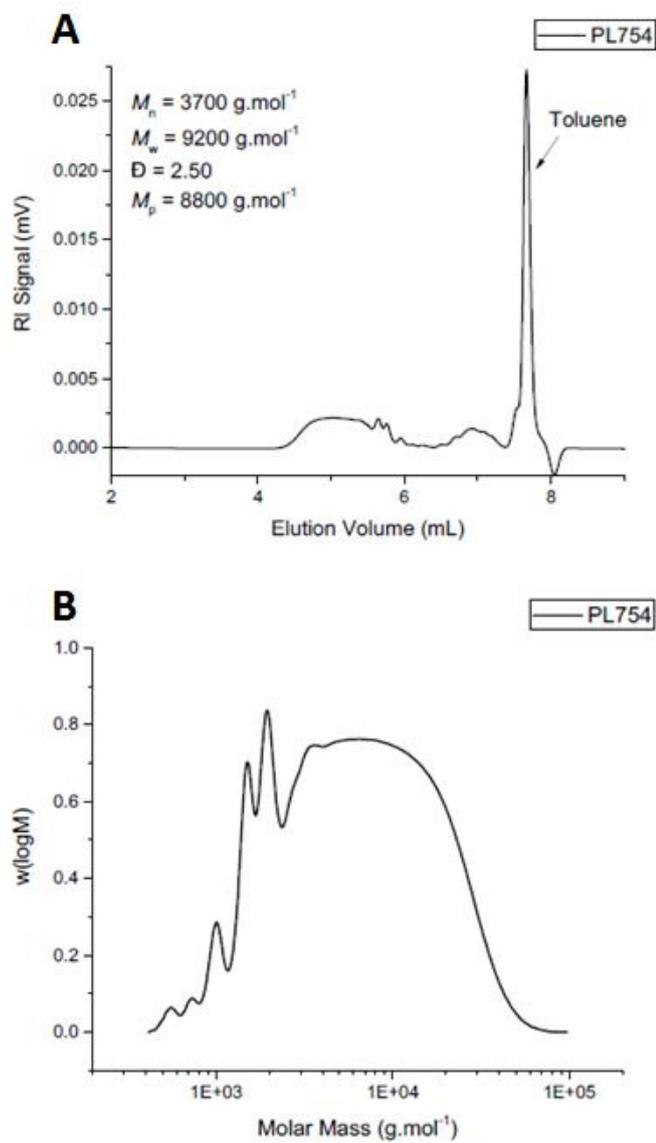
PL 754 :

Figure 7 : Courbes SEC de PL 754 dans THF : A) Chromatogramme ; B) Distribution massique.

3) Etude des propriétés mécaniques finales par DMA

V70WS/TRIS/BAPO/S938 (92,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w)

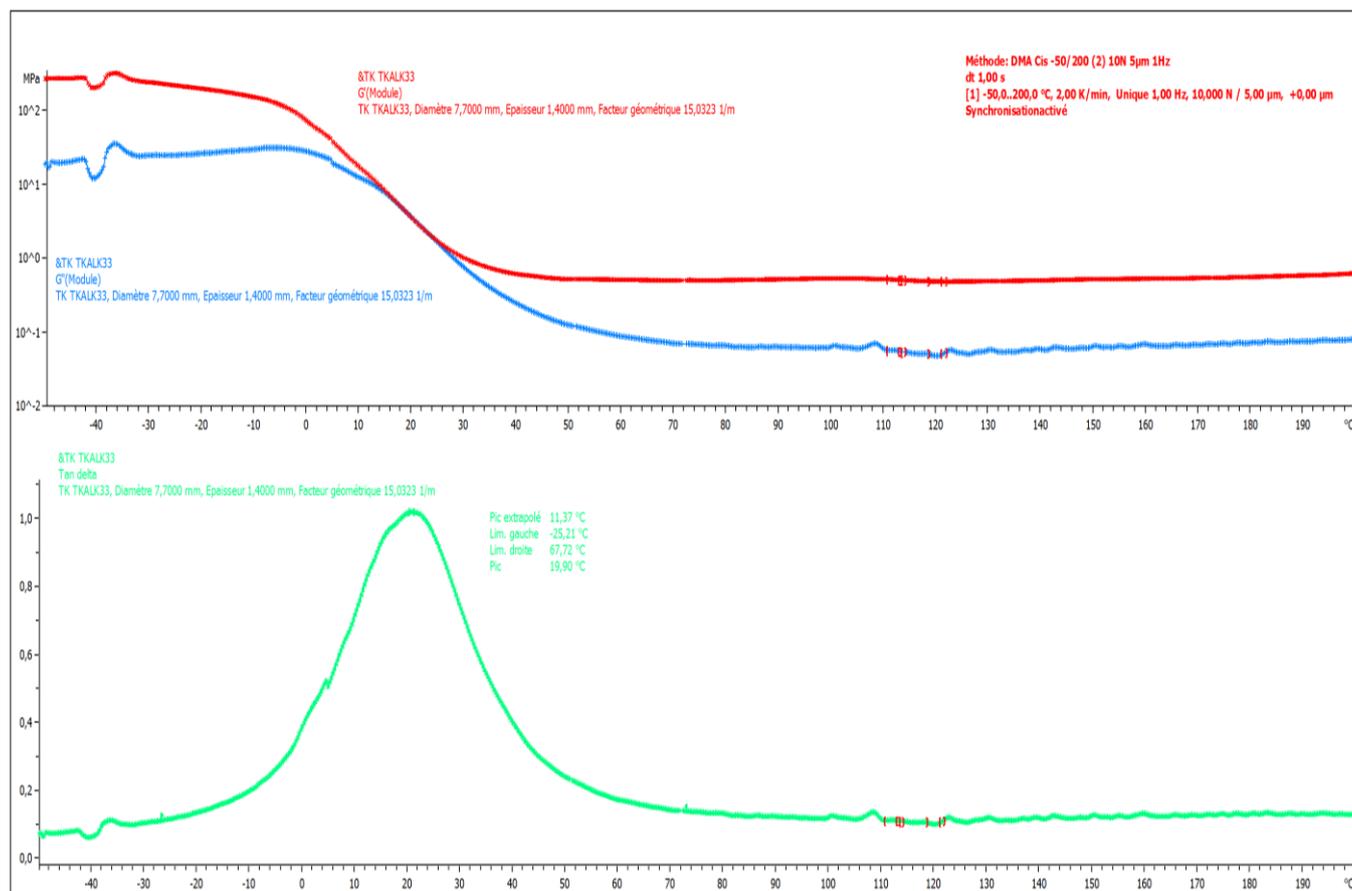


Figure 8 : Analyse dynamique mécanique du système V70WS/TRIS/BAPO/S938 (92,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w).

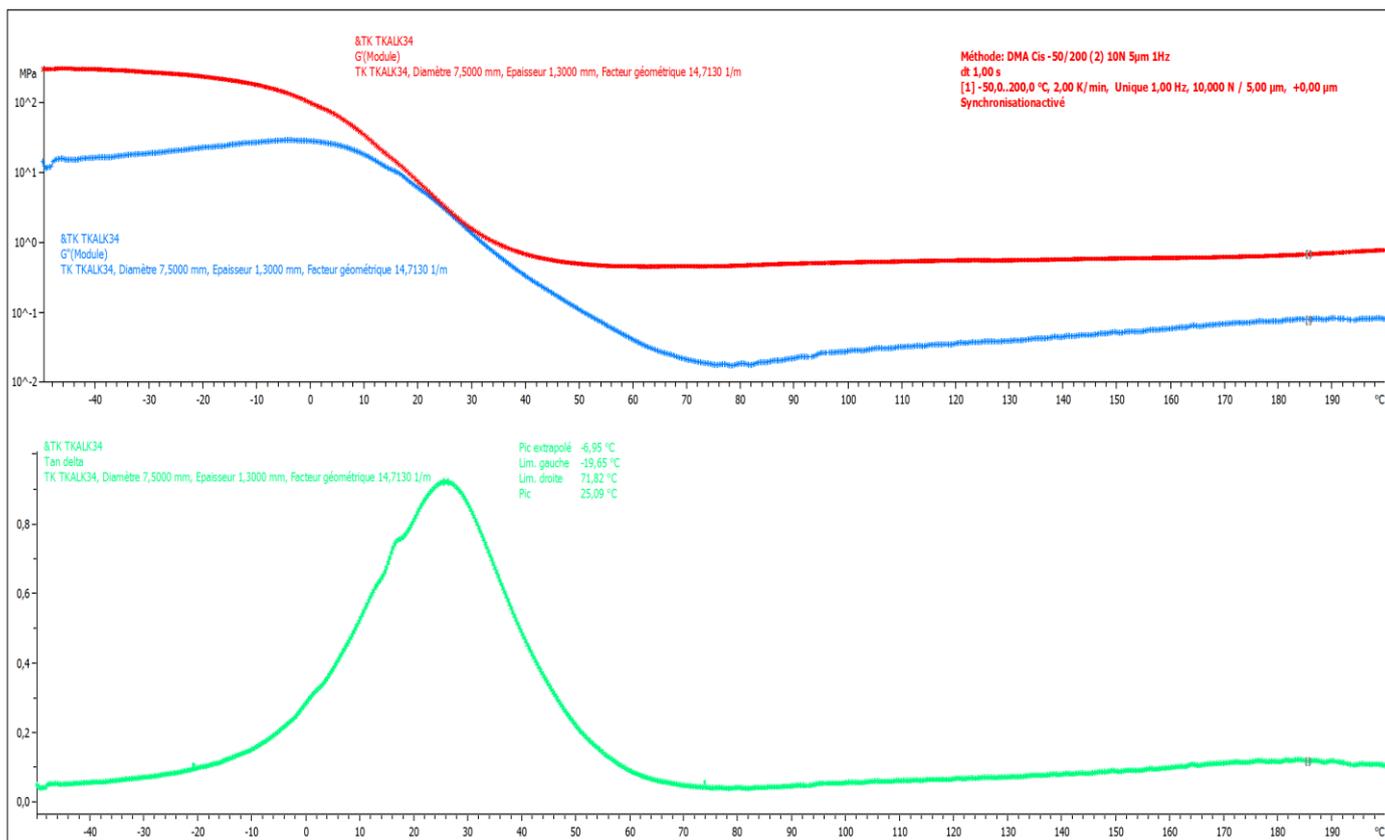
V474.55WS/TRIS/BAPO/S938 (92,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w)

Figure 9 : Analyse dynamique mécanique du système V474.55/TRIS/BAPO/S938 (92,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w).

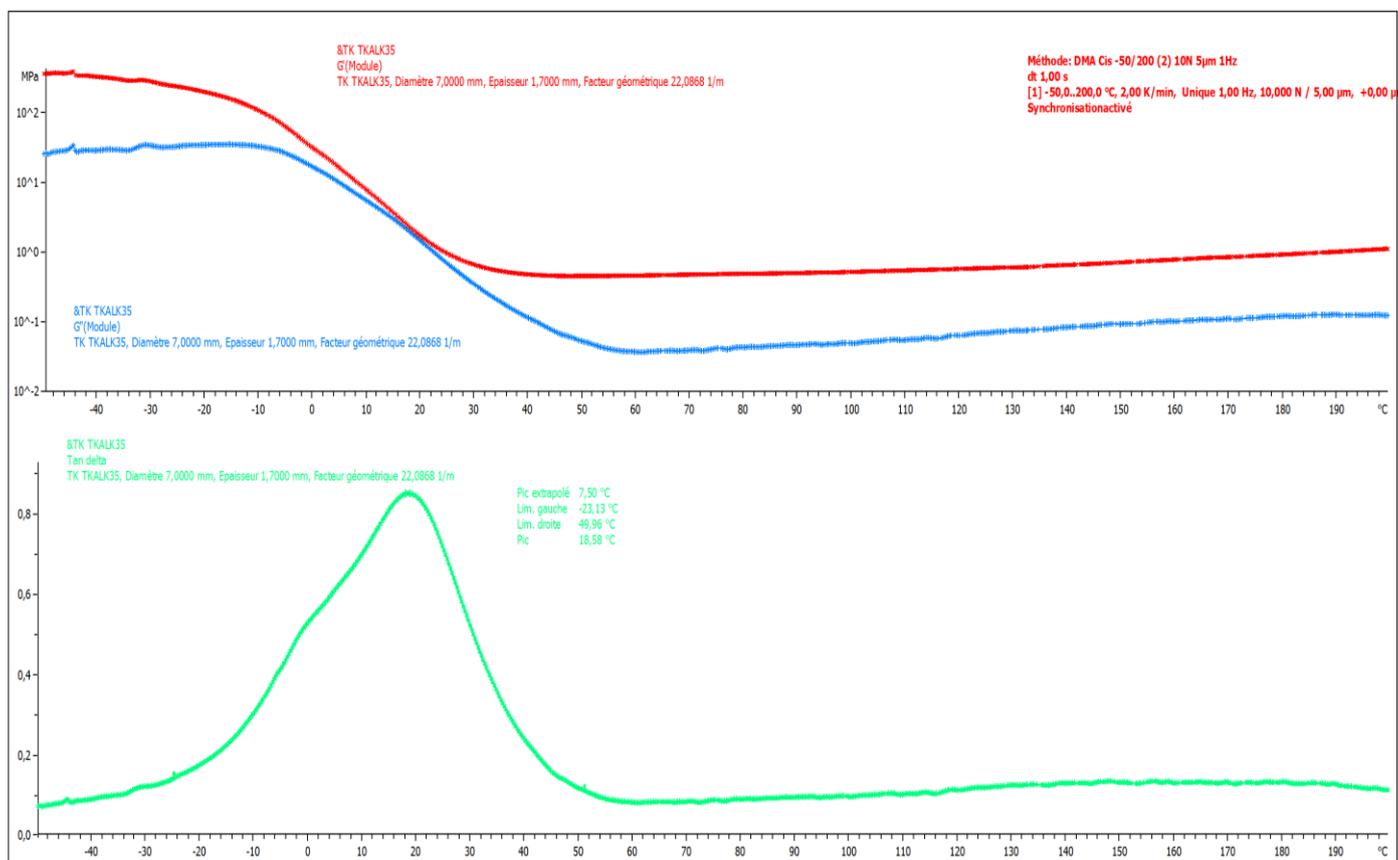
SF 653/TRIS/BAPO/S938 (92,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w)

Figure 10 : Analyse dynamique mécanique du système SF653/TRIS/BAPO/S938 (92,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w).

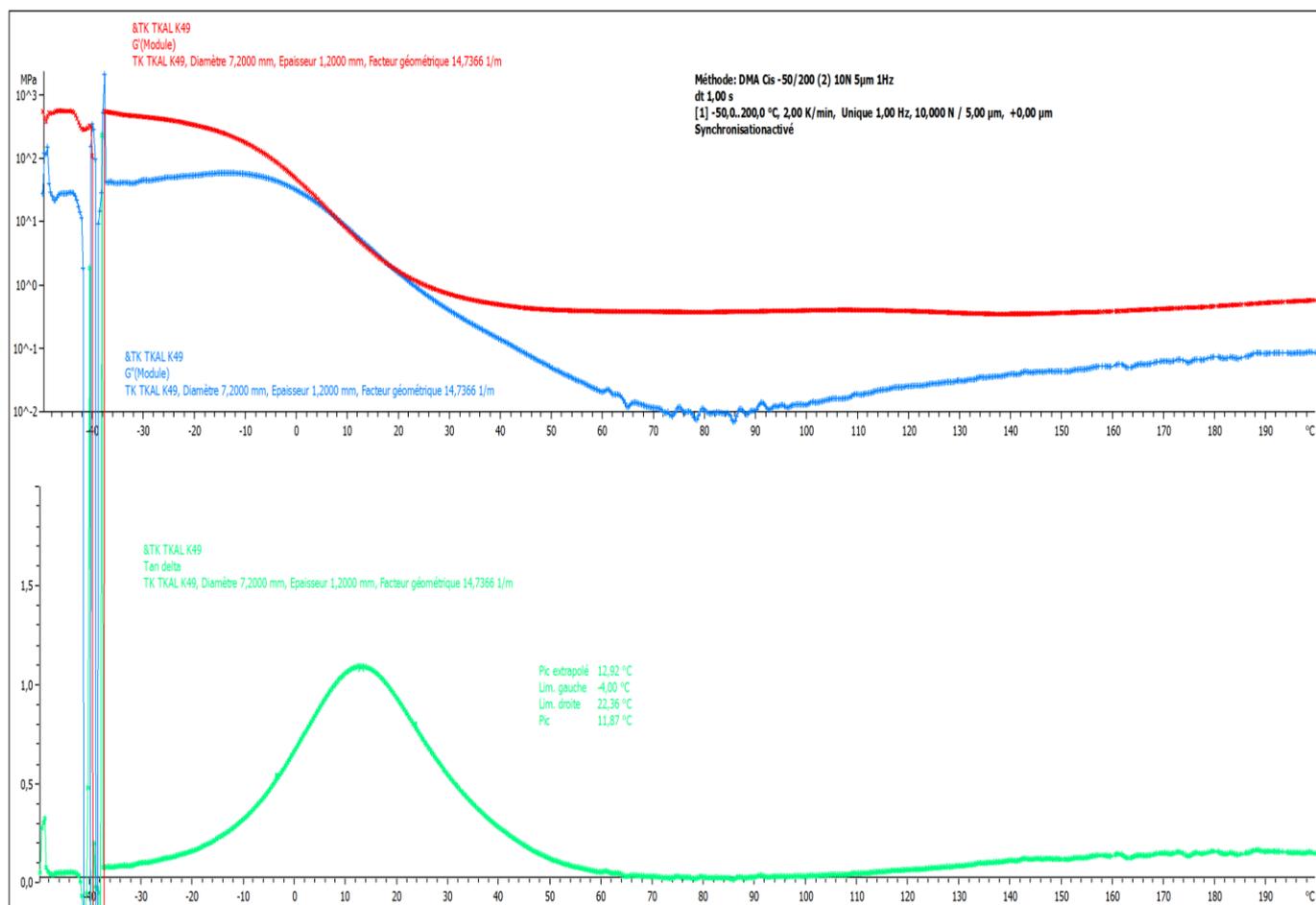
V70WS/TRIS/TMPO/BAPO/S938 (90%/2,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w/w)

Figure 11 : Analyse dynamique mécanique du système V70WS/TRIS/TMPO/BAPO/S938 (90%/2,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w/w).

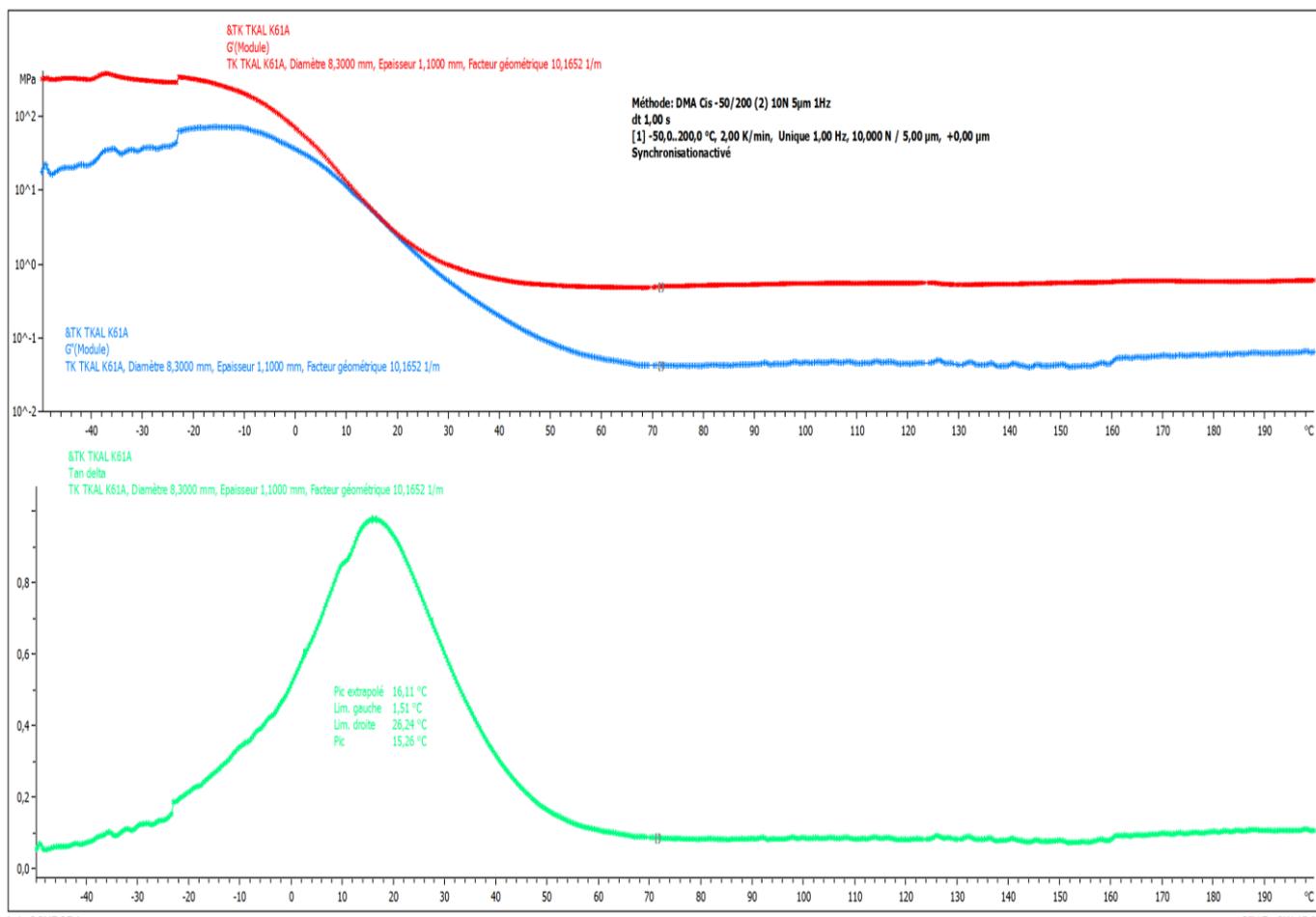
V70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938 (90%/2,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w/w)

Figure 12 : Analyse dynamique mécanique du système V70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938 (90%/2,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w/w).

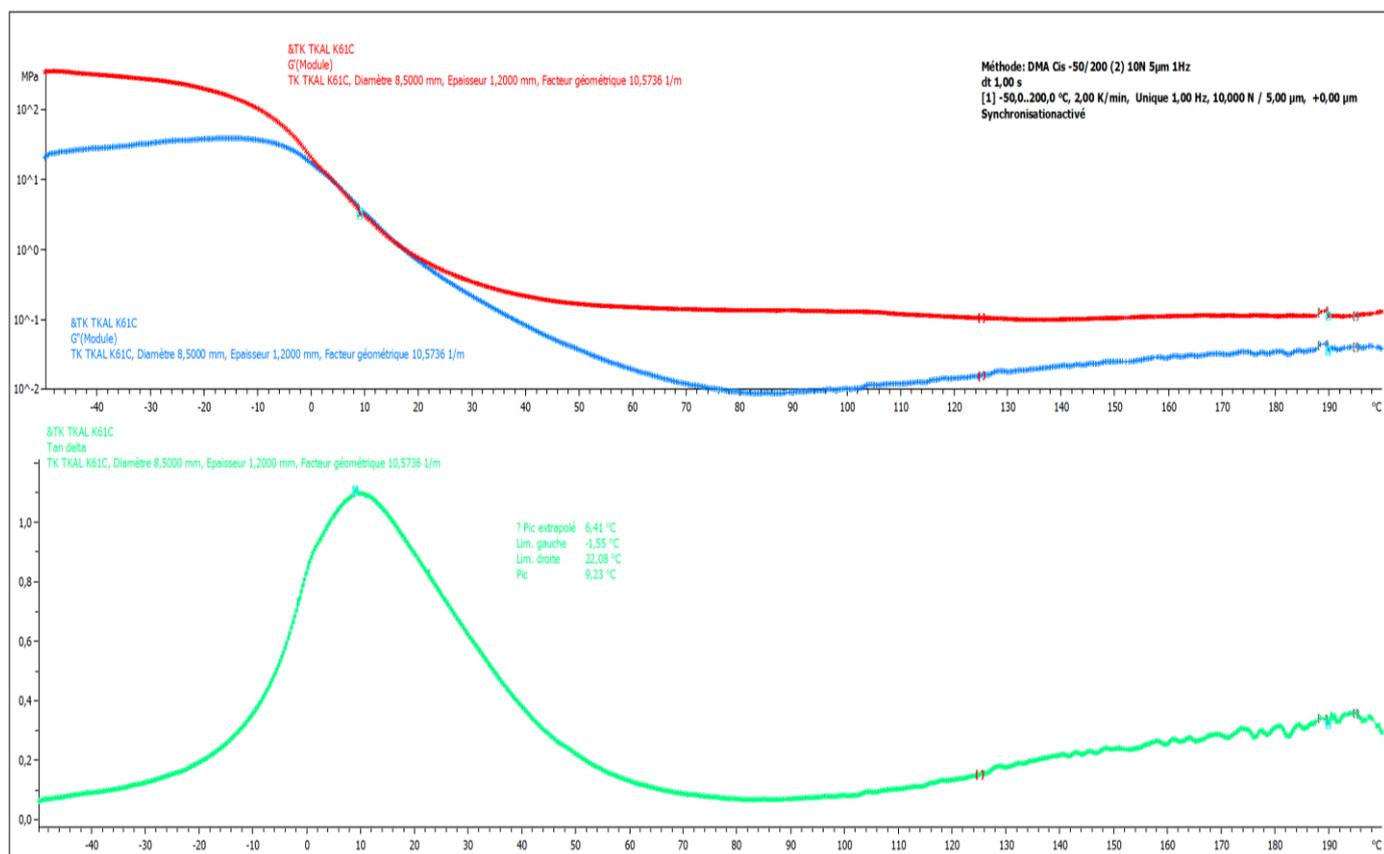
V70WS/TRIS/DVE-3/BAPO/S938 (90%/2,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w/w)

Figure 13 : Analyse dynamique mécanique du système V70WS/TRIS/DVE-3/BAPO/S938 (90%/2,5%/2,5%/3%/2% w/w/w/w/w).

PARTIE IV

Partie IV : La polymérisation thermique

Chapitre I : Polymérisation des alkydes en l'absence de lumière

Chapitre II : Combinaison « thermique + photochimique »

Chapitre III : Combinaison « thermique + photochimique » avec sensibilisateur

Chapitre IV : « Dark » polymérisation des alkydes

Chapitre I : Polymérisation des alkydes en l'absence de lumière

- 1. Introduction**
- 2. Catalyseur utilisé : OctaSolingen173**
- 3. Profils de polymérisation**
- 4. Comparaison thermique/photochimique**
- 5. Autre catalyseur : Oxycoat1101**
- 6. Conclusion**

Chapitre I : Polymérisation des alkydes en l'absence de lumière

1) Introduction

La polymérisation thermique est un mécanisme de polymérisation bien connu qui permet d'obtenir des réseaux polymères sans apport de lumière. Contrairement à la polymérisation photochimique, la polymérisation thermique des alkydes nécessite l'utilisation de molécule appelée catalyseur [1]. Les catalyseurs sont les éléments permettant l'amorçage et la réticulation des alkydes par voie thermique [2]. Le catalyseur va participer à la réaction mais ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparaît donc pas dans l'équation bilan.

Le plus souvent, ils sont à base de composés métalliques et confèrent à la formation de complexes organométalliques ou à des sels métalliques [3]. Pour ce mode de polymérisation, les processus d'amorçage redox sont très attractifs en raison de l'absence de solvants et de l'utilisation de faibles températures de réaction. Sous l'apport d'une température bien précise et d'un catalyseur, un polymère peut se former.

Les alkydes sont connus pour être facilement polymérisables par voie thermique. Ils subissent une oxydation en séchant soit sous air à température ambiante soit à une température bien précise [3]. Dans les deux cas, la présence d'oxygène en plus du catalyseur est nécessaire.

Le but principal de ce chapitre a été de comparer la réactivité des alkydes pour ces deux modes de polymérisation : photochimique & thermique.

Les profils de polymérisation des alkydes par voie thermique ont été traités. Dans cette partie, toutes les polymérisations ont été réalisées avec les conditions suivantes :

- température = 60°C
- une barre calibrée de 24 μm pour fixer l'épaisseur du film
- une pastille de BaF_2 comme substrat
- polymérisation sous air

2) Catalyseur utilisé : OctaSolingen173

Le catalyseur utilisé est l'OctaSolingen173 (noté OctaSol173). C'est un réactif industriel composé de cobalt, de baryum et de zirconium (**Tableau 1**).

Le cobalt est connu pour sa capacité à réticuler très vite à l'air avec les alkydes. La présence du baryum améliore à la fois la polymérisation en profondeur et la stabilité pendant le stockage. Le zirconium, quant à lui, favorise la polymérisation en profondeur et en surface.

Ce catalyseur OctaSol173 a été associé au Vialkyd TS 354/70WS (V70WS) en raison de sa forte réactivité vue dans les chapitres précédents.

Tableau 1 : Composition de l'OctaSolingen173 (données fournisseur).

Apparence	Liquide violet
Composition	Baryum : [7 ; 7,40] % Cobalt : [1,10 ; 1,30] % Zirconium : [3,10 ; 3,30] %
Viscosité	120 cP
Densité	[0,950 ; 0,990] g/cm ³
Solvant	White spirit avec 1% aromatiques

3) Profils de polymérisation

La polymérisation thermique de la résine alkyde V70WS avec l'OctaSol173 est représentée sur la **Figure 1**. Cette réaction a été réalisée à 60°C.

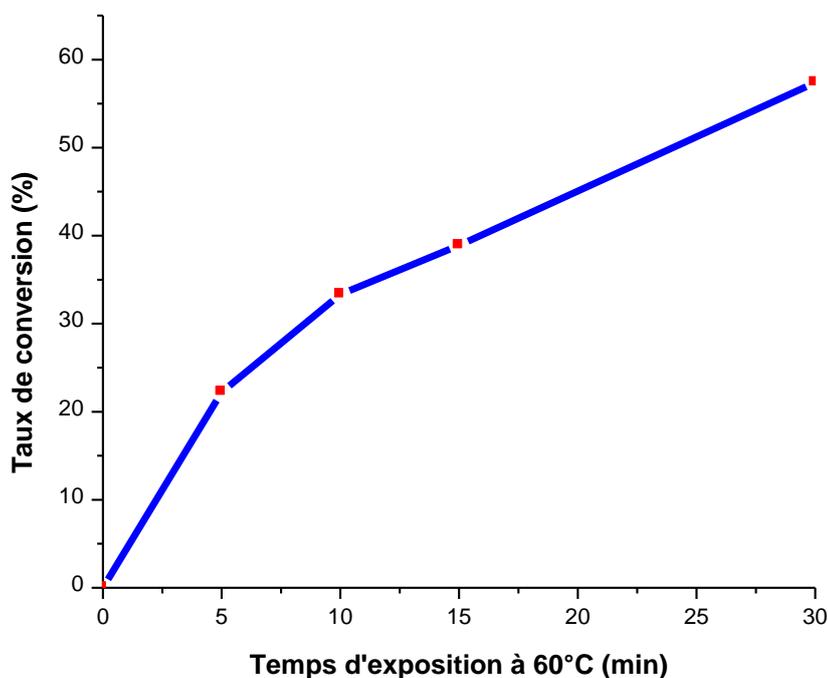


Figure 1 : Profil de polymérisation des insaturations pour le système V70WS/OctaSol173 (97%/3% w/w). T = 60°C.

Les insaturations ont été suivies par spectroscopie infrarouge en temps réel. En photopolymérisation, les doubles liaisons étaient suivies à [1647 ; 1666] cm⁻¹. En photochimie, l'objectif a été de réticuler les doubles liaisons par procédé thiol-ène. Dans le mode thermique la réticulation permet de créer des ponts éthers entre les chaînes grâce à la participation de l'oxygène à la réaction. Pour des raisons de commodité, les doubles liaisons, par voie thermique, ont été suivies sur l'intervalle [1409 ; 1425] cm⁻¹.

D'après la **Figure 1**, le taux de conversion maximal atteint pour les insaturations est 60%. Cette valeur a été obtenue après 30 minutes d'exposition à 60°C. Le système thermique doté de ce catalyseur s'avère être assez lent pour former des réseaux polymères. En effet, après 10 minutes d'exposition à 60°C, un taux de conversion de 30% a été obtenu. L'approche photochimique « tout-organique » que nous avons développé précédemment est très efficace car on avait une conversion complète en quelques secondes d'irradiation seulement.

Cette réaction de polymérisation thermique a lieu grâce au catalyseur à base de cobalt. Une polymérisation radicalaire thermique de l'alkyde est amorcée par ce catalyseur. C'est un système rédox (**Schéma 1**). Ce système rédox fait appel aux ions métalliques oxydants couplés à des agents réducteurs [**3a-3c**]. Le cobalt permet la formation des radicaux libres par transfert d'électron (**Schéma 1**).

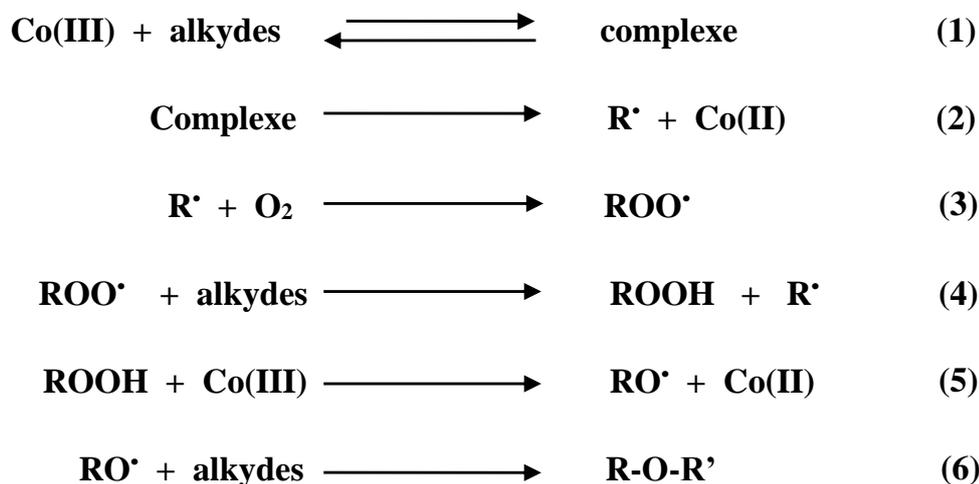


Schéma 1 : Système Co(III)/résine alkyde.

Le catalyseur OctaSolingen173 se combine à la résine alkyde V70WS qui est l'agent réducteur (1). L'ensemble permet la formation d'un complexe (1). Ce complexe permet la formation des radicaux libres par transfert d'électrons (2). Ces radicaux vont par la suite se

combiner entre eux en présence d'oxygène pour former le réseau réticulé (6). La réticulation correspond à la formation de ponts éthers entre les chaînes (les radicaux RO• réagissant sur les insaturations) (6).

La présence de catalyseur est importante pour : amorcer la réaction (2) et décomposer les hydroperoxydes (5) pour permettre la formation des ponts éthers.

4) Comparaison thermique/photochimique

Les **Tableaux 2A** et **2B** permettent de comparer les taux de conversion des insaturations obtenues par les deux voies de polymérisation : photochimique et thermique.

Tableau 2 : Récapitulatif des taux de conversions des insaturations pour les systèmes : A) V70WS/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w) avec une LED@405 nm ; B) V70WS/OctaSol173 (97%/3% w/w) avec une T° = 60°C.

A



Temps d'irradiation avec une LED@405 nm (sec)	Taux de conversion des insaturations (%)
5	30
10	40
40	90
100	100

B



Temps d'exposition à 60°C (sec)	Taux de conversion des insaturations (%)
300	22
600	33
900	39
1800	57

D'après le **Tableau 2A**, la polymérisation photochimique semble être bien plus rapide que la polymérisation thermique (**Tableau 2B**). Par exemple, après 10 secondes d'exposition à 405 nm le taux de conversion des insaturations atteint 40% pour le mode photochimique. Alors que 39% de conversion pour les insaturations est atteint en 900 secondes avec la voie thermique.

Par comparaison, le système photochimique (V70WS/TRIS/BAPO/S938) présente une vitesse de polymérisation plus rapide que le système thermique (V70WS/OctaSol173). En effet, en moins de deux minutes, un polymère entièrement sec a été obtenu en photopolymérisation, ce qui montre tout l'intérêt de notre approche.

5) Autre catalyseur : Oxycoat1101

Dans cette partie, un autre catalyseur industriel l'Oxycoat1101 a été utilisé. Ce catalyseur, contrairement à l'OctaSolingen173, n'est pas composé de cobalt. La réactivité de ces deux systèmes avec (**Figure 1**) et sans cobalt (**Figure 2**) a été comparée.

L'Oxycoat1101 est composé d'un complexe de fer (**Tableau 3**) permettant une excellente capacité de séchage à basse température. L'Oxycoat1101 est surtout utilisé dans les revêtements alkydes.

Tableau 3 : Composition de l'Oxycoat1101 (données fournisseur).

Apparence	Liquide jaune brunâtre
Composition	Fer : [800 ; 1000] ppm
Viscosité	[0 ; 200] cP
Densité	1 g/cm ³
Solvant	Eau

Comme précédemment, l'alkyde V70WS a été combiné à l'Oxycoat1101 dans le but d'obtenir un polymère. Cet alkyde, avec ce complexe métallique, a été exposé à 60°C pendant 30 minutes.

Après les 30 minutes d'exposition à 60°C, un taux de conversion de 35% a été obtenu (**Figure 2**). Cette valeur de conversion est plus faible que celle obtenue avec l'OctaSolingen173 à 30 minutes d'exposition à 60°C (**Figure 1**).

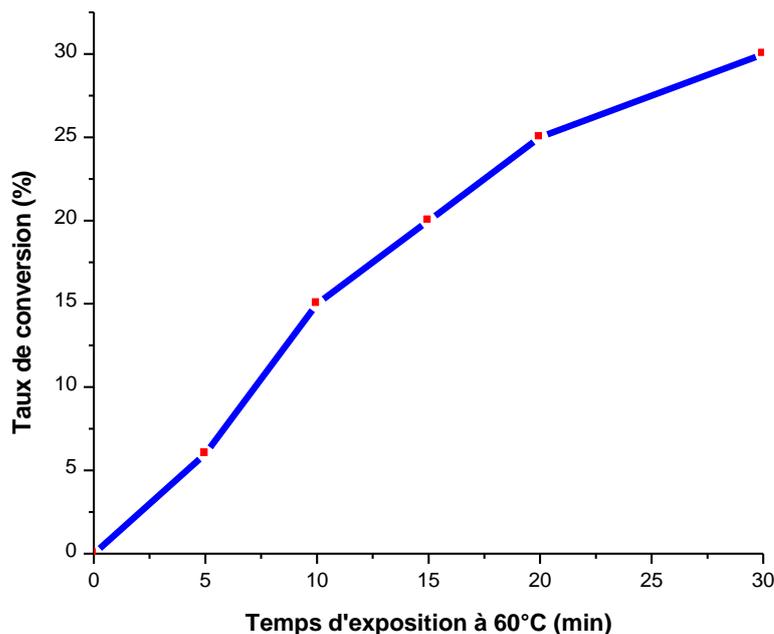


Figure 2 : Profil de polymérisation des insaturations pour le système V70WS/Oxycoat1101 (97%/3% w/w). T = 60°C.

Le système composé par le cobalt (OctaSolingen173) est donc plus favorable à la formation de réseau réticulé que celui utilisant le complexe de fer (Oxycoat1101).

6) Conclusion

La réactivité de la polymérisation thermique et photochimique a été comparée sur la **Figure 3**. Sous exposition à 405 nm, le taux de conversion des doubles liaisons atteint une valeur de 100% seulement au bout de 10 secondes d'irradiation montrant l'efficacité du nouveau système développé.

Les systèmes thermiques dotés de sel métallique atteignent des taux de conversion plus faibles à des temps longs [4-5].

Grâce au système tout-organique (photochimique), cette étude a permis d'apporter une touche plus écologique et plus sûre à la réticulation des alkydes (sans complexes métalliques). En effet, ces catalyseurs sont connus pour leur aspect néfaste sur nos santé.

De plus l'utilisation de la LED@405 nm présente également des avantages pour l'utilisateur [6] : une absence d'émission d'ozone et une faible intensité lumineuse.

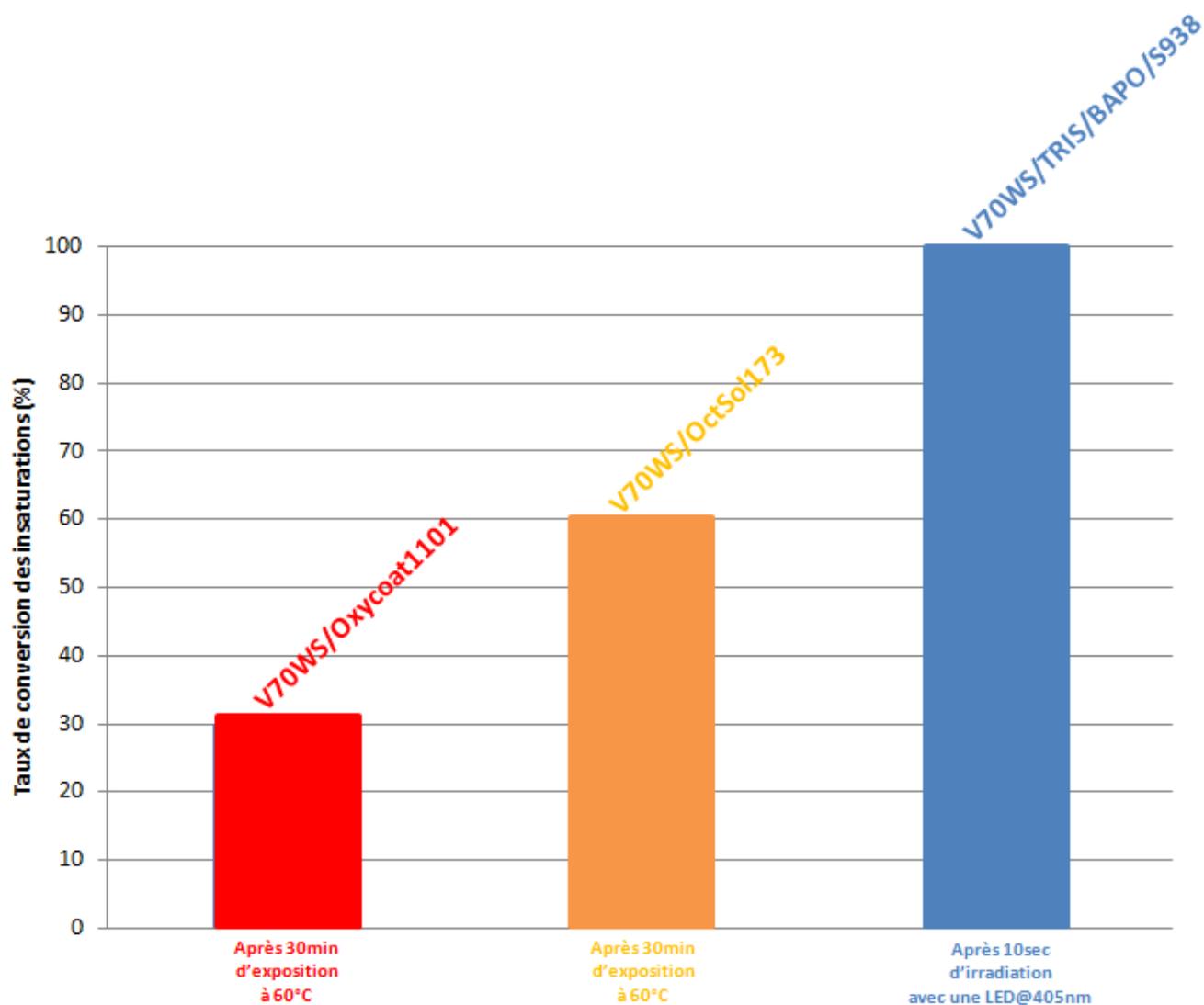


Figure 3 : Comparaison des taux de conversion des insaturations du Vialkyd TS 354/70WS par voie thermique et par voie photochimique.

Références:

- [1] **a)** Zhou H., Huang Y., Zhan Y., Song D., Huang H., Zhong C., Ye G., RSC Adv., 6, 68952, 2016 ; **b)** Greimel K.J., Perz V., Koren K., Feola R., Temel A., Sohar C., Acero E.H., Klimant I., Guebitz G.M., Green Chem., 15, 381, 2013 ; **c)** Greimel K.J., Perz V., Koren K., Feola R., Temel A., Sohar C., Acero E.H., Klimant I., Guebitz G.M., Green Chem., 15, 381, 2013.
- [2] **a)** Decker C., Zahouily K., Decker D., Nguyen Tri P., Viet T., Polym., 42, 7551, 2001 ; **b)** Thèse Moussa K., Étude de la photopolymérisation réticulante de monomères acryliques, Université Haute-Alsace, 1988 ; **c)** Bamford C.H., Norrish R.G.W., J. Chem. Soc., 1504, 1935 ; **d)** Thèse Mauguière-Guyonnet F., Photopolymérisation radicalaire sous lumière visible : application aux revêtements pour bois, Université de Haute Alsace, Mulhouse, 2004 ; **e)** Burget D., Mallein C., Fouassier J.P., Polym., 45, 6561, 2004 ; **f)** Fouassier J.P., Lalevée J., Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency, John Wiley & Sons, 2012.
- [3] **a)** Garra P., Dietlin C., Morlet-Savary F., Dumur F., Gignes D., Fouassier J.P., Lalevée J., Polym. Chem., 8, 7088, 2017 ; **b)** Garra P., Kermagoret A., Al Mousawi A., Dumur F., Gignes D., Morlet Savary F., Dietlin C., Fouassier J.P., Lalevée J., Polym. Chem., 8, 4088, 2017 ; **c)** Garra P., Dumur F., Al Mousawi A., Graff B., Gignes D., Morlet Savary F., Dietlin C., Fouassier J.P., Lalevée J., Polym. Chem., 8, 5884, 2017 ; **d)** Corrigan N., Shanmugam S., Xu J., Boyer C., Chem. Soc. Rev., 45, 6165, 2016 ; **e)** Hansen K.A., Blinco J.P., Polym. Chem., 9, 1479, 2018 ; **f)** Grassie N., Melville H.W., Discuss. Faraday Soc., 2, 378, 1947 ; **g)** Zea Bermudez V., Poinsignon C., Armand M.B., J.Mater. Chem., 7, 1677, 1997 ; **h)** Keattch C.J., Anal. Proc., 25, 342, 1988.
- [4] **a)** Dietliker K., A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today, Sita Technology Ltd, London, 2002 ; **b)** Rabek J.F., Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers, Theory and Applications ; Wiley-Interscience : Chichester, 1987.
- [5] El-Roz M., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., Macromolecules, 42, 8725, 2009.
- [6] Dietlin C., Schweizer S., Xiao P., Zhang J., Morlet-Savary F., Graff B., Fouassier J.P., Lalevée J., Polym. Chem., 6, 3895, 2015.

Chapitre II : Combinaison « thermique + photochimique »

- 1. Introduction**
- 2. V70WS/OctaSol173**
- 3. V70WS/Oxycoat1101**
- 4. Conclusion**

Chapitre II : Combinaison « thermique + photochimique »

1) Introduction

Dans le chapitre précédent, il a été vu que l'alkyde V70WS combiné à un catalyseur ne présentait pas des taux de conversion très élevés à 60°C.

Par comparaison du mode photochimique au mode thermique, il a été démontré que la voie photochimique présentait beaucoup d'avantages (réactivité, vitesse de polymérisation, taux de conversion finale...).

Dans le but d'améliorer les taux de conversion obtenu en polymérisation thermique dans le chapitre précédent, le mode thermique a été combiné au mode photochimique.

Le système « dual-cure » correspond à l'association de l'apport thermique et photochimique [1-2]. Les avantages de chaque mode de polymérisation sont décrits dans le **Tableau 1 [3-5]**.

Tableau 1 : Avantages de la polymérisation photochimique et thermique.

Polymérisation photochimique	Polymérisation thermique
Réaction très rapide Contrôle spatial et temporel Absence (ou peu) de solvant Faible consommation d'énergie	Absence (ou peu) de solvant Pas de zones d'ombre

Cette étude a été consacrée à la combinaison de ces deux modes de polymérisation dans le but d'obtenir un polymère avec la réaction alkyde-ène décrite précédemment.

Après apport thermique, les fonctions n'ayant pas réagi avec la chaleur pourront continuer à réagir avec l'apport de la lumière ou inversement.

Dans cette partie, toutes les cinétiques sont réalisées avec les conditions suivantes :

- convoyeur UV ou T = 60°C
- une barre calibrée de 24 µm pour fixer l'épaisseur
- une pastille de BaF₂ comme substrat.

2) V70WS/OctaSolingen173

2a. Thermique + photochimique

Comme précédemment la résine alkyde étudiée a été la V70WS avec l'OctaSolingen173 comme catalyseur. D'après la **Figure 1**, la polymérisation du système V70WS/OctaSol173 (97%/3% w/w) démarre thermiquement à 60°C. Le taux de conversion des insaturations atteint 40% après 30 minutes d'exposition à 60°C. L'ensemble des insaturations n'a pas entièrement réagi après cette première exposition.

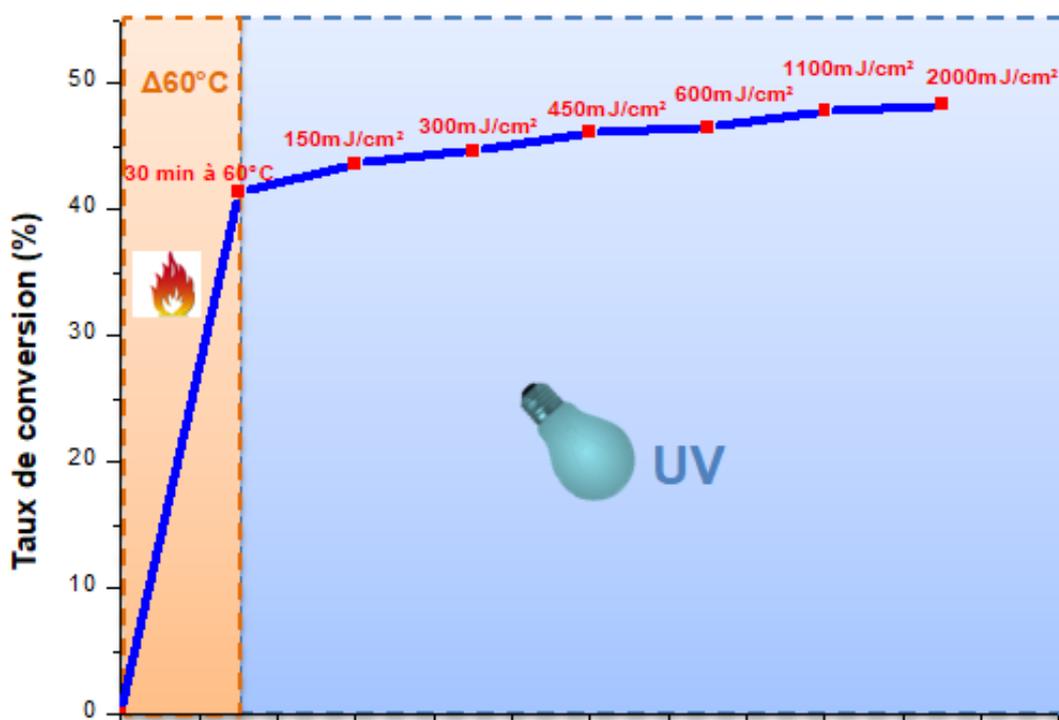


Figure 1 : Profil de polymérisation « dual-cure » des insaturations pour le système V70WS/OctaSol173 (97%/3% w/w). T = 60°C. Irradiation avec un convoyeur UV (I = 150 mW/cm²).

La pastille BaF₂ présente certaines zones dites « tacky ». Ce caractère « tacky » traduit un aspect collant qui montre qu'il n'y a pas de polymérisation totale.

Ce même système ensuite a été irradié avec un convoyeur UV. Chaque passage dans le convoyeur UV correspond à une dose de 150mJ/cm². Un passage de 150mJ/cm² correspond à 1 seconde en durée.

Le taux de conversion des insaturations, après irradiation, augmente très légèrement. Il atteint 50% de conversion (**Figure 1**). Suite à l'irradiation, le polymère devient entièrement

sec. Cela montre qu'une deuxième activation photochimique est possible afin de compléter la première activation (ici thermique).

Ce système « dual-cure » thermique puis photochimique n'est pas complètement optimal. En effet, le taux de conversion des insaturations augmente de 5% uniquement lors de la seconde étape.

2b. Photochimique + thermique

Dans le but de comparer, la priorité de ces deux modes de polymérisation, les deux voies ont été inversées. C'est-à-dire que la polymérisation débute avec un apport photochimique, suivi d'une exposition à 60°C (**Figure 2**).

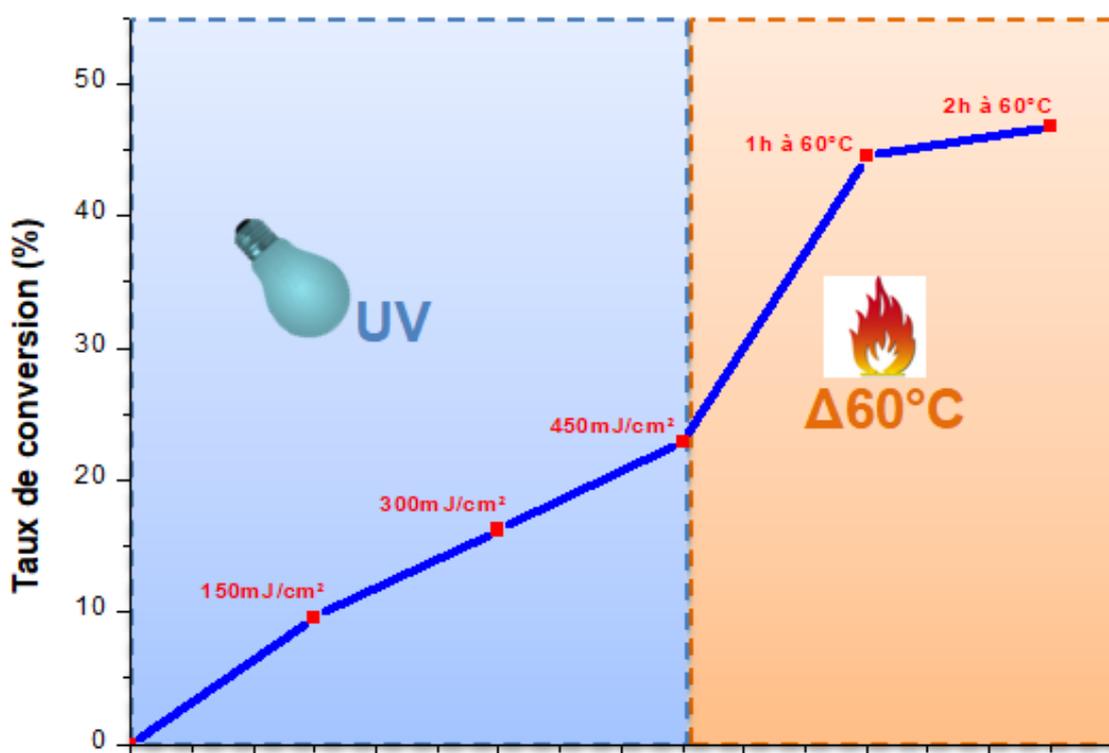


Figure 2 : Profil de polymérisation « dual-cure » des insaturations pour le système V70WS/OctaSol173 (97%/3% w/w). Irradiation avec un convoyeur UV ($I = 150 \text{ mW/cm}^2$). $T = 60^\circ\text{C}$.

D'après la **Figure 2**, le taux de conversion des insaturations de l'alkyde atteint ~30% après 450 mJ/cm². Ce même polymère est ensuite exposé à 60°C pendant deux heures (taux de conversion ~48%). Un taux de conversion similaire a été obtenu avec ce même système lors de l'activation thermique puis photochimique, ce qui montre que l'ordre d'activation joue peu (**Figure 1**).

Cette même étude a été réalisée avec le second catalyseur (Oxycoat1101).

3) V70WS/Oxycoat1101

La **Figure 3A** représente la polymérisation « dual-cure » du système V70WS/Oxycoat1101 (97%/3% w/w). La polymérisation est d'abord amorcée thermiquement. Un faible taux de conversion en insaturations a été observé après l'exposition à 60°C (taux de conversion ~17%). Après l'apport photochimique, le taux de conversion des insaturations est passé de 17% à 37%.

Dans le système inverse (photochimique puis thermique) (**Figure 3B**), la polymérisation a été amorcée d'une manière photochimique et le taux de conversion atteint 30%. Après apport thermique, une légère augmentation a été observée (35%). Comme précédemment, le taux de conversion final dépend peu de l'ordre d'activation.

Les deux polymères obtenus par les différentes voies de polymérisation présentent un aspect collant. L'ensemble des fonctions réactives n'a pas entièrement réagi.

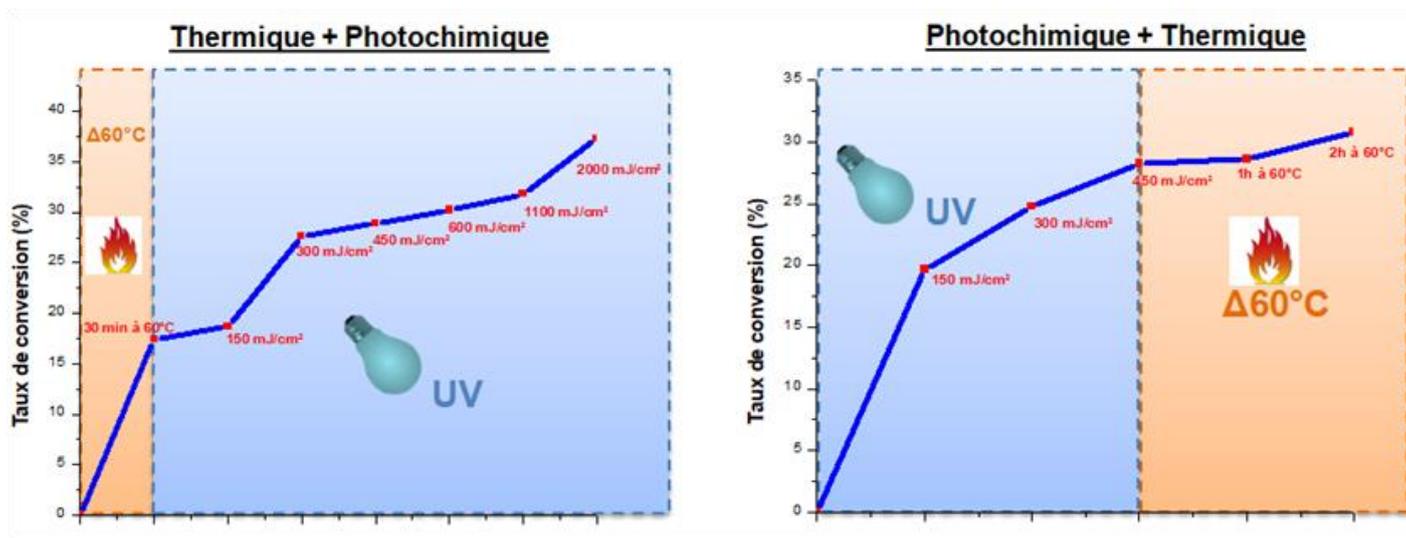


Figure 3 : Profils de polymérisation « dual-cure » des insaturations pour le système V70WS/Oxycoat1101 (97%/3% w/w):
A) THERMIQUE + PHOTOCHEMIQUE ; B) PHOTOCHEMIQUE + THERMIQUE. Irradiation avec un convoyeur UV (I = 150 mW/cm²). T = 60°C.

4) Conclusion

En comparaison des différents systèmes « dual-cure » étudiés dans ce chapitre, il a été conclu que le système V70WS/OctaSolingen173 (97%/3% w/w) est le plus favorable à la formation de réseaux polymères (**Figure 4**). Le **système 1** atteint plus rapidement les 50% de conversion que le **système 2**. En effet, pour le **système 2**, il a fallu attendre 2 heures à 60°C

pour atteindre les 50% de conversion. Par contre, pour le **système 1**, les 50% de conversion sont atteints en ~30 minutes.

Ce même résultat a été obtenu pour le **système 3** et le **système 4** (Figure 4). En effet, le **système 3** dont la polymérisation débute thermiquement atteint plus rapidement 40% de conversion pour les insaturations que le **système 4**.

Cette étude nécessite un développement plus approfondi pour optimiser les taux de conversion des insaturations quelque soit le catalyseur utilisé.

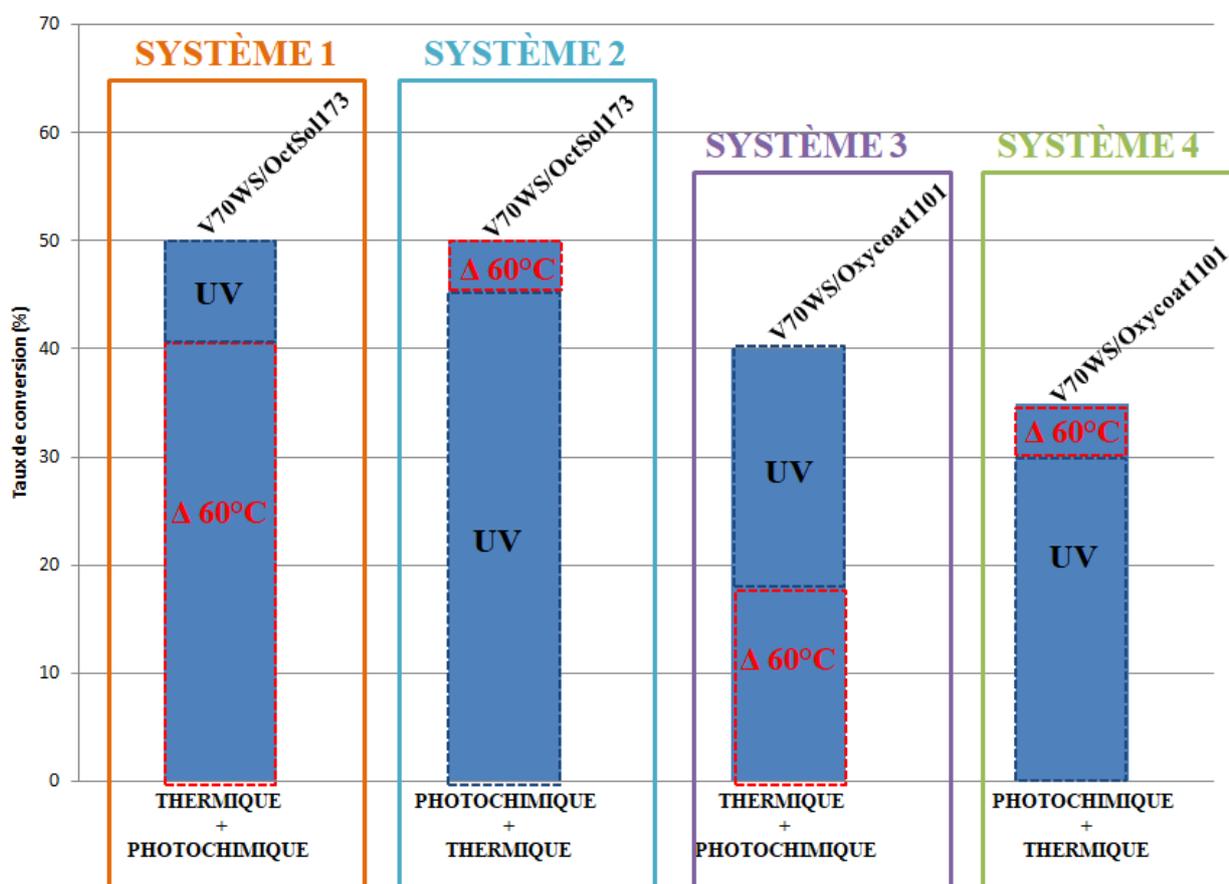


Figure 4 : Taux de conversion des insaturations pour les systèmes Vialkyd 70WS/OctaSolingen173 et Vialkyd 70WS/Oxycoat1101.

Références:

- [1] González G., Fernández-Francos X., Serra À., Sangermanoc M., Ramis X., Polym. Chem., 6, 6987, 2015.
- [2] Ligon-Auer S.C., Schwentenwein M., Gorsche G., Stampfl J., Liska R., Polym. Chem., 7, 257, 2016.
- [3] **a)** Fouassier J.P., Allonas X., Basics and Applications of Photopolymerization Reactions; Eds.; Research Signpost: Trivandrum, India, 2010 ; **b)** Dietliker K., A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today, Sita Technology Ltd, London, 2002.
- [4] **a)** Crivello J.V., Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization, 2ndEd. Bradley G., New York, 1998 ; **b)** Belfied K.D., Crivello J.V., Eds Photoinitiated Polymerization, ACS Symposium series 847, Washington DC, 2003.
- [5] Thèse Tehfe M.A., Étude de Nouveaux Systèmes Amorceurs pour des Polymérisations Radicalaires ou Cationiques, Université de Haute Alsace, Mulhouse, 2011.

**Chapitre III : Combinaison
« thermique+photochimique » avec
sensibilisateur**

- 1) Introduction**
- 2) V70WS/OctaSol173/sensibilisateur**
- 3) V70WS/OxyCoat1101/sensibilisateur**

Chapitre III : Combinaison « thermique + photochimique » avec sensibilisateur

1) Introduction

La réaction de polymérisation thermique de l'alkyde V70WS avec un catalyseur (OctaSolingen173 ou Oxycoat1101) ne présente pas un profil de polymérisation très favorable (Chapitre I). Le système « dual-cure » (photochimique/thermique) a été expérimenté pour l'alkyde/catalyseur. Cependant la réactivité restait faible (Chapitre II).

A travers ce chapitre, il a été tenté d'améliorer ces taux de conversion par l'apport d'un sensibilisateur de nature photochimique. Les sensibilisateurs, ici, correspondent à des photoamorceurs de Type II [1]. L'apport de ces sensibilisateurs va permettre de créer des nouvelles espèces réactives (radicaux) qui aideront à amorcer la polymérisation. Ces espèces réactives, à leur tour, réagiront avec les insaturations de l'alkyde pour former un réseau polymère.

Dans cette partie, toutes les cinétiques sont réalisées avec les conditions suivantes :

- convoyeur UV ou $T = 60^{\circ}\text{C}$
- une barre calibrée de $24\ \mu\text{m}$ pour fixer l'épaisseur
- une pastille de BaF_2 comme substrat

2) V70WS/OctaSolingen173

2a. CPTX

Dans un premier temps le système V70WS/OctaSolingen173 a été associé au CPTX. Il correspond au 1-chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-one (Schéma 1) [2]. C'est un photoamorceur de type II absorbant dans le proche visible à 405 nm et dans l'UV. Il présente une vitesse de réticulation rapide et une excellente polymérisation en profondeur.

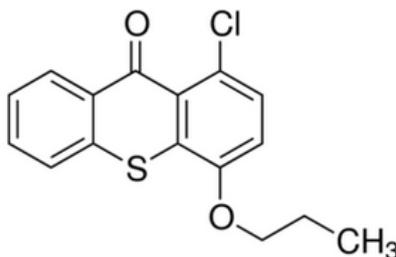


Schéma 1 : Structure du CPTX.

La polymérisation est tout d'abord amorcée thermiquement avec une température de 60°C (**Figure 1A**). À ce stade le taux de conversion des insaturations atteint 30% de conversion. Par la suite, ce système est exposé à une source UV (convoyeur). Avec cet apport photochimique, la conversion s'est élevée à 80%. Avec l'utilisation d'un sensibilisateur, la deuxième étape photochimique est fortement améliorée. Une conversion finale élevée est obtenue.

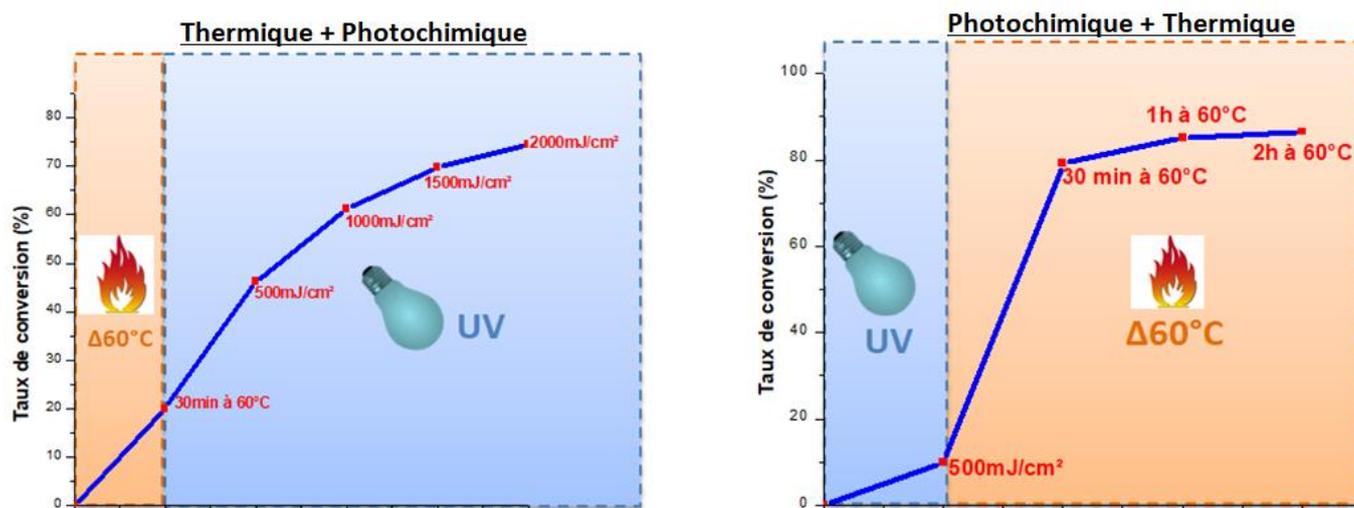


Figure 1 : Profils de polymérisation « dual-cure » du système V70WS/OctaSol173/CPTX (96%/3%/1% w/w/w) : A) THERMIQUE + PHOTOCHEMIQUE ; B) PHOTOCHEMIQUE + THERMIQUE. Irradiation avec un convoyeur UV ($I = 150 \text{ mW/cm}^2$). $T = 60^\circ\text{C}$.

La réactivité de ce système V70WS/OctaSol173 a bien été donc améliorée grâce à l'ajout de ce sensibilisateur (CPTX). Il peut en être déduit que le CPTX peut sensibiliser l'OctaSol173.

Par la suite ce même système réactionnel a été étudié en inversant l'ordre des polymérisations (**Figure 1B**).

Sous l'action de la lumière, le CPTX aide à la décomposition du catalyseur et génère des radicaux qui permettent d'amorcer la polymérisation radicalaire. Les espèces réactives créées par le sensibilisateur continuent à réagir pendant l'apport thermique. D'après la **Figure 1B**, le taux de conversion des doubles liaisons atteint ~20%. Après 2 heures à 60°C, ce taux de conversion augmente jusqu'à une valeur de 90%. Un polymère, entièrement sec a été obtenu.

Pour conclure, le CPTX a permis d'améliorer les taux de conversion étudiés dans le chapitre précédent. D'après les **Figures 1A et 1B**, la polymérisation amorcée par la voie

thermique puis photochimique (**Figure 1A**) présente une vitesse de polymérisation plus rapide (~30 minutes) que le système inverse (2 heures) (**Figure 1B**).

2b. ITX

Dans les mêmes conditions, l'ITX a été choisi comme sensibilisateur en remplacement du CPTX. Il correspond au 2-isopropylthioxanthone (**Schéma 2**) [3]. C'est un photoamorceur de Type II sensible dans le proche visible (405 nm) et dans l'UV.

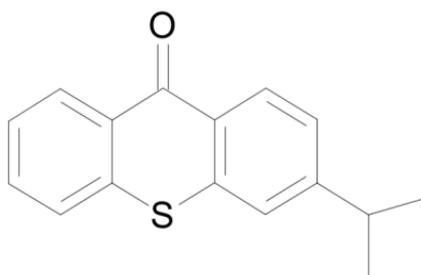


Schéma 2 : Structure de l'ITX.

D'après la **Figure 2A**, la polymérisation « thermique + photochimique » présente un taux de conversion de 50% après l'apport thermique (30 minutes à 60°C). Ce même système V70WS/OctaSolingen173/ITX a ensuite été irradié avec le convoyeur UV et présente un taux de conversion de 90%.

Dans le cas inverse (**Figure 2B**), après exposition à l'UV le taux de conversion atteint 30% puis 100% après 2 heures à 60°C.

Ce système V70WS/OctaSolingen173/ITX suit un comportement similaire que le système avec CPTX (**Figure 1**). Comme précédemment, ITX est capable de sensibiliser l'OctaSolingen173 pour augmenter sa réactivité sous irradiation.

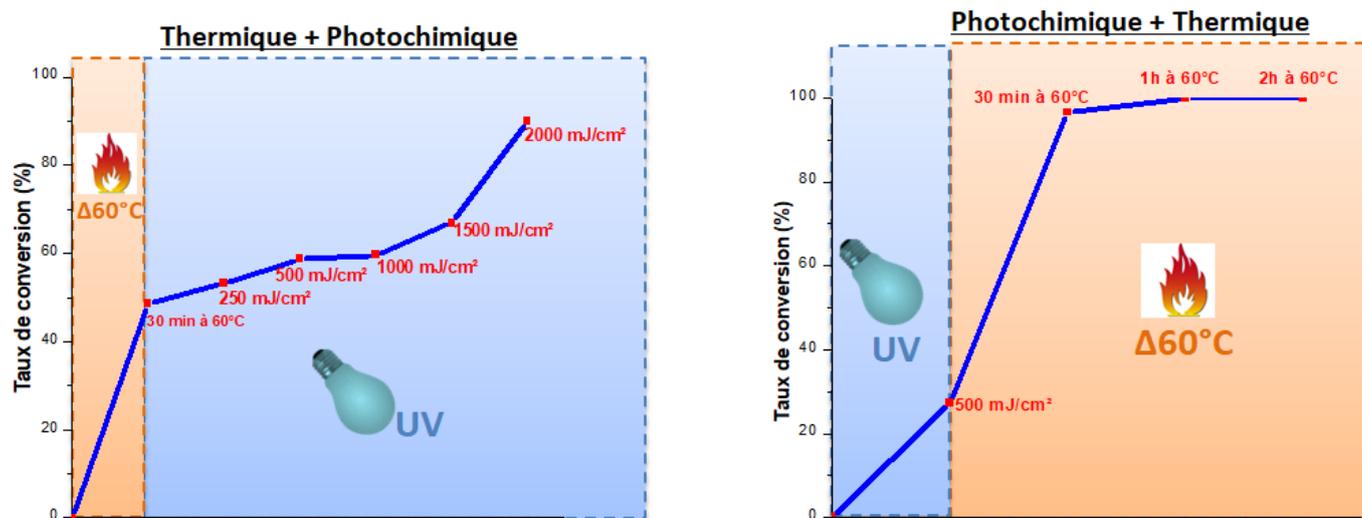


Figure 2 : Profils de polymérisation « dual-cure » du système V70WS/OctaSol173/ITX (96%/3%/1% w/w/w) : A) THERMIQUE + PHOTOCHEMIQUE ; B) PHOTOCHEMIQUE + THERMIQUE. Irradiation avec un convoyeur UV ($I = 150 \text{ mW/cm}^2$). $T = 60^\circ\text{C}$.

3) V70WS/OxyCoat1101

Une étude de polymérisation « dual-cure » a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment avec le catalyseur Oxycoat1101. L'ITX et le CPTX ont été choisis comme sensibilisateurs pour améliorer la réactivité du système.

L'ensemble des résultats obtenus ont été rassemblés sous forme d'histogramme sur la **Figure 3** ci-dessous.

La **Figure 3** représente le taux de conversion des insaturations pour les différents systèmes étudiés {alkyde/catalyseur/sensibilisateur} en fonction des différents modes de polymérisation.

Le **système 4** (V70WS/OctaSol173/ITX) semble être le plus favorable à la formation de réseaux polymères avec un taux de conversion de 100%. Cependant, ce n'est pas le système le plus réactif. La conversion devient maximale au bout de deux heures d'exposition à 60°C .

Le **système 3** et le **système 7** présentent des taux de conversion en insaturations très élevés obtenus seulement après 30 minutes. Ces deux systèmes sont basés sur l'ITX qui reste le sensibilisateur le plus favorable à la formation de polymères.

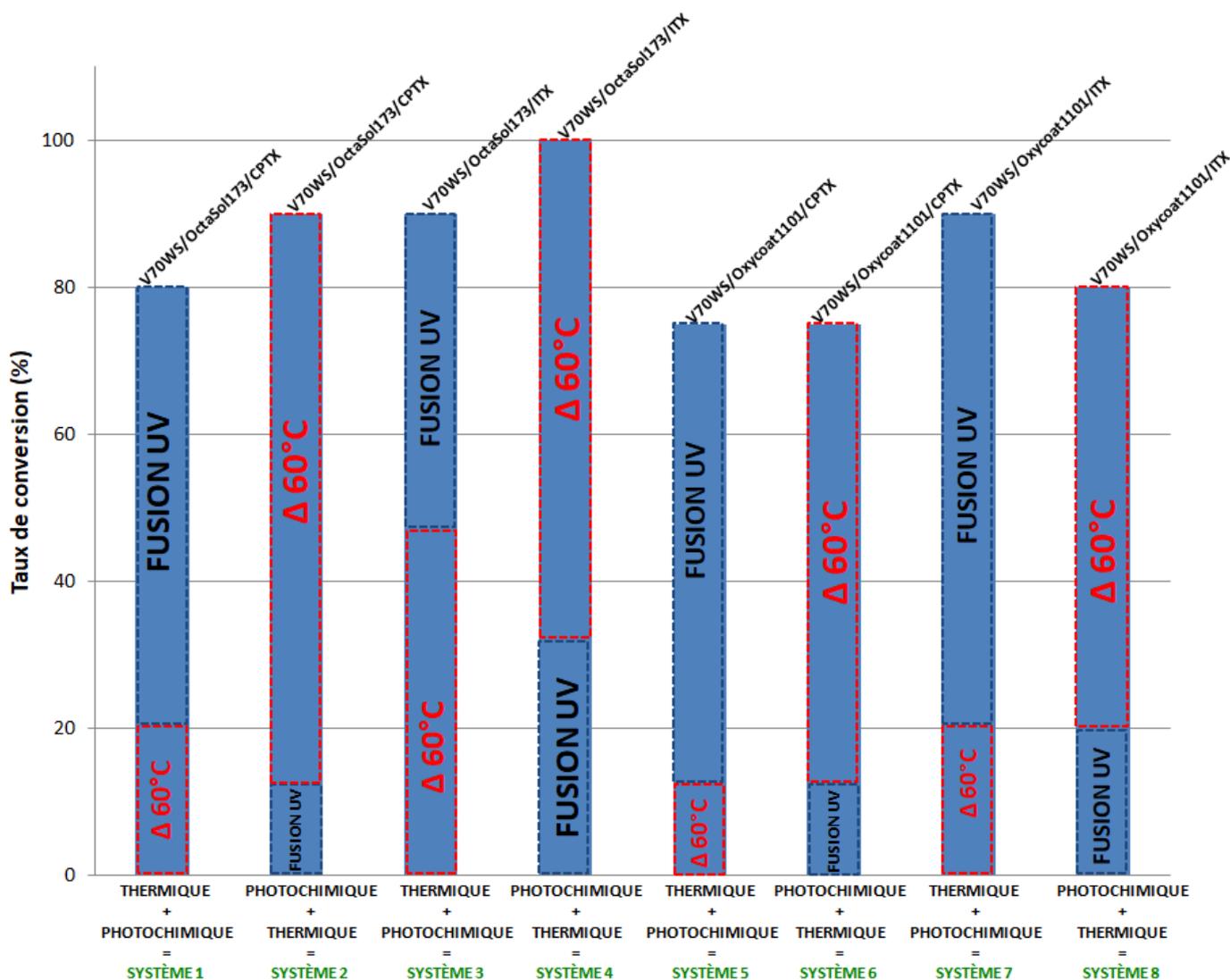


Figure 3 : Taux de conversion des instaurations pour les systèmes {alkyde/catalyseur/sensibilisateur}.

L'étude de la combinaison de ces modes de polymérisation a été très importante. Dans les applications tridimensionnelles, la résine liquide est tout d'abord irradiée. Puis par une « post » polymérisation, l'objet sera placé à haute température. Grâce à la chaleur les zones liquides pourront polymériser. A travers ce chapitre, il a été vu qu'il était possible de polymériser un alkyde avec un catalyseur en présence d'un sensibilisateur par voie photochimique et ensuite par voie thermique.

Références:

- [1] **a)** Thèse Mauguière-Guyonnet F., Photopolymérisation radicalaire sous lumière visible : application aux revêtements pour bois, Université de Haute Alsace, Mulhouse, 2004 ; **b)** Burget D., Mallein C., Fouassier J.P., Polym., 45, 6561, 2004 ; **c)** Fouassier J.P., Photoinitiation ; photopolymerization ; photocuring : Fundamental and Applications, Munich : Hanser, 1995.
- [2] Allen N.S., Mallon D., Timms A.W., Green W.A., Catalina F., Corrales T., Navaratnam S., Parsons B.J., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90, 83, 1994.
- [3] **a)** Charlot V., Ibrahim A., Allonas X., Croutxé-Barghorn C., Delaite C., Polym. Chem, 5, 6236, 2014 ; **b)** Lalevée J., Blanchard N., Tehfe M.A., Fries C., Morlet-Savary F., Gimes D., Fouassier J.P., Polym. Chem., 2, 1077, 2011 ; **c)** Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., J. Am. Chem. Soc., 124, 9613, 2002.

Chapitre IV : « Dark » polymérisation des alkydes

1) Introduction

**2) « Dark » polymérisation du système tout-organique :
V70WS/TRIS/BAPO/S938**

**3) « Dark » polymérisation du système métallique :
V70WS/catalyseur**

4) Conclusion

Chapitre IV : « Dark » polymérisation des alkydes

1) Introduction

Lors des chapitres précédents, les alkydes ont présenté une « dark » polymérisation en couche épaisse (un polymère de 2 cm a été obtenu).

Au travers de cette partie, la « dark » polymérisation des alkydes avec le système tout-organique (V70WS/TRIS/BAPO/S938) et le système métallique (V70WS/catalyseur) a été étudiée et comparée.

Pour le système organique, la polymérisation a été démarrée par une irradiation avec une source lumineuse pour un temps bien défini. La polymérisation de ce même système a ensuite été suivie en l'absence de lumière.

D'autre part, le système métallique a été, quant à lui, amorcé par une exposition à la chaleur et de même étudié une fois l'apport de la chaleur stoppé.

Dans cette partie, toutes les cinétiques sont réalisées avec les conditions suivantes :

- convoyeur UV ou $T = 60^{\circ}\text{C}$
- une barre calibrée de 24 μm pour fixer l'épaisseur
- une pastille de BaF_2 comme substrat

2) « Dark » polymérisation du système organique : V70WS/TRIS/BAPO/S938

Le système étudié est le suivant : V70WS/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w). La polymérisation a été suivie en utilisant un convoyeur UV par un passage très rapide pour une dose de 500 mJ/cm^2 (3 secondes) (**Figure 1**). Suite à cette irradiation la polymérisation radicalaire démarre. Des premiers radicaux se forment grâce à la décomposition du BAPO (photoamorçeur). La nature des radicaux formée a été vue dans la partie précédente. Les radicaux formés vont s'ajouter sur les doubles liaisons de l'alkyde V70WS pour générer un polymère. Après photoamorçage, ce même système a été stocké dans l'obscurité pendant 6 jours. Le profil de polymérisation de ce système a été donc suivi pendant les jours de stockage. Les taux de conversion des insaturations et des thiols continuent de croître malgré l'absence de la lumière (**Figure 1**).

La réaction thiol-ène qui peut se poursuivre sans lumière. De manière assez étonnante la conversion des thiols est plus élevée dans la période de « dark » polymérisation que pour les insaturations. Cela peut provenir de la réaction des thiyles avec l'oxygène. En présence d'oxygène, la résine alkyde V70WS a continué à polymériser. Sous air, le système organique V70WS/TRIS/BAPO/S938 a subi une « dark » polymérisation assez importante.

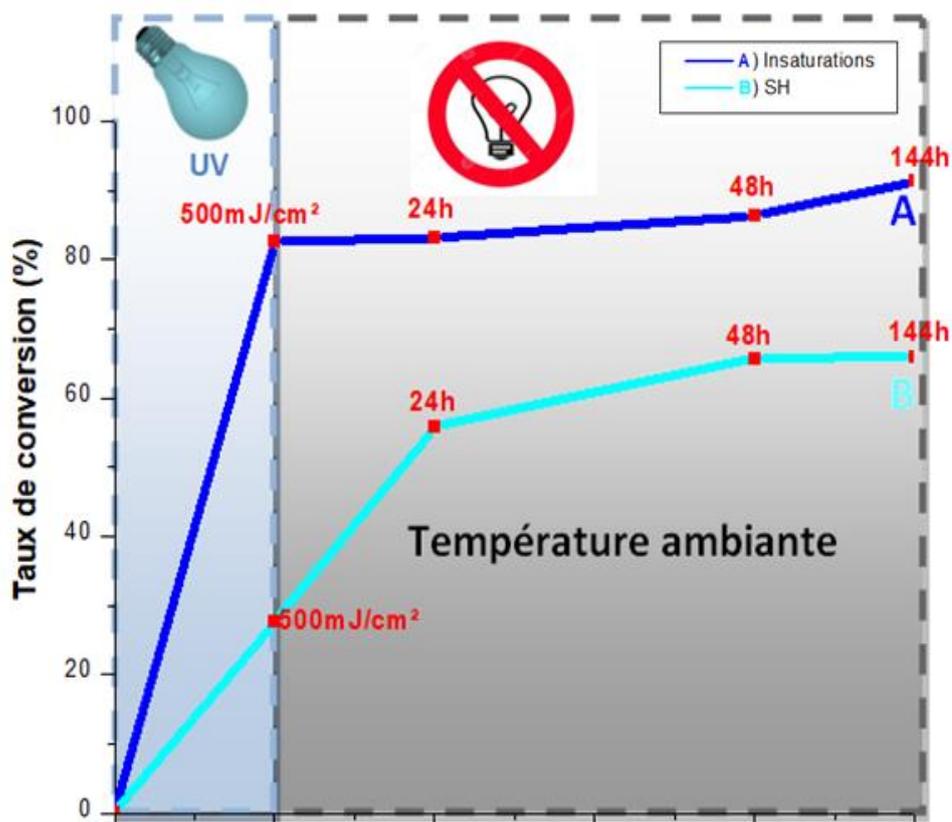


Figure 1 : Profils de « dark » polymérisation des insaturations et des fonctions thiols pour le système V70WS/TRIS/BAPO/S938 (87,5%/7,5%/3%/2% w/w/w/w) sous air : A) Insaturations [1647 ; 1666] cm^{-1} ; B) SH [2552 ; 2599] cm^{-1} . Irradiation avec un convoyeur UV ($I = 150 \text{ mW/cm}^2$). Température ambiante.

3) « Dark » polymérisation du système métallique : V70WS/catalyseur

Pour le système métallique, les systèmes suivants ont été étudiés : V70WS/OctaSol173 (97%/3% w/w) et V70WS/Oxycoat1101 (97%/3% w/w).

Dans les deux cas (**Figure 2A** et **2B**), le mélange réactionnel a été exposé à 60°C pendant 30 minutes et a été conservé dans l'obscurité pendant 6 jours. Après ce stockage dans l'obscurité, le taux de conversion augmente légèrement (**Figure 2A**). Le taux de conversion final des insaturations est de 70% pour le système V70WS/OctaSol173 (97%/3% w/w).

Pour le système V70WS/Oxycoat1101 (97%/3% w/w), le taux de conversion est de 30% après l'apport thermique puis atteint 60% après un stockage de 6 jours (**Figure 2B**). La « dark » polymérisation semble plus importante pour ces deux systèmes métalliques (par rapport à l'approche organique) probablement car la conversion initiale était beaucoup plus faible pour eux.

Le système doté du catalyseur OctaSolingen173 (à base cobalt) semble être légèrement plus favorable à la dark polymérisation que le système avec l'Oxycoat1101 (à base de fer).

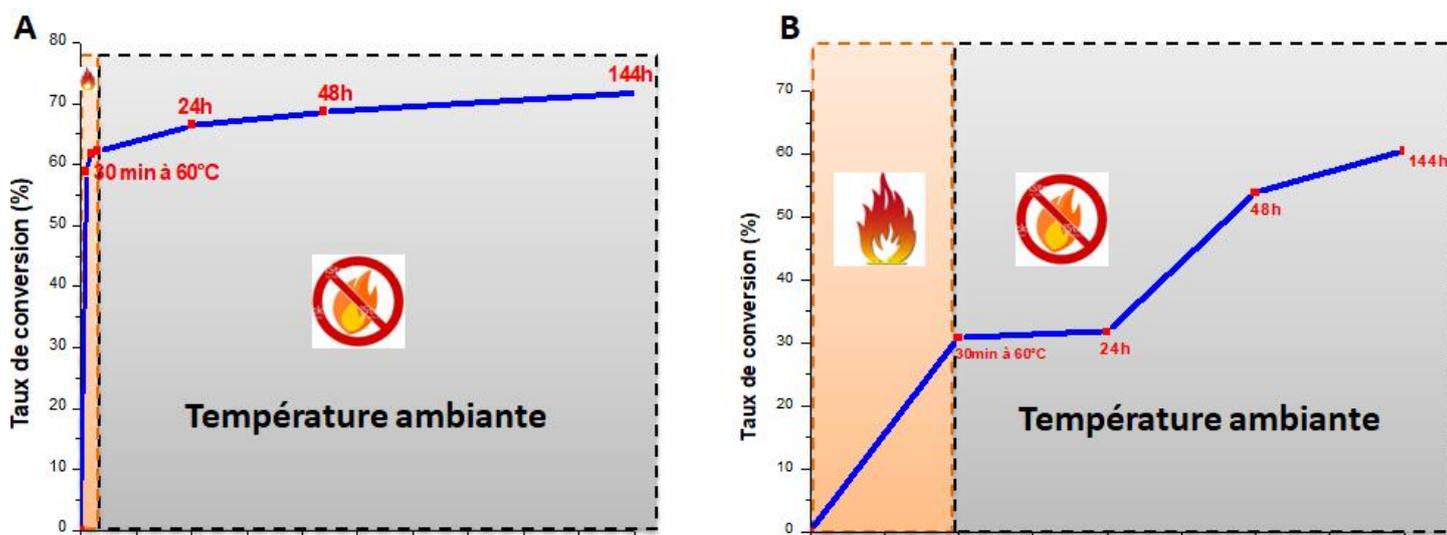


Figure 2 : Profils de « dark » polymérisation des insaturations pour le système V70WS/catalyseur (97%/3% w/w) : A) OctaSolingen173 ; B) Oxycoat1101. Température ambiante.

4) Conclusion

Il a été constaté que le système organique est beaucoup plus favorable à la formation d'un polymère que le système métallique. Cependant, la « dark » polymérisation est plus faible bien que présente.

L'approche organique est donc plus efficace que l'approche métallique. En plus de présenter un très bon profil de polymérisation, le système organique a un caractère « eco-friendly ». Le système métallique utilise tout de même des métaux cancérigènes tel que le cobalt. La « dark » polymérisation de ce système organique pourra donc être utilisée en impression 3D.

PARTIE V

Partie V : Une première approche d'une mise à l'échelle industrielle

- 1) Introduction**
- 2) Essais préliminaires**
- 3) Paramètres à optimiser**
- 4) Conclusion**

Partie V : Une première approche d'une mise à l'échelle industrielle

1) Introduction

Actuellement, les systèmes commerciaux utilisés en stéréolithographie ne présentent presque pas de systèmes absorbants dans le proche visible permettant l'utilisation de conditions d'irradiation douces. Les résines commerciales sont basées sur des acrylates. Cependant ces groupements acryliques sont connus pour leur nocivité.

Cette partie présente une grande originalité par rapport à l'état de l'art car il n'existe pas de résine à base de produit naturel pour l'impression 3D.

A travers cette dernière partie, les monomères (alkydes) à haute performance ont été utilisés en impression 3D. Dans ce projet, les systèmes réactionnels à base d'alkyde ont été développés spécifiquement pour cette application 3D.

La résine alkyde sélectionnée pour l'impression 3D est la suivante Vialkyd TS 354/70WS. Les études précédentes ont montré l'efficacité de l'alkyde Vialkyd TS 354/70WS (V70WS). Cet alkyde présente une grande réactivité sous exposition lumineuse (LED@405 nm).

2) Essais préliminaires

1a. A base d'alkyde

Les premiers prototypes ont été réalisés avec l'imprimante 3D Sharebot. La résine photosensible, à base d'alkyde, est la suivante : V70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938. Le profil de polymérisation de ce système a présenté une très forte réactivité. Dans ce système, le VEM9 joue le rôle de diluant réactif. La concentration de VEM9 a été variée dans le but d'obtenir le meilleur prototype. La viscosité de chaque système à différentes concentrations de VEM9 a été mesurée. Les essais des prototypes obtenus sont illustrés sur la **Figure 1**. Il s'agissait d'imprimer un carré avec le logo Sharebot (une série d'hexagones).

La résine a été placée dans la cuve de l'imprimante 3D. La solidification du mélange réactionnel composé d'alkyde se fait avec la source lumineuse placée en dessous de la cuve. La polymérisation est donc réalisée par le bas de l'imprimante. Une couche est polymérisée à chaque étape. Nous observons que les hexagones sont bien imprimés.

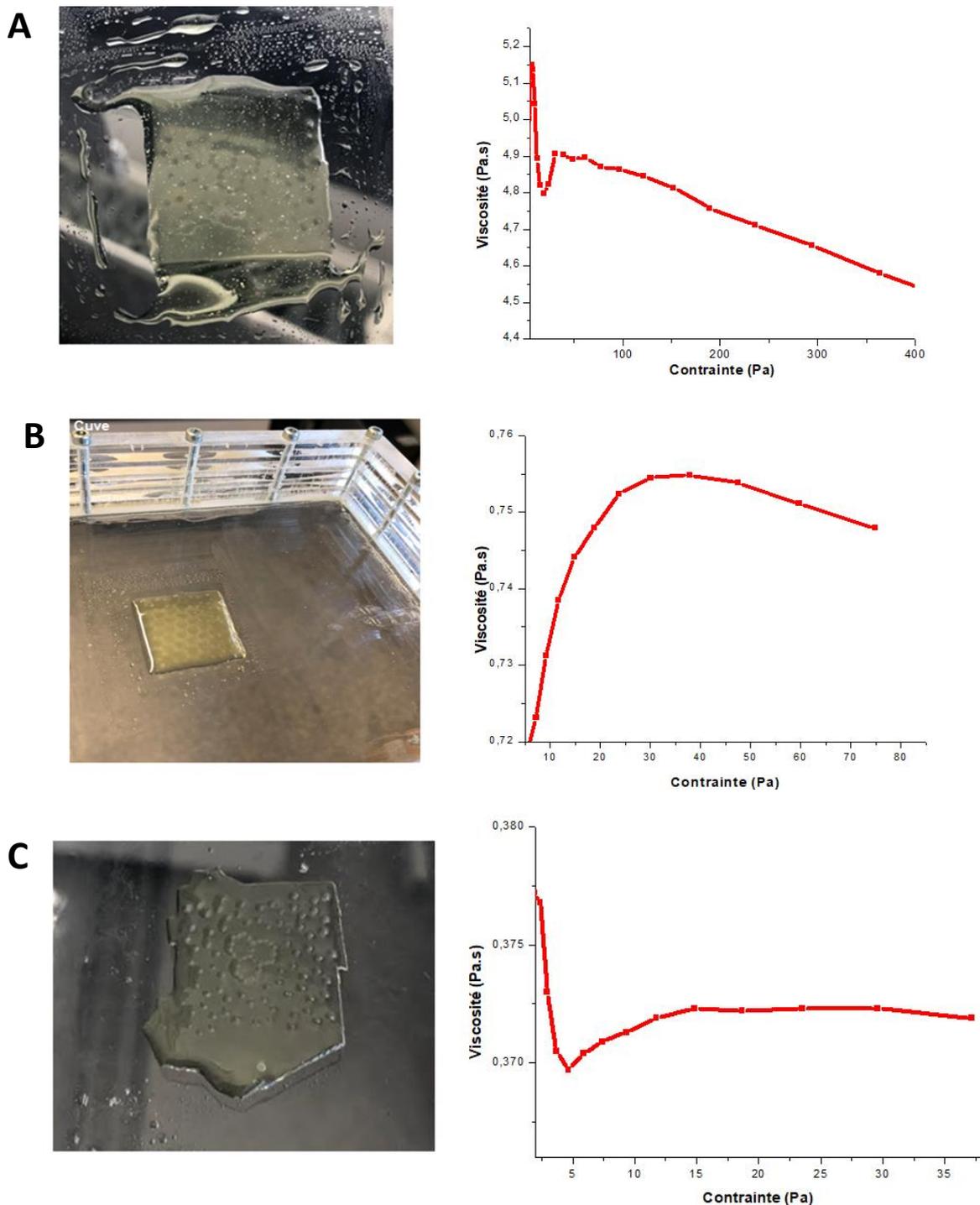


Figure 1 : Prototypes obtenus avec l'imprimante 3D Sharebot pour les systèmes suivants : A) V70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938 (71%/5%/19%/3%/2% w/w/w/w/w) ; viscosité en fonction de la contrainte ; B) V70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938 (56%/5%/34%/3%/2% w/w/w/w/w) ; viscosité en fonction de la contrainte ; C) V70WS/TRIS/VEM9/BAPO/S938 (46%/5%/44%/3%/2% w/w/w/w/w) ; viscosité en fonction de la contrainte ; Irradiation avec une LED@405 nm. Temps d'irradiation = 15 min.

Seules les zones en contact avec la source lumineuse sont devenues solides. La partie liquide a été nettoyée avec un solvant. Un mélange acétone/éthanol (50%/50% w/w) a été utilisé.

La **Figure 1A** illustre le polymère obtenu avec 19% de diluant réactif. Il y a bien formation d'un polymère. Cependant ce polymère ne présente pas une bonne résolution. Ce problème provient de la viscosité du système réactionnel qui est d'environ 4600 cP.

Pour remédier à ce problème, la viscosité du système réactionnel a été réduite en augmentant la quantité du diluant réactif introduit (**Figure 1B**). Le polymère obtenu est plus précis et présente un meilleur aspect visuel. La viscosité mesurée est de 750 cP. L'ajout de VEM9 permet de réduire la viscosité sans agir sur la réactivité de l'alkyde.

Dans la **Figure 1C**, le mélange contient autant d'alkyde V70WS que de diluant réactif VEM9. La viscosité est d'environ 370 cP. La **Figure 1C** illustre le polymère réalisé. Ce polymère présente un caractère flexible.

Les premiers essais ont été effectués avec les paramètres d'impression donnés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Paramètres de l'imprimante 3D Sharebot.

Paramètres	1 ^{ère} Couche	n couches
Temps d'irradiation (sec)	20	1,5
Vitesse de montée (mm/min)	35	20
Vitesse de descente (mm/min)	200	100
Distance de montée (mm)	6	6
Epaisseur (mm)	0,050	0,050

1b. Mélange alkyde+acrylate

Les résines actuelles des imprimantes 3D sont basées sur des monomères acryliques. Dans le but d'étudier la réactivité du mélange {alkyde (50% w) +acrylate (50% w)}, le Vialkyd TS 354/70WS a été associé à une résine commerciale à base d'acrylate.

L'association de l'alkyde avec l'acrylate n'a présenté aucun problème de miscibilité. Ce mélange contient autant d'acrylate que d'alkyde.

Le prototype obtenu par ce mélange est illustré sur la **Figure 2**. Un polymère a été obtenu à base d'alkyde et d'acrylate. Ce prototype présente une très bonne résolution ainsi qu'une forme complexe.

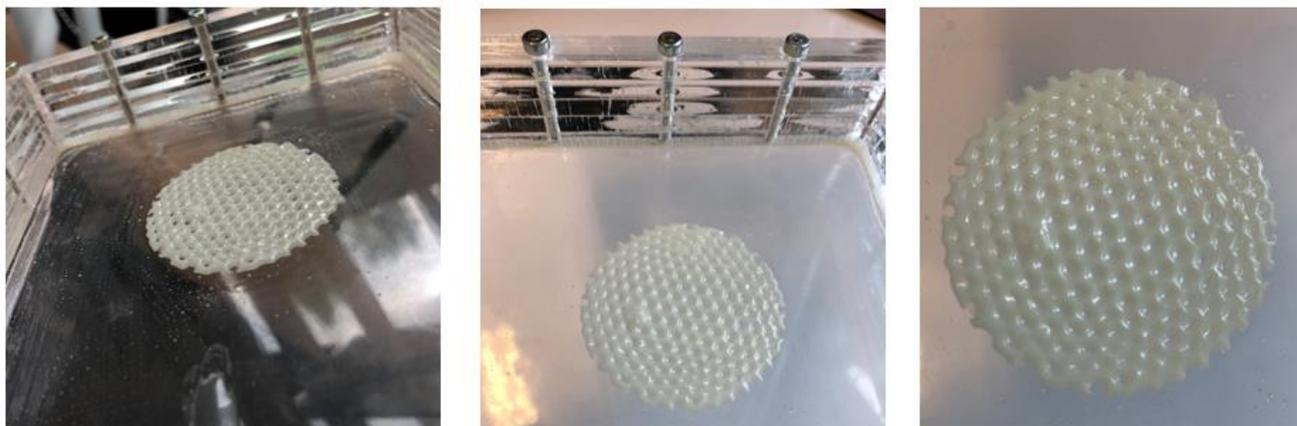


Figure 2 : Prototypes obtenus avec le système V70WS/TRIS/BAPO/S938 (50% w)/Résine acrylique commerciale (50% w). Irradiation avec une LED@405 nm. Temps d'irradiation = 30 min.

3) Paramètres à optimiser

Le premier paramètre à optimiser est la viscosité du système. La viscosité idéale ne doit pas excéder 500 cP. Lorsque le système présente une viscosité importante ; le prototype reste dans la cuve au lieu de la plateforme (**Figure 3**).

Le second paramètre à modifier est le temps d'irradiation de chaque couche. D'après les paramètres réglés, la première couche est irradiée pendant 20 secondes. Cette première couche sert de socle au futur objet. Les couches suivantes sont irradiées pendant 1,5 secondes. Ce temps d'irradiation reste, sans doute, insuffisant, pour notre système à base d'alkyde. Il faut donc augmenter ce temps d'irradiation pour les différentes couches.

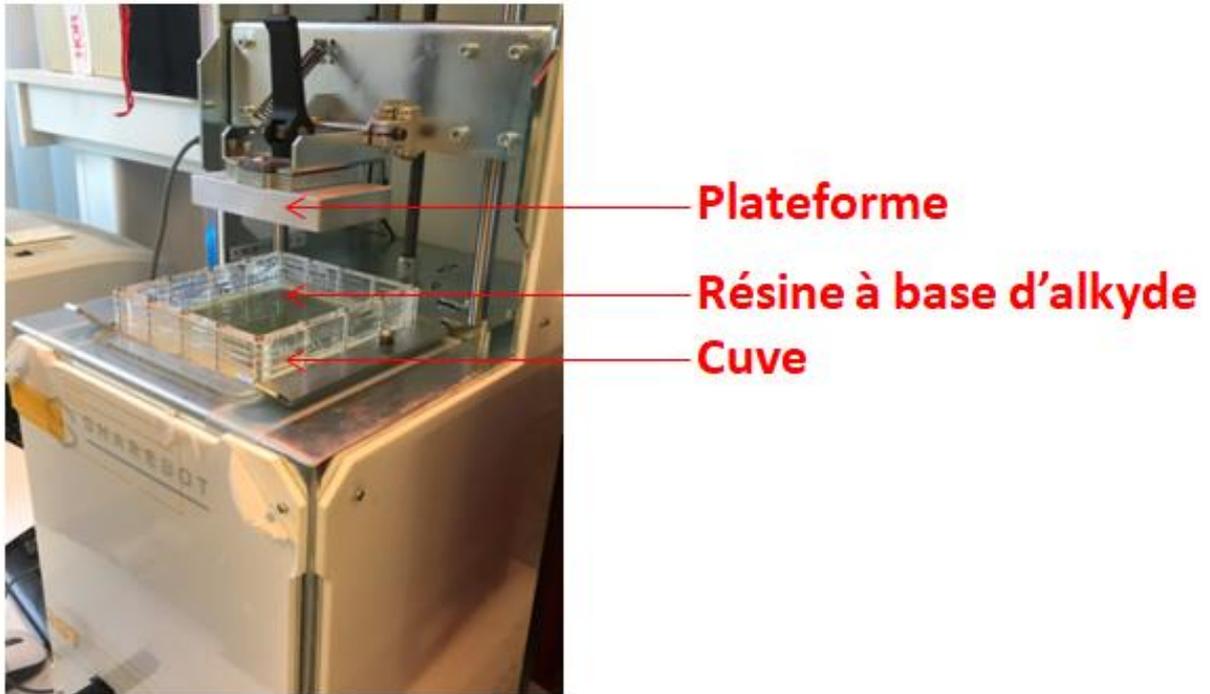


Figure 3: Imprimante 3D Sharebot.

4) Conclusion

Cette étude est en voie de maturation. Beaucoup de paramètres notamment la viscosité ainsi que le temps d'irradiation devront être modifiés pour optimiser le futur objet obtenu. Avec ces nouveaux paramètres, le système à base d'alkyde seul pourra être utilisé en impression 3D. Cependant des premières formes ont été obtenues pour les alkydes seuls ou combinés aux acryliques.

Conclusion-Perspectives

Ce mémoire de thèse a été principalement basé sur l'étude des matériaux photopolymères avancés et sur des systèmes de photo-amorçages pour l'impression 3D.

En premier lieu, la recherche de nouveaux photoamorceurs sensibles à 405 nm a fait l'objet de notre recherche. Les profils de photopolymérisation avec de nouveaux photoamorceurs, synthétisés par l'équipe partenaire de Marseille, ont été analysés. En effet cette longueur d'onde présente un caractère non nocif ainsi qu'une faible consommation énergétique. Ces nouveaux photoamorceurs permettent d'obtenir des réseaux réticulés à des vitesses d'impressions très rapides. Des polymères sont synthétisés en laminé et sous air avec ces nouveaux photoamorceurs.

Actuellement, les résines commerciales pour l'impression 3D utilisent des photoamorceurs sensibles aux ultra-violets (TPO, BAPO...). La nouvelle famille de photoamorceurs développés pourrait être un substituant sûr pour ces dérivés. La longueur d'onde à 405 nm est une alternative de substitution pour les longueurs d'onde UV.

Le travail mené au cours de cette thèse sur les nouveaux photoamorceurs a montré leur réactivité dans les deux modes de polymérisation : radicalaire et cationique. La synthèse de réseaux interpénétrés de polymères (RIP) a aussi pu être réalisée de manière originale.

Toutes ces approches ont permis différentes applications d'impression 2D et 3D : la résolution spatiale avec le projecteur LED ainsi que l'imprimante laser.

Une seconde partie a été associée à l'étude des résines alkydes. Le but principal a été de faire polymériser les alkydes par voie photochimique.

Les alkydes sont des huiles naturelles connues, sur le marché pour être favorables à la polymérisation par voie thermique avec des catalyseurs à base de métaux. Le cobalt est un catalyseur, souvent, combiné à ce produit biosourcé. Cependant le cobalt présente un fort caractère toxique et cancérigène. Le développement d'une approche organique pour photopolymériser les alkydes est une avancée importante de cette thèse.

Il a été montré que les alkydes peuvent aboutir à la formation de polymère par voie photochimique sans catalyseur avec des conditions d'irradiations douces. Une LED à 405 nm

a été utilisée. L'absence de catalyseur et l'utilisation de cette source d'irradiation est clairement une avancée pour le développement d'une chimie plus respectueuse de l'environnement.

Dans le but de mieux comprendre la réactivité des alkydes, différentes propriétés ont été caractérisées : les longueurs de chaîne et le degré d'insaturation.

Les propriétés physico-chimiques, telles que la température de transition vitreuse, la tangente delta, le module de conservation G' et la perte en cisaillement G'' , ont également été déterminés pour les polymères obtenus.

Les alkydes présentant un caractère visqueux, plusieurs démarches ont été réalisées dans le but de les rendre moins visqueux. Différents diluants réactifs ont été utilisés à cette fin.

Ces alkydes ont été appliqués dans différents domaines tels que les composites (fibres de verre et fibres de carbone), les polymérisations d'échantillons épais, les impressions 2D et 3D.

Une étude de polymérisation thermique des alkydes a été réalisée dans le but de comparer leur réactivité entre les deux voies de polymérisation : photochimique vs. thermique. Il a été conclu que l'approche organique (photochimique) est beaucoup plus avantageuse que l'approche basée sur les catalyseurs métalliques (thermique).

Cette thèse a donné lieu à un article dans une revue industrielle et un brevet ; ces derniers sont en cours de soumission.

Ces études m'ont permis d'avoir des connaissances sur : la photopolymérisation radicalaire et ou cationique, les mécanismes réactionnels, la polymérisation thermique, l'impression 3D et ceci grâce à la diversité du sujet. Cette collaboration industrielle réalisée dans le cadre d'une thèse CIFRE m'a notamment permis d'acquérir une large gamme de connaissance dans le domaine de la photochimie et des polymères. La richesse de ce sujet de thèse m'a conduit à me familiariser avec diverses techniques de caractérisation, rendant mon parcours professionnel plus intéressant.

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie expérimentale

1) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

1a. Principe

La Spectroscopie Infrarouge (IR) permet de caractériser les groupements fonctionnels présents dans les molécules organiques. Le domaine de rayonnement infrarouge ou proche infrarouge correspond à la différence d'énergie entre deux états vibrationnels d'une molécule. La spectroscopie IR est bien adaptée à l'étude des réactions de polymérisation ou photopolymérisation, puisque des réactions sur des doubles liaisons, ouvertures de cycles sont observées. Le spectre de vibration de la molécule se voit donc modifié (**Figure 1**).

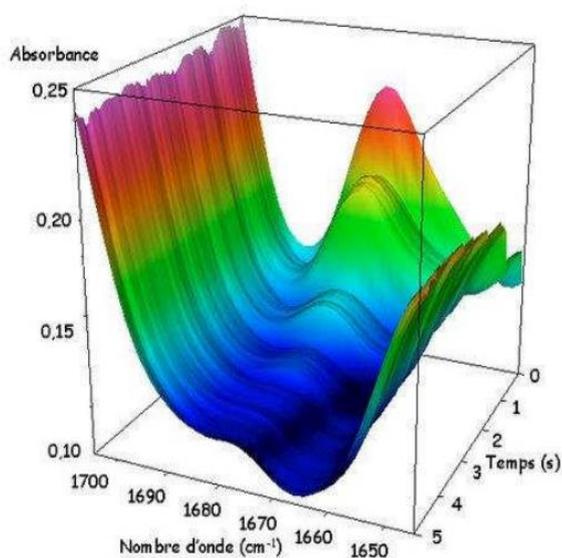


Figure 1 : Suivi par RT-FTIR de la disparition de la bande 1650-1700 cm^{-1} .

La Spectroscopie à Transformée de Fourier repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson qui module le rayonnement IR d'analyse. Par démodulation du signal reçu, un spectre IR de l'échantillon en un temps très court est obtenu. Il permet de suivre une réaction avec une bonne résolution temporelle (< sec) particulièrement bien adaptée à la réaction de polymérisation.

Le principe de la RT-FTIR consiste à exposer l'échantillon simultanément à un rayonnement UV-Visible qui induit la polymérisation et à un faisceau d'analyse IR (**Figure 2**). La décroissance de l'absorption IR relative à la fonction acrylate réactive des monomères (qui traduit l'avancement de la polymérisation) peut ainsi être suivie en continu (**Figure 1**).

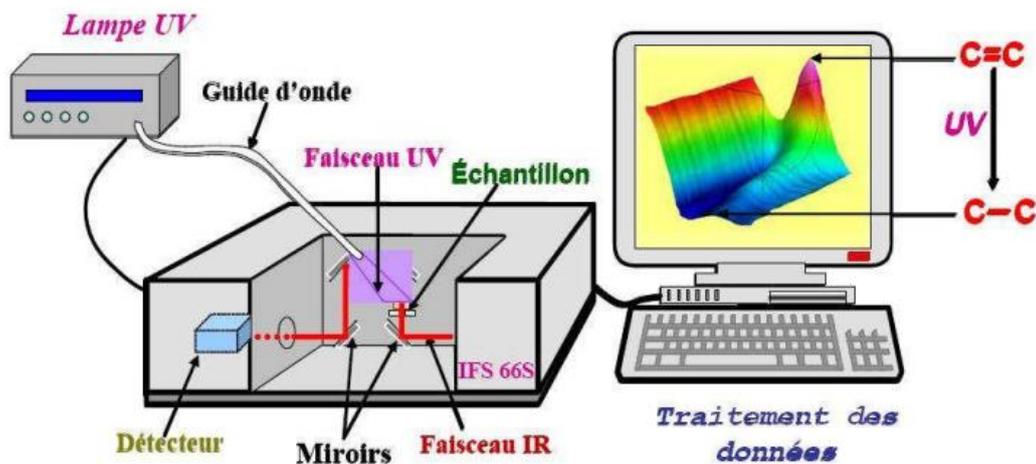


Figure 2 : Montage expérimental.

L'analyse par spectroscopie IR quantitative repose sur la loi de Beer-Lambert relative à l'absorption lumineuse. Le dispositif expérimental utilisé est un spectromètre soit JASCO FTIR 4100 soit JASCO FTIR 6600. Il est relié à différentes sources d'irradiation (notamment des LED) grâce à une fibre optique. Les spectres d'émission des LED utilisées sont présentés sur la **Figure 3**. Des mesures d'intensités et de spectres ont été réalisées au laboratoire pour vérifier ces données.

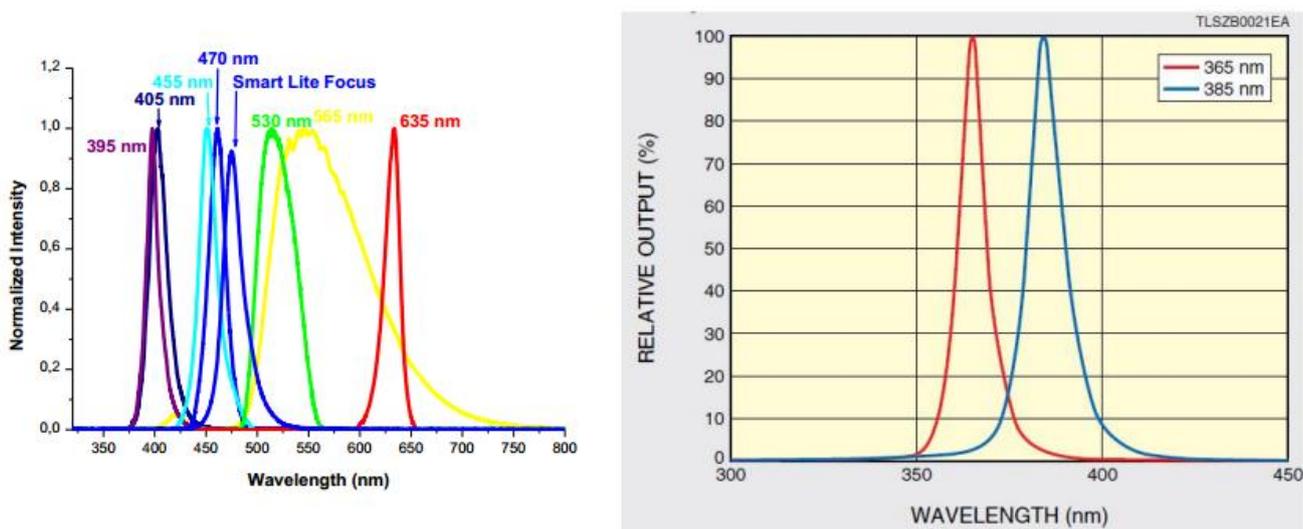


Figure 3 : Spectres d'émission des LED.

1b. Polymérisation en laminé

La résine est appliquée entre deux films de polypropylène espacés par un anneau de téflon de 25 μm d'épaisseur dans le cas de monomères fluides (HDDA, MMA...). Pour les monomères relativement ou peu visqueux (Ebecryl 605, TMPTA, EPT...), le contrôle de

l'épaisseur entre les deux films est réalisé par la mesure de l'absorbance de la bande IR étudiée (selon la loi de Beer-Lambert, l'épaisseur de deux échantillons sera la même lorsque les densités optiques sont équivalentes).

La pastille de BaF_2 est recouverte par deux films de polypropylène (**Figure 4**).

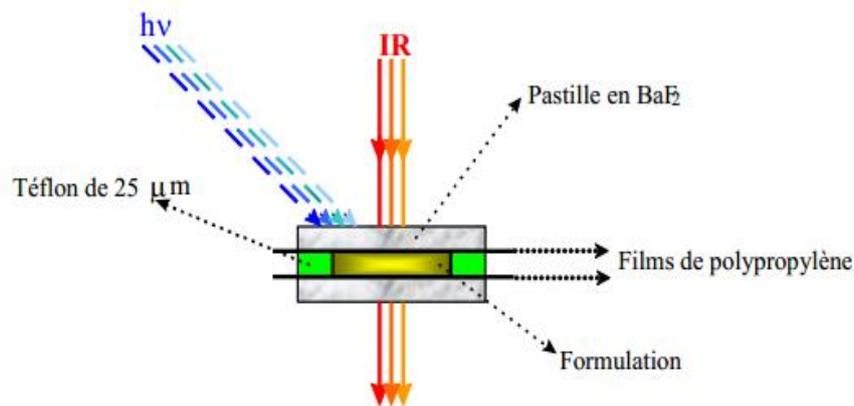


Figure 4 : Montage en laminié.

Ce montage diminue considérablement la diffusion de l'oxygène atmosphérique dans le monomère pendant la polymérisation. En effet, l'oxygène initialement présent sera rapidement consommé par le système photoamorceur en donnant une petite période d'inhibition et n'entrera plus en compte par la suite lors de la cinétique de polymérisation.

1c. Polymérisation sous air

La résine est appliquée directement sur une pastille de BaF_2 (**Figure 5**). Ce montage permet d'étudier l'effet de l'oxygène sur le mécanisme réactionnel. Le réglage de l'épaisseur de la formulation a été réalisé par spectre IR.

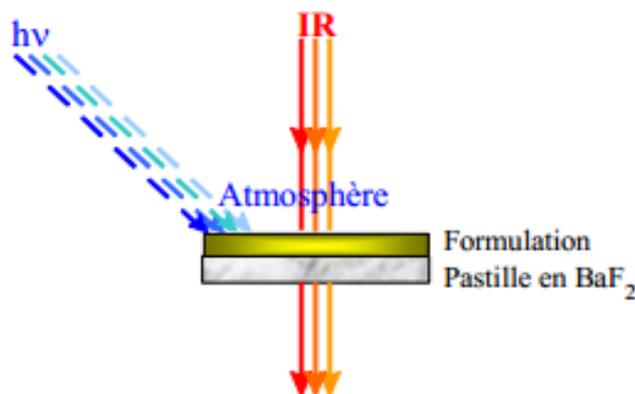


Figure 5 : Montage sous air.

1d. Grandeurs caractéristiques

Le résultat de l'expérience est une surface 3D (**Figure 1**) représentant l'absorbance en fonction de deux paramètres, le nombre d'onde et le temps.

Soit un spectre à un temps donné est extrait soit l'évolution temporelle de l'absorbance pour un nombre d'onde donné. Les systèmes à base de monomères acryliques présentent des bandes d'absorption caractéristiques dans l'IR, en particulier à 810 cm^{-1} et à 1635 cm^{-1} , (pour l'Ebecryl 605) ou jusqu'à 1650 cm^{-1} pour le TMPTA et l'EPT.

Dans cette étude, seuls les pics à 1635 cm^{-1} et à 1650 cm^{-1} ont été retenus. D'autres bandes caractéristiques sont observées en fonction du monomère utilisé. Il est donc possible d'obtenir un profil de polymérisation de monomères acryliques en suivant l'évolution du taux de conversion au cours du temps (**Figure 6**). Ce taux de conversion étant directement relié à la diminution des bandes d'absorption IR, il se calcule d'après l'équation suivante:

$$\Phi_c(t) = \frac{A_{1635}^o - A_{1635}^t}{A_{1635}^o} \times 100$$

A^0 et A^t représentent l'aire des bandes d'absorption IR du pic des acrylates à 1635 cm^{-1} ou 1650 cm^{-1} (échantillon mince) ou encore à 6122 cm^{-1} (échantillon épais), avant et après irradiation au temps (t).

A partir de cette courbe de conversion, il est possible de déterminer les paramètres suivants :

- la période d'induction de la polymérisation due à la présence d'inhibiteurs (oxygène, stabilisants,...).
- la vitesse de polymérisation (R_p) que l'on égale à la tangente à la courbe donnant le taux de conversion en fonction du temps dans les premiers instants de la réaction (**Figure 6**).

$$R_p (\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}) = \frac{[M_0]}{t_2 - t_1} \times \frac{A_{1635}^{t_1} - A_{1635}^{t_2}}{A_{1635}^o} = [M_0] \times \frac{\Phi_c(t_2) - \Phi_c(t_1)}{(t_2 - t_1) * 100}$$

$[M_0]$ est la concentration initiale en doubles liaisons acryliques. Le R_p est calculé dans les premiers instants de la polymérisation.

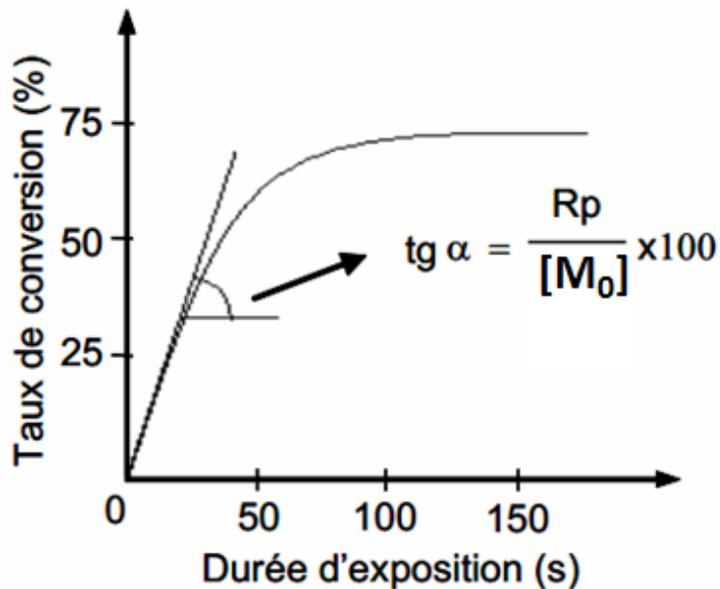


Figure 6 : Méthode de détermination de la vitesse de polymérisation.

2) Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm :

- visible: 800 nm - 400 nm
- UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l (**Figure 7**).

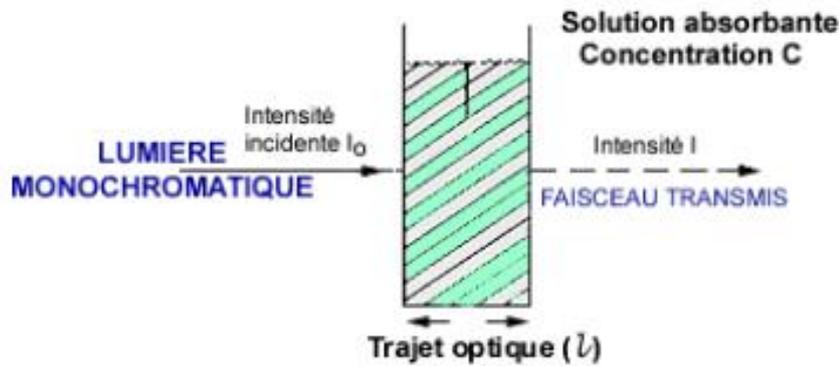


Figure 7 : Principe de l'absorbance.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Il existe une relation entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 \cdot e^{-klC}$$

Avec :

- I_0 , l'intensité de la lumière incidente
- I , l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- l , distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- C , la concentration des espèces absorbantes
- k , constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire : $\log(I_0/I) = \epsilon lC$

- $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A)
- $I/I_0 = T$ est la transmission
- ϵ est le coefficient d'extinction molaire.

La relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert est obtenue:

$$A = -\log T = \epsilon lC$$

3) Résonance paramagnétique électronique (RPE)

3a. Principe

Le principe de la RPE est analogue à celui de la résonance magnétique nucléaire (RMN), à la différence près qu'en RPE, ce sont les spins des électrons qui sont excités plutôt que les spins des noyaux atomiques. La résonance de spin électronique (RSE) est une méthode de spectroscopie sous champ magnétique.

Grâce à sa spécificité et sa grande sensibilité, elle permet une détection directe des espèces magnétiques (radicaux, éléments de transition, défauts de structure...) caractérisées par la présence d'un électron non apparié (appelé aussi électron célibataire) sur la couche de valence. Son principe repose sur l'**effet Zeeman** : soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense H , les niveaux d'énergie d'un spin S se séparent en $(2S + 1)$ états, chacun affecté d'un nombre quantique m_S ($m_S = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$). Ainsi, pour le cas d'un ion magnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc pour lequel $S = 1/2$), la présence du champ magnétique extérieur donne lieu à $(2S + 1) = 2$ états, correspondant à $m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$. L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est donnée par $m_S g \mu_B H$, où g est le facteur de Landé lorsqu'il s'agit d'un électron libre mais qui est désigné, dans le cas général, par le facteur g , et μ_B (qui est parfois noté β) est le magnéton de Bohr. Puis, sous l'action d'un second champ magnétique (champ hyperfréquence ou micro-onde) perpendiculaire au premier et d'amplitude beaucoup plus faible, ayant une fréquence ν , un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé (ou émis) si la séparation énergétique entre les 2 niveaux concernés, c'est-à-dire $g\mu_B H$, se trouve égale à $h\nu$. C'est à cette valeur particulière de H que le phénomène de résonance se produit. Ainsi, la condition de résonance se résume par :

$$h\nu = E_f - E_i = g \mu_B H$$

Avec:

- g = facteur de Landé (dans le cas d'un électron libre) ou facteur g en général
- μ_B (ou β) = magnéton de Bohr ($\mu_B = 9,2741 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$)
- H = valeur du champ magnétique à la condition de résonance
- h = constante de Planck ($h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)
- ν = fréquence du champ micro-onde
- E_f = énergie de l'état final
- E_i = énergie de l'état initial

3b. Méthode de détection des radicaux : « Spin-traps »

Il a été découvert que l'obtention d'un adduit radicalaire dont la durée de vie était bien plus importante que le radical d'origine.

Le principe de cette technique réside dans la réaction entre le radical étudié et une nitroène (ou un nitrosoalcane) formant un adduit paramagnétique pouvant être caractérisé par RPE stationnaire (**Figure 8**) [1].

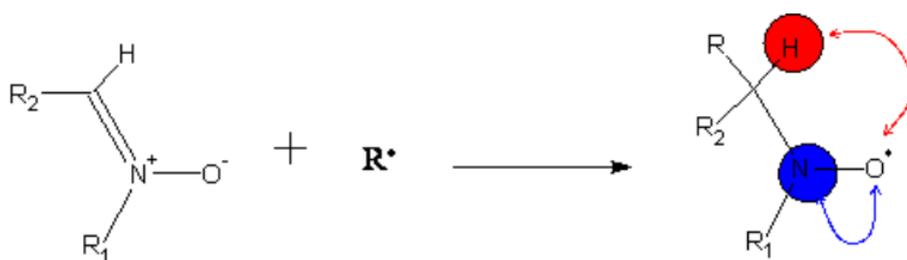


Figure 8 : Addition d'un radical sur un nitroène et représentation des couplages hyperfins sur l'adduit (a_N en bleu et a_H en rouge), R^\bullet est en général un radical centré sur un atome de C, N ou O.

Ces adduits nitroxydes sont particulièrement stables grâce à la délocalisation de l'électron célibataire sur l'atome d'azote et d'oxygène de la fonction nitroxyde (**Figure 9**).

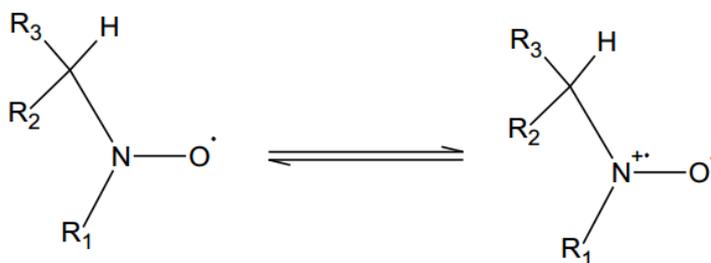


Figure 9 : Résonance de l'adduit nitroxyde.

Le spectre RPE de l'adduit permet de déterminer la nature du radical additionné en mesurant les couplages hyperfins de l'électron célibataire avec l'azote et l'hydrogène en α de la fonction nitroxyde (voir ci-dessous).

Les nitroènes sont les « Spin Traps » (ST) les plus utilisés de par leur capacité à réagir avec des radicaux d'intérêt biologiques ($O_2^{\bullet-}$, HO^\bullet ...) et d'être solubles dans des milieux aqueux. Deux nitroènes sont particulièrement efficaces, fiables et ont été largement utilisés en spin-trapping :

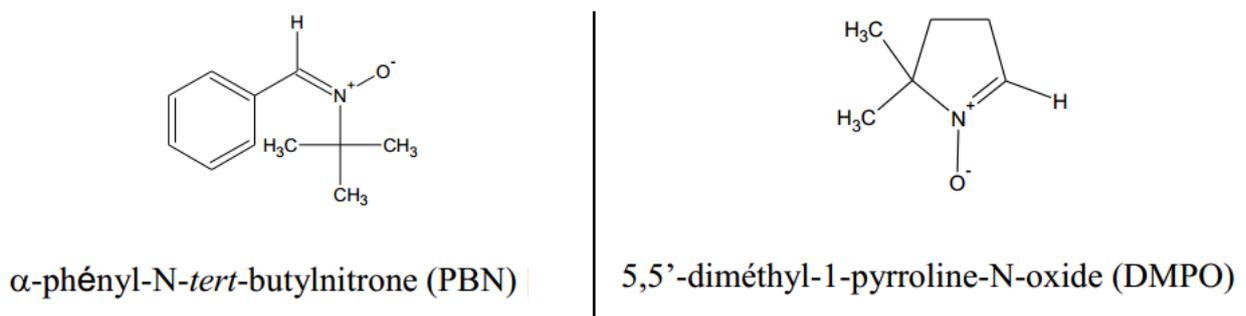


Figure 10 : Structures chimiques de PBN et DMPO.

Ces deux molécules présentent l'avantage d'être peu sensibles à la lumière et permettent la capture des radicaux issus de photolyse. Les adduits avec PBN [2] ont été plus étudiés; par conséquent, la base de données des couplages hyperfins de radicaux captés est plus importante. La DMPO [3] présente l'avantage d'avoir un couplage hyperfin avec l'hydrogène en α exalté, dû à la contrainte du cycle, et permet de déterminer avec plus de précision la nature du radical capté.

4) Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

La SEC est une méthode de chromatographie en phase liquide qui permet de séparer des molécules en fonction de leur taille, de leur forme et de leur poids moléculaire [4]. Cette technique est souvent utilisée pour les polymères. L'appareillage de la SEC est composé d'un réservoir de solvant, d'un système de pompage, d'un injecteur, d'un jeu de colonnes et de détecteurs disposés en sortie de colonne.

5) Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN est une méthode spectroscopique permettant de déterminer des informations structurales par l'interprétation du comportement de l'aimantation nucléaire (moment magnétique du noyau) en présence d'un champ magnétique statique [5].

Cette technique centrée sur la propriété des noyaux atomiques possédant un spin nucléaire placés dans un champ magnétique. Sous exposition à un rayonnement électromagnétique, les noyaux atomiques absorbent de l'énergie du rayonnement puis la relâchent sous forme d'impulsion. Ceci permet d'étudier les propriétés quantiques des noyaux dans les phases gaz, liquide ou solide. Les noyaux possédant un moment magnétique induit un

phénomène de résonance. La Résonance Magnétique Nucléaire est basée sur le spin des noyaux atomiques.

6) Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

La DMA est une technique qui permet de mesurer la viscoélasticité du matériau. Ce principe d'analyse thermique permet d'étudier et de caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau viscoélastique comme les polymères [6].

L'Analyse mécanique dynamique permet de déterminer les grandeurs physiques suivantes :

- la température de transition vitreuse (T_g)
- le facteur de perte tangente delta ($\tan \delta$)
- le module de conservation (G') & la composante visqueuse (G'')

7) Viscosimétrie

La viscosimétrie est une technique permettant d'étudier la viscosité des fluides. Le rhéomètre AR 2000 est utilisé pour mesurer les viscosités.

8) Profilométrie

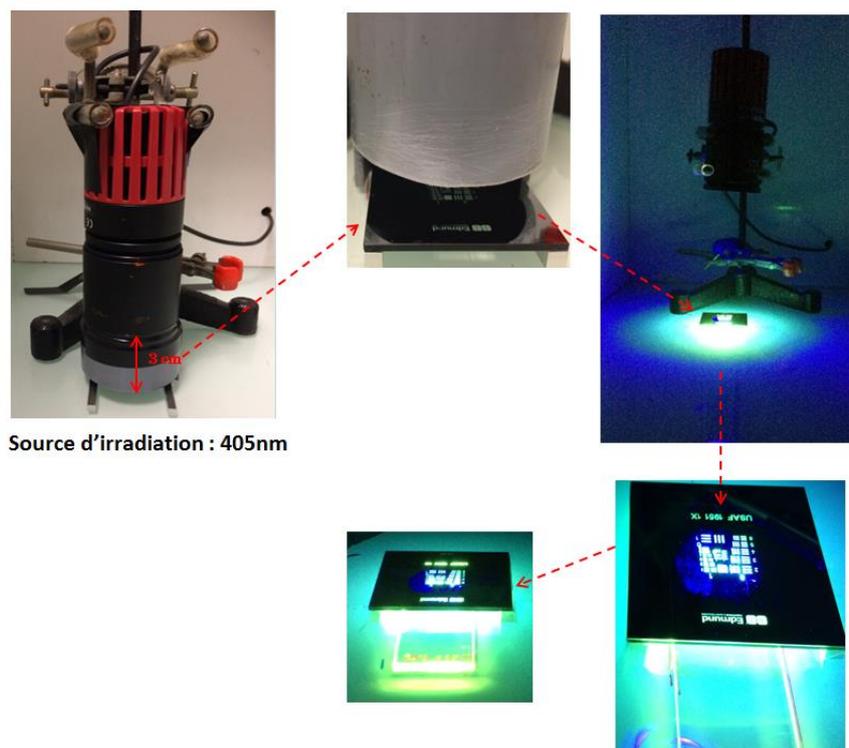
La profilométrie optique permet de caractériser la topographie des surfaces. Cette technique permet de réaliser des images en 2D et en 3D. Elle donne des informations sur la rugosité et les dimensions de l'élément.

9) Imprimante bidimensionnelle

9a. Projecteur LED

Le projecteur LED est composé d'une LED à 405 nm d'une intensité lumineuse de 230 mW/cm².

A travers cette technique, une mire de chez Edmund a été utilisée. La lumière bleue de la LED à 405 nm passe à travers les zones non opaques de la mire et se projette sur la surface contenant le mélange réactionnel (**Figure 11**). Les zones non irradiées sont nettoyées avec un solvant.



Source d'irradiation : 405nm

Figure 11 : Montage de principe du projecteur LED@405 nm.

9b. Imprimante laser

L'imprimante laser utilise une diode laser à 405 nm dont la taille d'un point est de 50 μm . L'avantage de cette technique est la capacité de pouvoir dessiner la forme de l'objet voulu sur la surface du support contenant le mélange réactionnel.

Suite à l'exposition à la LED, uniquement les parties irradiées polymérisent. Les zones liquides, non irradiées, sont nettoyées avec un solvant compatible avec le polymère formé.

10) Imprimante tridimensionnelle

L'imprimante 3D utilisée provient de chez Sharebot. La plateforme mobile est plongée dans la cuve remplie de résine liquide. La LED@405 nm est placée en dessous de cette cuve. Sous l'effet de la lumière, la résine durcit uniquement sur les zones irradiées. Le prototype est fabriqué couche par couche.

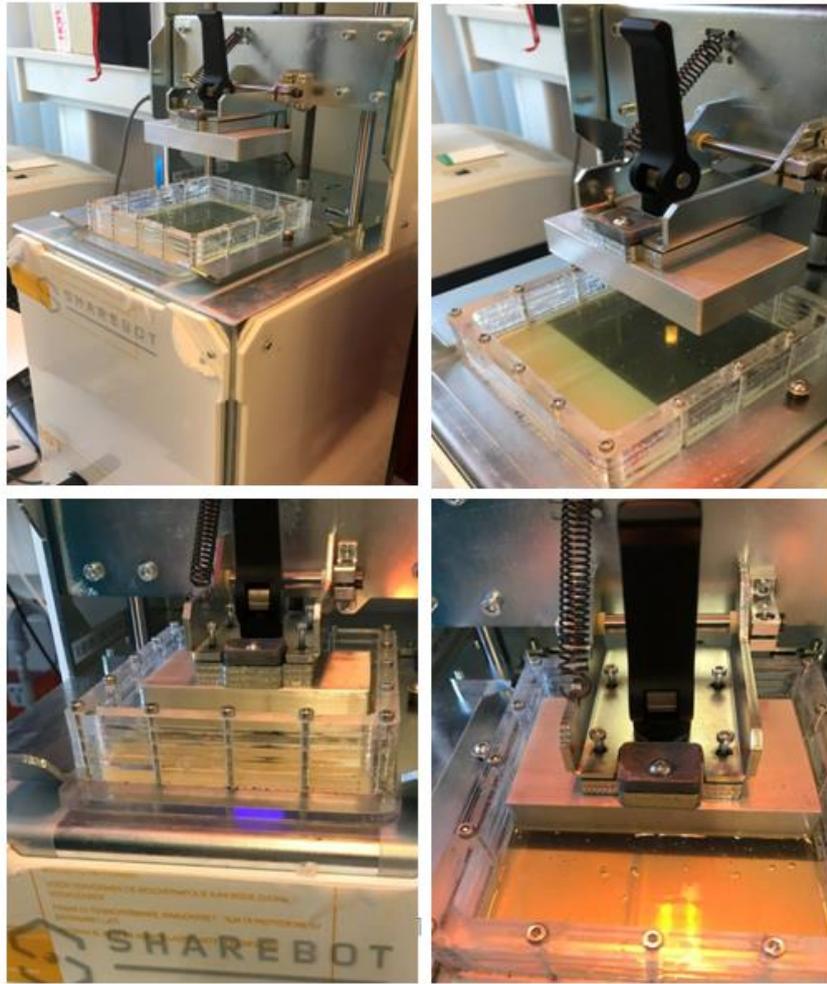


Figure 12 : Imprimante 3D Sharebot.

Références:

- [1] **a)** Mackor A., Wajer T.A.J.W., Tetrahedron Letters, 2115, 1966 ; **b)** Iwamura M., Inamoto N., Chem. Soc. Japan, 40, 860, 1967 ; **c)** Chalfont G.R., Perkins M.J., Horsfield A., J. Am. Chem. Soc., 90, 7141, 1968 ; **d)** Janzen E.G., Blackburn B.J., J. Am. Chem. Soc., 90, 5909, 1968 ; **e)** Langercrantz C., Forshult S., Nature, 218, 1247, 1968.
- [2] Emmons W.D., J. Am. Chem. Soc., 79, 5739, 1957.
- [3] Bonnett R., Brown R.F.C., Clark V.M., Sutherland I.O., Todd A., J. Chem. Soc., 2094, 1959.
- [4] Helmut D., gel chromatography, gel filtration, gel permeation, molecular sieves: a laboratory handbook; Springer-Verlag, 1969.
- [5] **a)** Thèse Boyer A., Design de nouveaux synthons dérivés de l'acide oléique : application à la synthèse de polyuréthanes, Université de Bordeaux 1, 2010 ; **b)** Thèse Parkinson M.J., The potential of NMR spectroscopy for the chemical characterisation of alkyd resins in modern fine art, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Victoria & Albert Museum, Royal College of Art, London, 2000.
- [6] **a)** Fontanille M., Gnanou Y., chimie et physico-chimie des polymères, Paris, Dunod, Sciences sup. chimie, 586, 2002 ; **b)** Thèse Alonso T., Caractérisation par essais DMA et optimisation du comportement thermomécanique de fils de NiTi-Application à une aiguille médicale déformable, Université Grenoble Alpes, 2015 ; **c)** Thèse Jarousse G., Self adhesion of semi-crystalline polymers between their glass transition temperature and their melting temperature, Université Paris VI, 2004.

