



HAL
open science

Nouvelles stratégies de photopolymérisation et modifications des polymères pour des applications en impression 3D-4D

Aurore Caron

► **To cite this version:**

Aurore Caron. Nouvelles stratégies de photopolymérisation et modifications des polymères pour des applications en impression 3D-4D. Chimie théorique et/ou physique. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2022. Français. NNT : 2022MULH5506 . tel-03991181

HAL Id: tel-03991181

<https://theses.hal.science/tel-03991181v1>

Submitted on 15 Feb 2023

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.

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

***NOUVELLES STRATÉGIES DE PHOTOPOLYMÉRISATION
ET MODIFICATIONS DES POLYMÈRES POUR DES
APPLICATIONS EN IMPRESSION 3D/4D***

présentée et soutenue par **Aurore CARON**

Le 15 Septembre 2022

Thèse pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR EN CHIMIE DES MATÉRIAUX
de l'UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE**

ÉCOLE DOCTORALE : Physique et Chimie-Physique (ED 182)

Membres du jury :

Dr. RIEGER Jutta	Université de la Sorbonne (Rapporteur)
Pr. RUBATAT Laurent	Université de Pau et des Pays de l'Adour (Rapporteur)
Pr. HOFFMANN Norbert	Université de Reims (Examineur)
Dr. MORLET-SAVARY Fabrice	Université de Haute-Alsace (Co-directeur de thèse)
Pr. LALEVÉE Jacques	Université de Haute-Alsace (Directeur de thèse)

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Mr. N. HOFFMANN, Mr. L. RUBATAT et Mme J. RIEGER d'avoir accepté d'évaluer mes travaux et d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, sous la direction du Prof. Jacques LALEVEE et du Dr. Fabrice MORLET-SAVARY. Je tiens à remercier Vincent Roucoules pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je remercie très chaleureusement Jacques, mon premier encadrant. Merci de m'avoir fait confiance durant ces trois ans, pour les discussions matinales autour d'un café et surtout pour votre attitude positive à chaque instant, même quand les résultats n'étaient pas aussi concluants que nous l'espérions. Merci de m'avoir permis de travailler sur autant de sujets et d'enrichir mes compétences professionnelles et personnelles. Je remercie également Fabrice, mon deuxième encadrant. Merci pour ton oreille attentive et pour tes conseils, surtout pendant la période compliquée qu'est la rédaction.

Je tiens à remercier le Pr. Frédéric DUMUR de l'ICR (Marseille), le Dr. Matteo MAURO de l'ISIS (Strasbourg) ainsi que le Prof. Nicolas GUISEPPONE de l'ICS (Strasbourg) et leurs équipes respectives pour leurs collaborations et pour les synthèses de molécules. Je remercie également les instituts Mica Carnot, en particulier Mr. Lionel LIMOUSY, pour m'avoir permis de participer à leurs côtés au salon industriel Global Industrie. Je tiens à remercier le Prof. J. ORTYL de m'avoir accueillie dans son équipe de l'Université de Technologie de Cracovie et mes sincères remerciements vont à Emilia pour son accueil, son aide et pour la découverte de la ville.

Je ne peux continuer ces remerciements sans évoquer mes collègues de l'équipe, passés et actuels : Nöelle, Marie, Estelle, Serife, Alexis, Loic, Haifaa, Elodie, Valentine, Romain, Valentin... Un merci tout particulier à Bérengère et Méline pour leur soutien, les conseils, les discussions et les sorties sportives ! Au-delà de cette équipe dynamique, je tiens à remercier les autres personnes gravitant à l'IS2M, en particulier Quentin pour sa bonne humeur et ses blagues et Gautier, pour son aide avec les tests DSC (particulièrement capricieuse cette année).

Ces trois années n'auraient vraiment pas été les mêmes sans mes compagnons de bureau, de galère et de karaoké. Merci à Chloé et Ferial, pour tout le soutien psychologique,

les sorties, les discussions, merci d'avoir été là dans les bons comme les mauvais moments. Merci à Marc (Maaaaarrrrccccc !!) pour les moments musicaux et ton aide lors de la mise en page de cette thèse (tu dois être celui qui a le plus assisté à mes moments de craquage pendant la période d'écriture). Merci à Sébastien, pour la bonne humeur et l'énergie communicative, pour les sorties et les randos. Merci à vous de m'avoir supporté (dans tous les sens du terme) le long de ces trois ans, ne plus vous voir quotidiennement va être un sacré changement !

« La famille c'est aussi ceux qui sont devenus essentiels

Ceux qui t' connaissent, te révèlent, te soutiennent et te protègent »

Gwen et Rémi, merci pour vos conseils et votre positivisme. Rendez-vous à Cambridge !

« Avec eux, on n'a pas peur du silence, on n'a rien à s'prouver

Une sorte d'équipe sans remplaçant, sans capitaine

Dans cette équipe tu ris, tu rôles, tu progresses, tu veux rester »

Mathilde, Simon, Célestin, Charles, merci pour les week-ends aux quatre coins de la France. Une pensée toute particulière à toi Clara, qui aurait cru qu'on en serait là quasiment 8 ans après nos aventures lilloises, mulhousiennes et un peu partout depuis !? Merci pour tes conseils, ton soutien, et ta compréhension !

Merci à Laura, mon alsacienne pure souche, et à ta famille, pour tous les moments de partage, les conseils culinaires et botaniques, les restaurants découverts et j'en passe. Merci de m'avoir si bien intégrée, nos séances de grimpe vont me manquer !

« J'ai un peu d'mal à imaginer la vie sans mes proches

Quand j'dis un peu d'mal en fait j'l' imagine pas du tout

Ils sont mes repères, mes bases, mes compliments, mes reproches»

Merci à ma famille d'avoir été mes piliers, parfois même sans le savoir.

« Si jamais j'devais tout perdre, si la roue faisait demi-tour

J'n'aurais besoin que d leur présence pour que la vie reste facile »

« C'est avec eux qu'j'avance de la sérénité plein les poches

S'ils ne l' partagent pas avec moi, aucun bonheur ne vaut l'coup »

*« Ils m'ont transmis tout c'que j'aimerais transmettre à mon tour
C'est grâce à eux si j'suis en paix et que j'pars pas en vrille
Leur humanité est sans trompette, leur bienveillance sans détour »
« Tu savais pas qu'c'était possible de générer autant d'amour
J'trouve pas d'mots assez forts »*

Mes chers parents, merci de m'avoir portée là où j'en suis actuellement, merci pour les messages et coups de téléphone quotidiens (et matinaux), les encouragements, les déménagements express, les allers-retours, les colis... Bref, merci pour tout ce que vous avez fait et faites pour moi depuis 25 ans, cette thèse c'est en partie grâce et pour vous !

Sommaire général

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
<i>REFERENCES</i>	7
PARTIE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIE	9
INTRODUCTION.....	11
<i>REFERENCES</i>	13
CHAPITRE I : LA POLYMERISATION RADICALAIRE (FRP)	15
1. MECANISMES DE LA POLYMERISATION RADICALAIRE.....	15
1.1 <i>L'amorçage</i>	15
1.2 <i>La propagation</i>	16
1.3 <i>La terminaison</i>	17
2. AMORÇAGE PHOTOCHEMIQUE	19
2.1 <i>Généralités</i>	19
2.2 <i>Les sources d'irradiation</i>	22
2.3 <i>Les photoamorceurs de type I</i>	26
2.4 <i>Les photoamorceurs de type II</i>	29
2.5 <i>Limitations de l'amorçage photochimique</i>	31
3. AMORÇAGE THERMIQUE	33
4. LIMITATIONS DE LA POLYMERISATION RADICALAIRE	35
4.1 <i>Inhibition par l'oxygène</i>	35
4.2 <i>Retrait</i>	38
5. DUAL CURE	40
<i>REFERENCES</i>	41
CHAPITRE II : L'IMPRESSON 3D OU FABRICATION ADDITIVE.....	45
1. GENERALITES	45
2. FABRICATION ADDITIVE PAR EXTRUSION DE MATIERE	50
2.1 <i>La Fused Deposition Modeling</i>	50
2.2 <i>Le Direct Ink Writing</i>	52
3. FABRICATION ADDITIVE PAR JET DE MATIERE	53
4. FABRICATION ADDITIVE PAR FUSION DE MATIERE	57
5. FABRICATION ADDITIVE PAR « VAT POLYMERISATION ».....	60
5.1 <i>La stéréolithographie (SLA)</i>	62
5.2 <i>La Digital Light Processing (DLP)</i>	64
5.3 <i>La Continuous Liquid Interface Production (CLIP)</i>	66

5.4	<i>La Liquid Crystal Display (LCD)</i>	68
6.	AUTRES TECHNIQUES DE FABRICATION ADDITIVE.....	72
6.1	<i>La Direct Metal Deposition (DMD)</i>	72
6.2	<i>Polymérisation à deux photons (TPP)</i>	74
	REFERENCES	77
CHAPITRE III : D'UNE IMPRESSION 3D A UNE IMPRESSION 4D		83
1.	GENERALITES	84
2.	LES DIFFERENTS STIMULI ETUDIES	87
3.	POLYMERES A MEMOIRE DE FORME(S) (SMPS)	89
4.	GELS ET HYDROGELS	95
4.1	<i>Les hydrogels</i>	95
4.2	<i>Les organogels</i>	97
5.	ÉLASTOMERES CRISTAUX LIQUIDES.....	100
6.	AUTRES POLYMERES POUR L'IMPRESSION 4D	104
6.1	<i>Les composites polymères-particules</i>	105
6.2	<i>Les polymères « vivants »</i>	106
6.3	<i>Polymères autocalcatrisants/autoréparants</i>	107
7.	FUTUR DE L'IMPRESSION 4D	108
7.1	<i>Impression multi-matériaux</i>	108
7.2	<i>Perspectives</i>	110
	REFERENCES	111
PARTIE II : POLYMERISATION SOUS IRRADIATION PROCHE INFRAROUGE (NIR)		119
INTRODUCTION		121
	REFERENCES	124
CHAPITRE I : SYSTEMES D'UPCONVERSION BASES SUR L'ANNIHILATION TRIPLET-TRIPLET (TTA-UC) POUR UNE PHOTOPOLYMERISATION DANS LE PROCHE INFRAROUGE (NIR)		127
1.	GENERALITES	128
1.1	<i>UpConversion par des systèmes dopés par des lanthanides</i>	128
1.2	<i>UpConversion via annihilation triplet-triplet (TTA-UC)</i>	129
2.	ÉTUDE MENEÉ ET SYSTEMES ENVISAGES	133
3.	ÉTUDE DÉTAILLÉE DU SYSTÈME OPTIMISÉ	139
4.	CONCLUSION	154
	REFERENCES	155
	ANNEXE I	160

CHAPITRE II : LES COMPLEXES A TRANSFERT DE CHARGE (CTC) COMME AMORCEURS POUR UNE POLYMERISATION THERMIQUE INDUITE PAR IRRADIATION PROCHE INFRAROUGE (NIR)..... 171

1. GENERALITES	172
1.1 Les photosensibilisateurs	172
1.2 Les complexes à transfert de charge (CTC)	179
2. ÉTUDE MENEÉ	182
3. CONCLUSION	194
REFERENCES	195
ANNEXE II	200

CHAPITRE III : FORMATION *IN SITU* D'UN PHOTOSENSIBILISATEUR PROCHE INFRAROUGE PAR COMPLEXATION DE DERIVES DE CHALCONE PAR DU FER (III) POUR UNE POLYMERISATION THERMIQUE PHOTOINDUITE..... 203

1. GENERALITES	204
2. ÉTUDE MENEÉ	205
2.1 Approche photochimique.....	207
2.2 Approche photothermique.....	212
3. CONCLUSION	221
REFERENCES	223
ANNEXE III	225

CONCLUSION ET PERSPECTIVES..... 233

PARTIE III : STRATEGIES COMPLEMENTAIRES POUR AUGMENTER L'ÉPAISSEUR DE POLYMERISATION EN CONDITIONS DIFFICILES..... 235

INTRODUCTION..... 237

CHAPITRE I : OBTENTION DE POLYMERÉ ÉPAIS PAR POLYMERISATION FRONTALE THERMIQUE PHOTOINDUITE..... 239

1. GENERALITES	240
2. ÉTUDE PRELIMINAIRE.....	245
3. OPTIMISATION DU SYSTEME	248
4. CONCLUSION	257
REFERENCES	258
ANNEXE IV.....	261

CHAPITRE II : UTILISATION DU PHÉNOMÈNE DE CHIMILUMINESCENCE COMME SOURCE D'IRRADIATION INTERNE POUR LA POLYMERISATION D'ÉCHANTILLONS OPAQUES 265

1. GENERALITES	265
2. ÉTUDE RÉALISÉE.....	266

3. CONCLUSION	271
REFERENCES	272
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	275
PARTIE IV : ÉLABORATION DE RESEAUX POLYMERES DYNAMIQUES A PARTIR DE MONOMERE REACTIF EN VUE D'UNE APPLICATION EN IMPRESSION 4D	277
INTRODUCTION	279
CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART – RESEAUX POLYMERES DYNAMIQUES	281
1. RESEAUX DYNAMIQUES BASES SUR LES LIAISONS IMINE ET HYDROGENE	287
2. RESEAUX DYNAMIQUES COMMUTABLES PAR LA LUMIERE	290
3. CONCLUSION	292
REFERENCES	294
CHAPITRE II : ÉLABORATION D'UN RESEAU POLYMERE ADAPTABLE A DOUBLE DYNAMIQUE	299
1. GENERALITES ET OBJECTIFS	299
2. PHOTOPOLYMERISATION ET CARACTERISATIONS PHYSIQUES.....	301
2.1 <i>Suivis FTIR et FPT</i>	302
2.2 <i>Mesure des températures de transition vitreuse (T_g)</i>	306
2.3 <i>Tests de gonflement par absorption et désorption d'eau</i>	308
3. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMOMECANIQUES	309
3.1 <i>Propriétés (photo)rhéologiques</i>	310
3.2 <i>Propriétés mécaniques : tests de traction</i>	313
4. APPLICATIONS ENVISAGEES	315
4.1 <i>Propriétés d'auto-réparation</i>	316
4.2 <i>Collage</i>	318
5. CONCLUSION	322
REFERENCES	324
ANNEXE V.....	325
CHAPITRE III : PERSPECTIVE – RESEAUX POLYMERES DYNAMIQUES BASES SUR LA PHOTOISOMERISATION DE MOLECULES AZOÏQUES	327
1. GENERALITES ET OBJECTIFS	327
2. ÉTUDE REALISEE.....	332
3. CONCLUSION	338
REFERENCES	339
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	343

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	345
PARTIE EXPÉRIMENTALE	349
1. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE-PROCHE INFRAROUGE	351
2. SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION	351
3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMÉE DE FOURIER (SUIVIE EN TEMPS REEL).....	352
4. SUIVI DE POLYMERISATION PAR CAMERA THERMIQUE	354
5. (PHOTO)CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC).....	355
6. FLUORESCENCE PROBE TECHNOLOGY (FPT).....	357
7. PHOTORHEOLOGIE	358
8. TESTS MECANIQUES : ESSAIS DE TRACTION	359
9. ECRITURE LASER.....	360
<i>RÉFÉRENCES</i>	361

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

La polymérisation, et plus particulièrement la photopolymérisation, est une technique extrêmement répandue dans l'industrie¹. Grâce à elle, les polymères sont présents tout autour de nous, que ce soit dans un objet aussi commun qu'une bouteille en plastique ou bien plus évolué comme une prothèse^{2,3}. Plusieurs avantages viennent justifier l'utilisation de plus en plus répandue des polymères comme des mises en forme plus rapides ou encore des densités plus faibles que celles des métaux, tout en présentant des propriétés équivalentes (voire meilleures)⁴.

La photopolymérisation se base sur l'absorption de la lumière par un système photoamorceur (PIS) et sur la création consécutive d'espèces réactives (radicaux, cations, anions...) pour déclencher la transformation d'un système liquide (de faible masse molaire) en un matériau solide (masse molaire élevée). Différentes longueurs d'onde (ultraviolettes, visibles ou proche infrarouge) peuvent être utilisées pour réaliser ce processus qui, par ailleurs, se déroule en un temps relativement court (de quelques secondes à quelques minutes) et à température ambiante. Ces caractéristiques, ainsi que l'absence de solvants, permettent de considérer la photopolymérisation comme une alternative plus écologique (moins énergivore, pas d'émission de composés organiques volatils) à la polymérisation thermique. Un contrôle spatial et temporel est également obtenu *via* ce procédé. Enfin, les polymères obtenus présentent des propriétés mécaniques variées et adaptables. De nombreux domaines d'applications ont ainsi été impactés par le développement des polymères et de la photopolymérisation, comme les revêtements^{5,6}, les adhésifs⁷, la médecine^{8,9}, l'électronique^{10,11}...

Outre les applications citées, de nouvelles techniques basées sur la photopolymérisation ont émergé, en particulier l'impression 3D et les nombreuses techniques regroupées sous ce terme (même si toutes ne sont pas basées sur la photopolymérisation)^{12,13}. L'impression 3D, aussi appelée fabrication additive (AM), a été une vraie rupture dans les processus de

fabrication, notamment en termes de quantité de déchets produits, de complexité d'objets et de coût de fabrication. Grâce à la fabrication additive, un objet complexe peut être produit en une seule étape, sans besoin d'assembler les différentes pièces le constituant, réduisant le temps et les efforts de fabrication. Un autre avantage de l'impression 3D est la diversité et la personnalisation des formes accessibles, grâce à une conception assistée par ordinateur. Ce dernier avantage a été particulièrement mis à profit dans le domaine médical¹⁴.

Pour prendre en compte les enjeux environnementaux et obtenir des objets dont la durée de vie est augmentée, l'impression 4D a émergé^{15,16}. Basée sur l'impression 3D, une quatrième dimension, temporelle, vient compléter les trois dimensions spatiales habituelles. Ainsi, sous un stimulus (*e.g.* la température, la lumière, un champ magnétique...), il est possible de modifier de manière contrôlée les propriétés visuelles, chimiques ou mécaniques de l'objet. Ces modifications du réseau nécessitent la mise au point de nouveaux systèmes, dits dynamiques.

Malgré tous ces avantages, certains inconvénients du processus de photopolymérisation et/ou des impressions 3D/4D, évoqués ultérieurement, restent à être surmontés. Deux principaux objectifs ont été identifiés pour tenter de répondre à ces limitations : (i) le décalage des longueurs d'onde utilisées pour la photopolymérisation vers le proche infrarouge (NIR), moins dangereuses pour le manipulateur et pénétrant plus profondément dans le matériau et (ii) l'élaboration d'un réseau polymère adaptable sous stimulus. À ces objectifs s'est ajoutée la recherche de systèmes photopolymérisables en profondeur et/ou dans les zones d'ombre (*i.e.* non accessibles par la lumière), tout en prenant en compte les enjeux environnementaux au cœur des problématiques actuelles.

Les recherches effectuées dans le cadre de ce travail de thèse, réunies de manière schématique en Figure 1, seront présentées en quatre parties. La **première partie**,

exclusivement théorique et bibliographique, introduit les concepts globaux de polymérisation radicalaire, d'impression 3D et d'impression 4D en trois chapitres respectifs.

La **deuxième partie** de ce manuscrit sera consacrée aux systèmes obtenus par polymérisation sous irradiation proche infrarouge (NIR). Le premier chapitre, qui regroupe la majeure partie des recherches effectuées en première moitié de cette thèse, présente le concept d'Upconversion afin d'obtenir la photopolymérisation de systèmes photoamorceurs (PIS) « classiques » (*i.e.* réagissant sous irradiation ultraviolette/visible) à partir d'une irradiation NIR. L'effet photothermique de cette dernière sera exploité, dans le deuxième chapitre, pour la polymérisation de systèmes avec des complexes à transfert de charges (CTC) comme PIS. Le troisième et dernier chapitre de cette partie sera, quant à lui, focalisé sur la formation *in situ* d'un photosensibilisateur pour une polymérisation thermique photoinduite. Une importante partie des molécules testées lors de cette partie ont été synthétisées par l'équipe Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité (CROPS) de l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille.

La **troisième partie** de ce manuscrit comprendra deux chapitres plus spécifiques à la photopolymérisation d'échantillons épais en conditions difficiles (*i.e.* accès très limité de la lumière aux systèmes chargés ou non). Deux stratégies complémentaires à la photopolymérisation, *i.e.* la polymérisation frontale (PF), alliant la photo- et la polymérisation thermique, et la chimiluminescence (CL), seront donc décrites et employées en deux chapitres.

Enfin, la **quatrième partie** de ce manuscrit sera centrée, contrairement aux parties précédentes axées sur les systèmes photoamorceurs, sur l'élaboration de réseaux polymères *via* l'intégration de monomère synthétique et modifiable sous stimulus/stimuli. Le premier chapitre

présentera un rapide état de l'art non exhaustif sur ces réseaux et les différentes dynamiques sur lesquelles ils s'appuient. Le deuxième chapitre regroupera les différentes caractérisations et recherches d'application d'un réseau intégrant un monomère synthétisé par une équipe de l'Institut Charles Sadron (ISC) de Strasbourg. Ce monomère présente deux dynamiques basées respectivement sur des liaisons imines et hydrogène réversibles. Le troisième chapitre, présenté comme perspective, se concentrera sur les résultats obtenus pour l'intégration dans un réseau polymère d'un monomère photoisomérisable synthétisé par une équipe de l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS) de l'université de Strasbourg.

Ce travail de thèse a mené à la publication de deux articles, présentés en Partie II Chapitre 1 et 2, dans des journaux internationaux à comité de lecture en tant que premier auteur. Un troisième article a également été publié en tant que deuxième auteur (dans un journal à très fort impact – *Advanced Functional Materials*) et un brevet a été déposé. Tous deux portaient sur le recours à des colorants organiques photothermiques proche infrarouge pour le retraitement et le recyclage des polymères. Enfin, diverses présentations orales ont été réalisées, en particulier lors du 6th European Symposium of Photopolymer Science. La présentation réalisée à ce congrès a par ailleurs été récompensée par le prix de la meilleure présentation dans la catégorie Photoamorceurs.



Figure 1: Plan des quatre parties constituant ce travail de thèse

Références

- (1) *Photopolymerization - Fundamentals and Applications*; Scranton, A. B., Bowman, C. N., Peiffer, R. W., Eds.; American Chemical Society, 1997; Vol. 673.
- (2) Khalid, M. Y.; Arif, Z. U.; Ahmed, W.; Arshad, H. Recent Trends in Recycling and Reusing Techniques of Different Plastic Polymers and Their Composite Materials. *Sustainable Materials and Technologies* **2022**, *31*, e00382. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00382>.
- (3) Teo, A. J. T.; Mishra, A.; Park, I.; Kim, Y.-J.; Park, W.-T.; Yoon, Y.-J. Polymeric Biomaterials for Medical Implants and Devices. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2016**, *2* (4), 454–472. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.5b00429>.
- (4) Esmail, I. *Replacing Metals with 3D Printed Polymers*. Aniwaa. <https://www.aon3d.com/applications/replacing-metals-with-3d-printing/> (accessed 2022-07-03).
- (5) Amin, K. F.; Asrafuzzaman; Nahin, A. M.; Hoque, M. E. 10 - Polymer Nanocomposites for Adhesives and Coatings. In *Advanced Polymer Nanocomposites*; Hoque, M. E., Ramar, K., Sharif, A., Eds.; Woodhead Publishing in Materials; Woodhead Publishing, 2022; pp 235–265. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824492-0.00014-3>.
- (6) Vipulanandan, C.; Liu, J. Chapter 4 - Polymer Coatings for Concrete Surfaces: Testing and Modeling. In *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition)*; Kutz, M., Ed.; William Andrew Publishing, 2018; pp 69–94. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00004-6>.
- (7) Decker, C. 10 - UV-Radiation Curing of Adhesives. In *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*; Ebnesajjad, S., Ed.; Plastics Design Library; William Andrew Publishing: Oxford, 2011; pp 221–243. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10010-0>.
- (8) Ottenbrite, R. M. Polymers in Biological Systems. In *The Impact of Chemistry on Biotechnology*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1988; Vol. 362, pp 125–151. <https://doi.org/10.1021/bk-1988-0362.ch010>.
- (9) GEBELEIN, C. G. Medical Applications of Polymers. In *Applied Polymer Science*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1985; Vol. 285, pp 535–556. <https://doi.org/10.1021/bk-1985-0285.ch023>.
- (10) Li, R.; Yang, X.; Li, J.; Shen, Y.; Zhang, L.; Lu, R.; Wang, C.; Zheng, X.; Chen, H.; Zhang, T. Review on Polymer Composites with High Thermal Conductivity and Low

- Dielectric Properties for Electronic Packaging. *Materials Today Physics* **2022**, *22*, 100594. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100594>.
- (11) Grothe, T. Chapter 12 - Soft Capacitor Fibers Using Conductive Polymers for Electronic Textiles. In *Nanosensors and Nanodevices for Smart Multifunctional Textiles*; Ehrmann, A., Nguyen, T. A., Nguyen Tri, P., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2021; pp 189–202. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820777-2.00012-1>.
- (12) Bozkurt, Y.; Karayel, E. 3D Printing Technology; Methods, Biomedical Applications, Future Opportunities and Trends. *Journal of Materials Research and Technology* **2021**, *14*, 1430–1450. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.050>.
- (13) Gebhardt, A.; Kessler, J.; Thurn, L. *3D Printing - Understanding Additive Manufacturing*, Hanser Fachbuchverlag.; 2018.
- (14) Yan, Q.; Dong, H.; Su, J.; Han, J.; Song, B.; Wei, Q.; Shi, Y. A Review of 3D Printing Technology for Medical Applications. *Engineering* **2018**, *4* (5), 729–742. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.07.021>.
- (15) Lee, A. Y.; An, J.; Chua, C. K. Two-Way 4D Printing: A Review on the Reversibility of 3D-Printed Shape Memory Materials. *Engineering* **2017**, *3* (5), 663–674. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.05.014>.
- (16) McLellan, K.; Sun, Y.-C.; Naguib, H. E. A Review of 4D Printing: Materials, Structures, and Designs towards the Printing of Biomedical Wearable Devices. *Bioprinting* **2022**, *27*, e00217. <https://doi.org/10.1016/j.bprint.2022.e00217>.

PARTIE I :

Partie Bibliographie

INTRODUCTION	11
<i>Références</i>	13
CHAPITRE I : LA POLYMERISATION RADICALAIRE (FRP)	15
1. MECANISMES DE LA POLYMERISATION RADICALAIRE	15
2. AMORÇAGE PHOTOCHEMIQUE	19
3. AMORÇAGE THERMIQUE	33
4. LIMITATIONS DE LA POLYMERISATION RADICALAIRE	35
5. DUAL CURE	40
<i>Références</i>	41
CHAPITRE II : L'IMPRESSION 3D OU FABRICATION ADDITIVE	45
1. GENERALITES	45
2. FABRICATION ADDITIVE PAR EXTRUSION DE MATIERE	50
3. FABRICATION ADDITIVE PAR JET DE MATIERE	53
4. FABRICATION ADDITIVE PAR FUSION DE MATIERE	57
5. FABRICATION ADDITIVE PAR « VAT POLYMERISATION »	60
6. AUTRES TECHNIQUES DE FABRICATION ADDITIVE.....	72
<i>Références</i>	77
CHAPITRE III : D'UNE IMPRESSION 3D A UNE IMPRESSION 4D	83
1. GENERALITES	84
2. LES DIFFERENTS STIMULI ETUDIES	87
3. POLYMERES A MEMOIRE DE FORME(S) (SMPS)	89
4. GELS ET HYDROGELS	95
5. ÉLASTOMERES CRISTAUX LIQUIDES.....	100
6. AUTRES POLYMERES POUR L'IMPRESSION 4D	104
7. FUTUR DE L'IMPRESSION 4D	108
<i>Références</i>	111

Introduction

La polymérisation fait référence à une réaction chimique au cours de laquelle de petites unités, appelées monomères ou oligomères, réagissent entre-elles pour former, *via* des liaisons covalentes, des macromolécules ou polymères de masses molaires supérieures. Lorsque l'unité répétitive est unique, un homopolymère est obtenu ; dans le cas contraire, un copolymère est obtenu. Les polymères peuvent être classés selon leur origine (polymères naturels, artificiels ou synthétiques) ou leur usage (polymères de commodités, techniques et de spécialité). Les réactions de polymérisation peuvent être divisées en deux catégories, *i.e.* la polymérisation par étapes et la polymérisation en chaîne^{1,2}, et permettent la synthèse de thermoplastiques, thermostables ou thermodurcissables. Les premiers sont linéaires (mais branchés voire hyperbranchés), fusibles et solubles dans les solvants appropriés contrairement aux derniers qui ont une structure tridimensionnelle, sont infusibles et insolubles. Enfin, les thermostables sont linéaires, solubles dans certains solvants mais infusibles (leur température de fusion est supérieure à leur température de dégradation).

La polymérisation par étapes (aussi appelée polycondensation) nécessite des monomères présentant au minimum deux centres actifs sur lesquels vont se produire les additions successives d'espèces réactives et ne permet donc d'atteindre des masses molaires élevées qu'à des degrés de conversion importants. Lors d'une polymérisation en chaîne non contrôlée, au contraire, des polymères de haute masse molaire sont formés presque immédiatement puisque les molécules de monomères vont successivement se fixer sur le centre actif. Cette principale différence entre les deux voies de synthèse est illustrée par la Figure 1 ci-dessous. Lors d'une polymérisation vivante ou contrôlée, la masse molaire du polymère est généralement proportionnelle à la conversion du monomère.

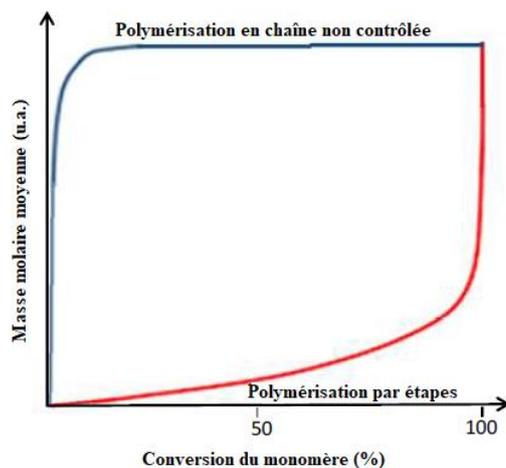


Figure 1: Évolution de la masse molaire moyenne du polymère en fonction du taux de conversion en monomère dans le cas d'une polymérisation par étapes et d'une polymérisation en chaîne non contrôlée

Pour ce travail, la polymérisation en chaîne sera mise en avant puisqu'il s'agit du procédé principalement impliqué dans les recherches et les applications actuelles³. La polymérisation radicalaire (FRP) sera plus particulièrement décrite, laissant de côté d'autres mécanismes de polymérisation en chaîne non étudiés comme la polymérisation cationique (CP)^{4,5}, anionique (AP)⁶ ou encore de coordination^{7,8}.

Références

- (1) Odian, G. Introduction. In *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons, Ltd, 2004; pp 1–38. <https://doi.org/10.1002/047147875X.ch1>.
- (2) Stille, J. K. Step-Growth Polymerization. *J. Chem. Educ.* **1981**, *58* (11), 862. <https://doi.org/10.1021/ed058p862>.
- (3) Braun, D. Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes. *International Journal of Polymer Science* **2009**, *2009*, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2009/893234>.
- (4) Percec, V. Recent Developments in Cationic Polymerization. In *Applied Polymer Science*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1985; Vol. 285, pp 95–130. <https://doi.org/10.1021/bk-1985-0285.ch005>.
- (5) Sangermano, M.; Roppolo, I.; Chiappone, A. New Horizons in Cationic Photopolymerization. *Polymers* **2018**, *10* (2), 136. <https://doi.org/10.3390/polym10020136>.
- (6) Quirk, R. P.; Zhuo, Q.; Jang, S. H.; Lee, Y.; Lizarraga, G. Principles of Anionic Polymerization: An Introduction. In *Applications of Anionic Polymerization Research*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1998; Vol. 696, pp 2–27. <https://doi.org/10.1021/bk-1998-0696.ch001>.
- (7) Pinaud, J.; Trinh, T. K. H.; Sauvanier, D.; Placet, E.; Songsee, S.; Lacroix-Desmazes, P.; Becht, J.-M.; Tarablsi, B.; Lalevée, J.; Pichavant, L.; Héroguez, V.; Chemtob, A. In Situ Generated Ruthenium–Arene Catalyst for Photoactivated Ring-Opening Metathesis Polymerization through Photolabile N-Heterocyclic Carbene Ligand. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (2), 337–341. <https://doi.org/10.1002/chem.201705145>.
- (8) Valente, A.; Mortreux, A.; Visseaux, M.; Zinck, P. Coordinative Chain Transfer Polymerization. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (5), 3836–3857. <https://doi.org/10.1021/cr300289z>.

Chapitre I : La polymérisation radicalaire (FRP)

1. Mécanismes de la polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire, comme toute réaction de polymérisation en chaîne, peut être divisée en trois principales étapes résumées dans le Schéma 1 : la création des espèces réactives (dans notre cas des radicaux) (1a) et leur addition sur le monomère (1b) lors de l'*amorçage*, la croissance des chaînes macromoléculaires par addition successive sur le/les monomère(s) pendant la *propagation* (2) et enfin l'arrêt de cette croissance *via* la *terminaison* (3a et 3b) et/ou le *quenching* des radicaux en espèces inactives.

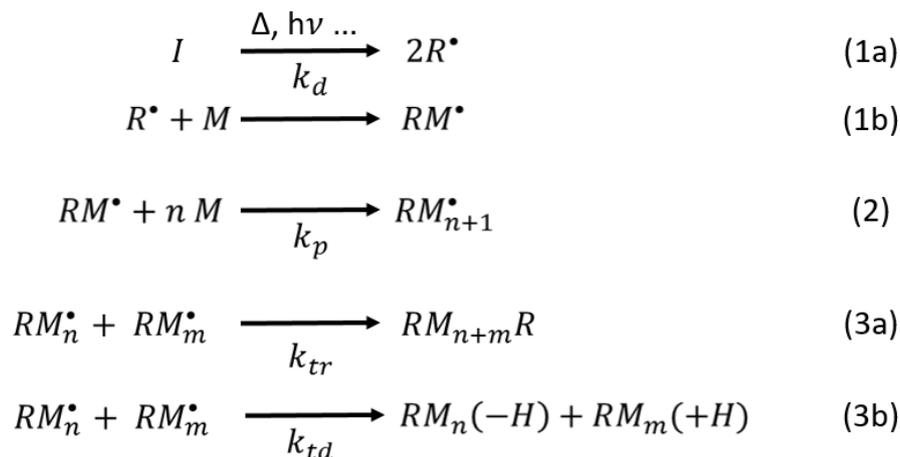


Schéma 1: Étapes d'amorçage (1), de propagation (2) et de terminaison (3) d'une polymérisation radicalaire

1.1 L'amorçage

L'amorçage de la polymérisation peut être induit par différents procédés (température, lumière...) détaillés par la suite et, comme précisé précédemment, se déroule en deux temps : la dissociation de l'amorceur (I) en radicaux, régie par sa constante de dissociation k_d (1a) et l'addition de ces derniers sur une unité monomère (1b). La constante de dissociation peut être

calculée selon l'équation $-d[I]/dt = k_d[I]$ soit après intégration $[I] = [I_0]e^{-k_d t}$. Seule une fraction f , appelée facteur d'efficacité, des radicaux formés participera à l'élaboration d'une macromolécule tandis que les autres seront impliqués dans l'étape de terminaison. La vitesse d'amorçage v_a va donc correspondre à la vitesse de formation des radicaux RM^\bullet selon l'équation :

$$v_a = d[RM^\bullet]/dt = -f d[R^\bullet]/dt = 2fk_d[A]$$

1.2 La propagation

La propagation, 1000 à 10000 fois plus fréquente que l'amorçage, correspond à l'addition des monomères sur le centre actif et est caractérisée par la constante de propagation k_p , indépendante de la longueur du macroradical. L'efficacité de la polymérisation (*i.e.* la consommation du monomère au cours du temps) et surtout sa vitesse sera donc régie par l'équation suivante :

$$v_p = -d[M]/dt = k_p[M][M^\bullet]$$

Les principaux monomères utilisés en FRP présentent des fonctions vinyliques, acrylates et méthacrylates (repris dans ce travail). Des monomères plurifonctionnels peuvent être utilisés, conduisant à la réticulation du réseau polymère². Pour ajuster la viscosité de la résine, des diluants réactifs, *i.e.* monomères ou oligomères souvent acrylatés de faible masse molaire, peuvent être introduits. En plus d'avoir un effet réducteur sur la viscosité, l'intégration de différents monomères permet l'ajustement des propriétés mécaniques et/ou optique du polymère³.

1.3 La terminaison

La terminaison, limitée par la faible concentration en radicaux dans le milieu réactionnel, peut avoir lieu par recombinaison ou par dismutation. La première voie entraîne la création d'une chaîne polymère par liaison covalente par réaction de couplage de deux macroradicaux (3a) tandis que la création de deux chaînes polymères dont l'une saturée *via* un transfert d'hydrogène entre deux macroradicaux est engendrée par la seconde. La vitesse de terminaison est gouvernée par la loi suivante :

$$v_t = -d[M^\bullet]/dt = 2k_t[M^\bullet]^2 = 2(k_{tr} + k_{tc})[M^\bullet]^2$$

La proportion de terminaison par recombinaison et par dismutation dépend du monomère et des conditions expérimentales.

Des transferts (à l'amorceur - généralement négligeable, au monomère – engendrant des ramifications, au solvant ou encore aux additifs) peuvent également intervenir tout au long de ce processus entraînant une terminaison prématurée de la chaîne polymère et le réamorçage d'une nouvelle macromolécule (diminution de la masse molaire moyenne et augmentation de l'indice de polydispersité).

La cinétique de la polymérisation radicalaire est régulièrement définie comme le taux de conversion du monomère en fonction du temps. La conversion du monomère (%) à un instant t peut être calculée selon l'équation suivante : $Conversion_t = 100 * \frac{([M_0] - [M_t])}{[M_0]}$ avec $[M_0]$ la concentration initiale en monomère et $[M_t]$ la concentration en monomère à l'instant t .

Comme mentionné lors de la description de l'étape d'amorçage, la création de radicaux au sein du milieu réactionnel peut être amorcée par différentes voies : thermique, photochimique ou encore *via* des réactions d'oxydoréduction^{1,4}. Des réactions d'auto-

polymérisation peuvent également se produire à haute température ou sous irradiation UV. Comme le montre le Schéma 2, ces stratégies d'amorçage peuvent être classées selon la consommation d'énergie engendrée, soit selon le ratio énergie apportée au système par rapport à l'énergie réellement utilisée pour amorcer la polymérisation^{5,6}. L'amorçage par réaction d'oxydoréduction, basé sur la génération d'espèces réactives après simple mélange d'un agent oxydant et d'un agent réducteur, présente la plus petite consommation d'énergie⁶. La polymérisation radicalaire amorcée sous irradiation lumineuse (*i.e.* la photopolymérisation) est présentée comme le deuxième moyen le moins énergivore, bien que cela dépende de la source lumineuse, de sa puissance ainsi que du temps d'irradiation. La haute consommation d'énergie d'un amorçage thermique s'explique quant à elle par le besoin de chauffer entièrement le système réactif à des températures élevées et parfois pendant des temps longs pour activer les amorceurs thermiques. Dans certains cas, le chauffage est également rendu nécessaire par la présence de solvants à évaporer.



Schéma 2: Consommation en énergie (qualitative) d'une réaction de polymérisation selon la voie d'amorçage choisie

Deux voies seront principalement étudiées dans ce travail : l'amorçage photochimique ainsi que l'amorçage thermique. Bien que très énergivore et donc de moins en moins recherché, ce dernier sera réalisé dans un système sans solvant et sera induit par irradiation afin de diminuer son coût énergétique et d'adopter une démarche plus respectueuse de l'environnement. Que ce soit pour un amorçage photochimique ou thermique, le système amorceur doit être facilement accessible, stable à température ambiante ou dans des conditions

réfrigérées mais également générer des radicaux en nombre suffisant et sans chauffage excessif¹.

2. Amorçage photochimique

2.1 Généralités

La photopolymérisation est, depuis quelques années, de plus en plus présente dans notre quotidien et dans des secteurs aussi variés que les revêtements, le transport, l'électronique, les peintures et plus récemment dans les matériaux composites et le domaine médical⁷⁻⁹. Ceci peut être expliqué par les avantages inhérents à cette technique : un important contrôle spatial et temporel, une réaction rapide se déroulant à température ambiante et sans évaporation de solvant(s) (COV), des propriétés mécaniques finales multiples et modulables (grâce à la versatilité des monomères pouvant être choisis) donnant accès à des domaines d'applications variés⁸⁻¹⁰. Le photoamorceur (PI) ou le système photoamorceur (PIS) est constitué d'une ou plusieurs espèce(s) photoactive(s) ou photoactivable(s) et est à l'origine de la conversion de l'énergie lumineuse en espèces réactives responsables de l'amorçage de la photopolymérisation, comme décrit dans le Schéma 3.1^{7,11-13}. Cette situation correspond à un processus de photoamorçage direct, en opposition à un amorçage photoinduit, au cours duquel un photosensibilisateur (PS) absorbe la lumière et transfère ensuite l'énergie au PI (Schéma 3.2). Par soucis de clarté, les termes photoamorçage et photoamorceur/système photoamorceur seront utilisés au cours de ce travail, indépendamment de la présence d'un PS. Après arrêt de l'irradiation, un post-effet peut avoir lieu et entraîner une consommation des monomères résiduels : le « dark curing ». Ce phénomène est dû à la présence d'espèces actives (des radicaux dans notre cas) présentant des longues durées de vie et piégées dans le réseau polymère ; il est

ainsi peu marqué en polymérisation radicalaire à cause d'une importante inhibition des radicaux par l'oxygène^{2,7}.

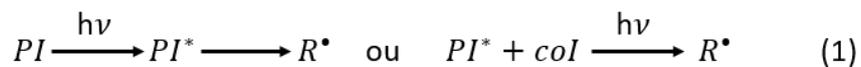


Schéma 3: Description simplifiée d'un photoamorçage direct (1) et d'un amorçage photoinduit (2)

La génération de radicaux suite à la réaction du photoamorceur peut se faire selon deux principales voies, à l'origine de la catégorisation des PI (décrites plus en détail par la suite) : par rupture homolytique de liaison (Type I) ou par transfert d'atome d'hydrogène (Type II). Le PI (ou PIS) doit répondre à certaines exigences intrinsèques mais également dépendantes du cahier des charges du matériau final^{3,7}. Entre-autre peuvent être citées sa solubilité dans le monomère ou l'eau, sa stabilité, sa toxicité (voire une biocompatibilité) et celle des produits de la photolyse. De plus, le PI ne doit pas impacter les propriétés finales des matériaux, qu'elles soient mécaniques ou esthétiques (pas de jaunissement de sous-produits de la photolyse). Une dernière contrainte pouvant jouer un rôle dans le choix du PI est son prix et la complexité de sa synthèse.

Les propriétés intrinsèques incluent une grande réactivité photochimique du PI et des radicaux formés après photolyse ainsi qu'une sensibilité réduite à l'oxygène (ce point sera abordé plus en détail dans la suite de ce chapitre)⁷. La réactivité du PI peut, en partie et spécifiquement aux PI de Type I, se traduire par une durée de vie de l'état excité faible, plus particulièrement de l'état triplet, afin de favoriser la photodissociation mais également de limiter les phénomènes de désexcitation (par relaxation, réactions parasites...). Le PI doit également être capable d'absorber les photons de longueur(s) d'onde λ émis par la source lumineuse, que ce soit dans le domaine de l'ultraviolet (UV), du visible ou du proche infrarouge (NIR). Lors de cette absorption, une transition électronique entre l'état fondamental et l'état

excité du PI a lieu, se traduisant par le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire (OM) occupée à une OM vacante. Généralement, les orbitales concernées sont l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO) car cette transition est la plus favorable énergétiquement parlant. La quantité de lumière absorbée I_{abs} sous irradiation d'intensité I_0 est reliée à la capacité d'absorbance A (aussi appelée densité optique) du PI d'après l'équation $I_{abs} = I_0 (1 - 10^{-A})$. Le rendement du photoamorçage R_i étant proportionnel à la quantité de lumière absorbée I_{abs} et au rendement quantique d'amorçage ϕ_i selon l'équation $R_i = \phi_i I_{abs}$, le spectre d'absorption du photoamorceur doit idéalement présenter la plus grande concordance possible avec le spectre d'émission de la source lumineuse. De plus, pour une absorption lumineuse efficace, le PI doit posséder une absorbance élevée. Cette dernière étant calculée, pour une longueur d'onde donnée, à partir de la concentration C (en $mol.L^{-1}$) et du coefficient d'extinction molaire ε (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) du PI ainsi que du chemin optique l parcouru (mesuré en cm) par la loi de Beer-Lambert⁷ $A_\lambda = \varepsilon_\lambda l C$, les molécules choisies pour jouer le rôle de photoamorceur possèdent généralement un coefficient d'extinction molaire (dépendant de la structure moléculaire) élevé. L'absorbance peut également être définie par rapport à la transmittance T selon l'équation $A = -\log_{10}(T)$. C'est pourquoi, pour des applications pour lesquelles une certaine épaisseur de polymère est requise, il peut être judicieux de choisir un photoamorceur présentant une valeur du coefficient d'extinction molaire plus basse afin de maximiser la quantité de lumière transmise au système réactionnel. Une autre solution envisageable si le PI présente un coefficient d'extinction molaire trop élevé serait de diminuer la longueur du trajet optique l pour conserver une absorbance, et donc une transmittance, acceptable. Cependant, par cette technique, les problèmes de filtres internes peuvent être renforcés, confinant la réaction à la surface de l'échantillon. Pour pallier à cet effet, des techniques de photopolymérisation couche par couche ont été développées^{12,14}.

2.2 Les sources d'irradiation

De nombreuses sources d'irradiation peuvent être choisies pour amorcer la photopolymérisation. Celles-ci sont caractérisées par leur spectre d'émission, c'est-à-dire la distribution des photons générés (en intensité relative ou unité arbitraire) selon la longueur d'onde λ (en nm). Les sources mono- ou polychromatiques peuvent alors être distinguées. Les irradiations sont également différenciées selon leur irradiance (*i.e.* intensité énergétique par unité de temps et de surface en $J \cdot s^{-1}/cm^2$ ou W/cm^2) ou la durée de l'irradiation, si celle-ci est continue ou sous forme d'impulsion (unique ou répétée)^{7,10}. De nombreuses situations résultent de ces différents cas de figure, modulant l'énergie transférée au photoamorceur. Les sources d'irradiation les plus communes sont les sources artificielles (lampes, lasers...), les faisceaux de laser et le soleil⁷. Ce dernier est une source pratique et gratuite mais présente le sérieux inconvénient d'une faible intensité (inférieure à $5 mW/cm^2$) dans le proche UV-visible associée à des conditions très variables et imprévisibles comme la localisation, l'heure ou encore le degré d'ensoleillement (conditions météorologiques).

Les lampes à arc au xénon ou au mercure (à basse, moyenne ou forte pression), dopées ou non, ont été largement utilisées comme source d'irradiation¹⁵. Ceci peut s'expliquer par une haute intensité lumineuse délivrée sur une large gamme spectrale, malgré leur besoin important en puissance électrique et l'émission de chaleur pendant leur utilisation. Un exemple de spectre d'émission est donné en Figure 1. Ces lampes sont basées sur l'excitation des atomes de mercure soit par un champ électrique soit par des décharges électriques. L'excitation des atomes peut également provenir de microondes *e.g.* les lampes microondes qui sont également largement utilisées car elles offrent une plus grande puissance d'irradiation et présentent des durées de vie de la source plus grandes (grâce à l'absence d'électrode).

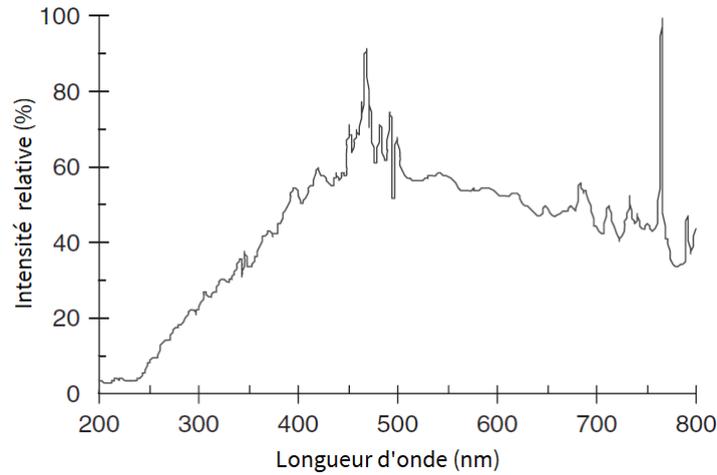


Figure 1: Spectre d'émission d'une lampe au xénon⁷

L'inconvénient majeur de ce type de sources lumineuses polychromatiques est la perte d'énergie qu'elles engendrent *via* une concordance limitée entre leurs spectres d'émission et le spectre d'absorbance des photoamorceurs utilisés. Afin de réduire le spectre d'émission de ces sources et de sélectionner les longueurs d'ondes d'intérêt, divers outils ont été développés comme les filtres à bande passante et d'interférence – des sources de lumière quasiment monochromatiques sont obtenues – ou les filtres à densité neutre (ND) – une partie du spectre (UV, Visible, NIR) peut ainsi être supprimée comme illustré dans la Figure 2.

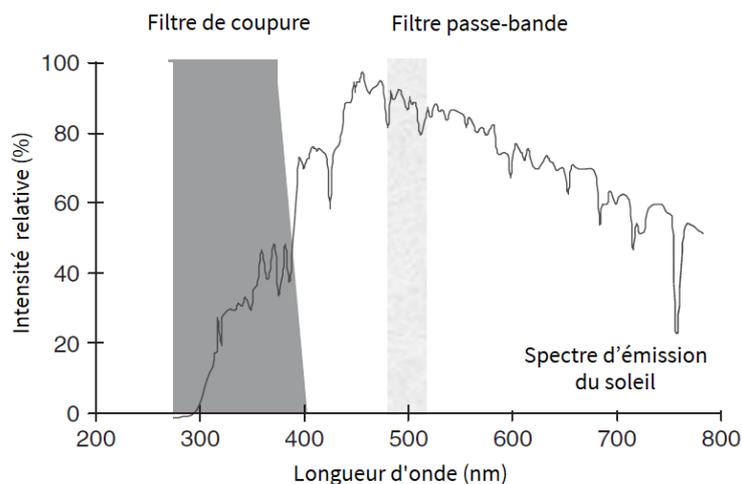


Figure 2: Exemple de filtres de coupure et passe-bande appliqué au spectre d'émission du soleil⁷

Malgré cela et pour répondre à des demandes d'irradiation plus respectueuse de l'environnement, de nouveaux systèmes ont été développés comme les diodes électroluminescentes (LEDs). D'autre part, les lasers apportent également l'avantage d'un contrôle plus important sur l'intensité et la localisation de l'irradiation *i.e.* sur la vitesse d'amorçage de la photopolymérisation¹⁶.

Les lasers reposent sur le principe d'amplification de la lumière par émission simultanée de radiations et présentent des particularités supplémentaires. Tout d'abord, ils sont monochromatiques, comme illustré par les courbes (b) et (c) de la Figure 3, ce qui entraîne une plus grande maîtrise du site d'irradiation et donc de la photopolymérisation et des possibles réactions parasites. Ils ont également l'avantage d'être cohérents et unidirectionnels. Leur intensité élevée augmentant les vitesses de polymérisation et leur profonde pénétration au sein du substrat ont placé les lasers comme des sources d'irradiation de choix pour de nombreuses applications comme la stéréolithographie (SLA)¹.

Les LEDs sont basées sur des composés semi-conducteurs (mouvement des électrons d'un semi-conducteur de type *n* à un semi-conducteur de type *p*) et possèdent un spectre d'émission étroit centré sur la longueur d'onde d'intérêt (typiquement 10 *nm* de largeur à mi-hauteur) comme présenté dans la Figure 3 (courbe (a))^{7,15}. Par conséquent, la densité énergétique du spectre complet d'une LED est très nettement inférieure à celle d'une lampe à mercure. Plusieurs autres avantages viennent justifier de l'émergence de LED comme source d'irradiation, que ce soit en milieu académique ou industriel :

- Peu voire pas de génération de chaleur et une faible consommation d'énergie lors de leur utilisation ;
- Une longue durée de vie (environ 50000 heures), des coûts opérationnels faibles et une maintenance peu exigeante ;

- Des dimensions et une transportabilité facilitant leur intégration dans des systèmes plus complexes.

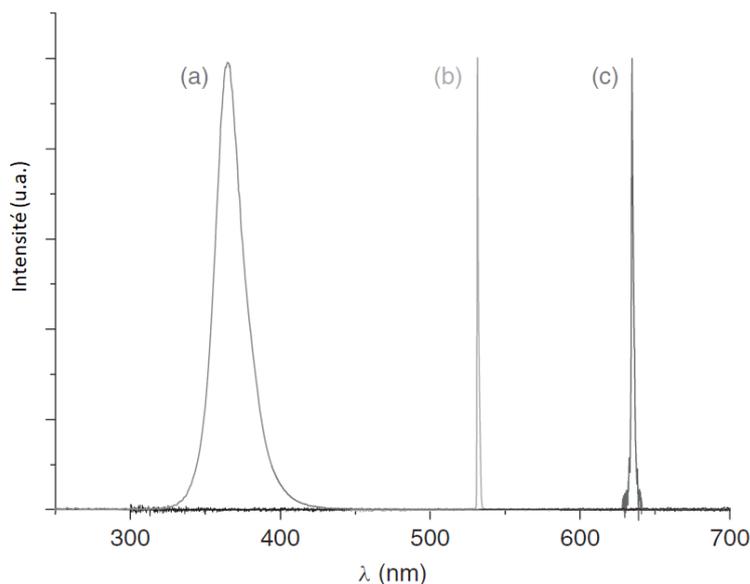


Figure 3: Spectres d'émission typiques d'une LED à 365 nm (a), d'une diode laser à 532 nm (b) et d'une diode laser à 635 nm (c).

Historiquement, les sources émettant dans le domaine de l'UV ont été largement exploitées pour les polymérisations photoinduites^{7,9,13,17} et appliquées à de nombreux domaines d'application (encres, adhésifs, impressions...) ¹⁸⁻²⁰ grâce à une intensité d'irradiation élevée. Cependant, certains désavantages inhérents à ce type d'irradiation comme une génération d'ozone ou une dégradation des réactifs et/ou produits *via* des réactions parasites dans la matière ont limité leur utilisation. Dans le but de remédier à ces limitations, un premier décalage vers les longueurs d'onde du proche-UV/visible (380 – 500 nm) a été réalisé grâce au développement des LEDs entre-autres¹⁵. Plusieurs avantages considérables peuvent être relevés de ce décalage¹² : une augmentation de la pénétration des photons dans la matière, l'obtention de conditions d'irradiation sûres et saines, que ce soit pour le manipulateur ou pour l'environnement. Un décalage bathochrome plus important, jusque dans le proche infrarouge (850 – 900 nm), est par ailleurs récemment apparu comme un enjeu de taille, notamment dans le domaine médical et des composites, même si un effet de filtre interne (évoqué ultérieurement)

reste présent à ces longueurs d'onde²¹. Malgré une pénétration accrue de la lumière dans le système réactionnel, le problème majeur de l'utilisation de sources lumineuse de plus grandes longueurs d'onde réside dans la perte d'énergie apportée au système, entraînant une perte d'efficacité des processus de photopolymérisation, en particulier lors de la génération des espèces actives. En effet, selon la loi de Planck, un photon possède une énergie E pouvant être reliée à la longueur d'onde λ (m) suivant l'équation $E = h\nu = hc/\lambda$ dans laquelle h est la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}$), ν la fréquence (Hz) et c la vitesse de la lumière dans le vide ($c = \sim 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Si les sources d'irradiation dans le visible/proche infrarouge ont été mises au point ou sont en cours de développement, des recherches centrées sur les systèmes photoamorceurs sont menées parallèlement afin d'adapter leurs spectres d'absorption et leurs réactivités¹³. Ceci peut être fait au travers de deux voies : la modification des structures moléculaires de PI existants (par exemple la substitution des PI à base de thioxanthone¹³) ou la conception sur mesure de nouveaux PI²², comme cela sera étudié dans la Partie II de ce travail.

2.3 Les photoamorceurs de type I

Les photoamorceurs de type I, le plus souvent mono-composant, vont être à l'origine de deux radicaux suite à leur passage d'un état fondamental à un état excité (singulet ou triplet) (Schéma 4.1) et à la coupure homolytique d'une de leur liaison (Schéma 4.2)^{7,23,24}. La polymérisation est ensuite amorcée par l'un ou par les deux radicaux créés.

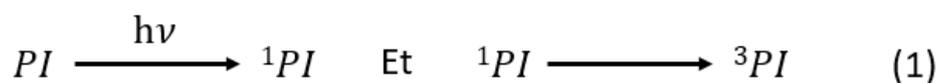


Schéma 4: Génération de radicaux par un photoamorceur de type I

Cette catégorie est majoritairement constituée de composés comprenant un groupement benzoyle et de composés aromatiques carbonylés pour plusieurs raisons ⁷:

- Ils absorbent majoritairement dans l'UV/Visible et sont donc particulièrement adaptés à la plupart des sources d'irradiation utilisées de nos jours (*i.e.* LED et laser)
- Les liaisons citées possèdent des énergies de dissociation (BDE) ni trop élevées pour permettre la formation des radicaux sous irradiation ni trop faibles pour éviter une instabilité au stockage (dégradation thermique par exemple)
- Ils possèdent des états excités dont l'énergie est supérieure, ou à défaut dans le même ordre de grandeur, à celle des liaisons coupées pour la formation des radicaux, cette étape se produisant lors de la désexcitation du PI
- Ils possèdent de faibles énergies d'activation E_a ($J.mol^{-1}$), reliées à la constante d'amorçage k_d par la loi d'Arrhenius : $k_d = Ae^{-E_a/RT}$ où A est un facteur pré-exponentiel, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température (en Kelvin K).

La coupure homolytique peut se produire en position α (aussi appelée coupure de type Norrish I) ou en β du groupe carbonyle^{1,13,16}. Deux mécanismes de coupure d'amorceurs de type I fréquemment utilisés, l'oxyde de phenylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine (BAPO) et l'oxyde de diphenyl(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine (TPO), sont donnés en exemple dans la Figure 4. Dans leurs cas, comme pour tout PI de type Norrish I, le radical benzoyle formé est principalement responsable de l'amorçage de la réaction tandis que le deuxième radical intervient, selon sa structure, soit pendant l'amorçage soit lors de la terminaison. Une coupure homolytique en β du groupement carbonyle est plus fréquente lorsque des liaisons C – X avec X un halogène sont présentes dans le photoamorceur.

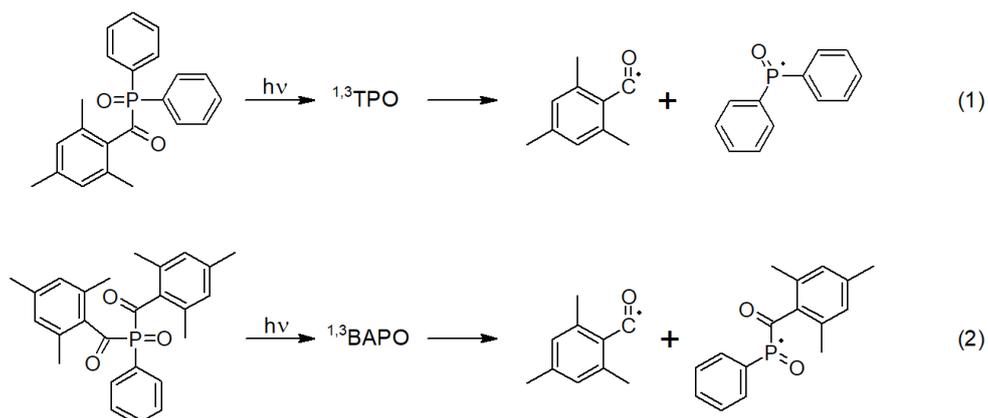


Figure 4: Mécanismes de dégradation photochimique du TPO (1) et du BAPO (2)

Si la majorité des photoamorceurs de type I sont mono-composants, des systèmes bi-composants peuvent également être obtenus comme les complexes à transfert de charge (CTC). Ces complexes, décrits plus en détails en Partie II, se basent sur l'interaction entre l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO) d'un accepteur (un sel d'onium) et l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) d'un donneur (généralement une amine) : ils présentent alors une différence d'énergie HOMO-LUMO plus faible que celles des donneurs/accepteurs pris séparément, entraînant un décalage de leur bande d'absorption dans le domaine du visible. Cette liaison, non covalente, est présentée comme principale différence avec les PI de type I mono-composant puisque, sous irradiation, les CTC subiront également une coupure pour former deux radicaux^{5,24}.

Les réactions d'amorçage par des PI de type I sont généralement plus rapides que celles engendrées par des PI de type II, mais malgré des rendements quantiques élevés, elles restent freinées dans certains domaines, notamment dans le domaine médical ou dans le domaine des peintures/revêtement lorsque les sources lumineuses irradient dans l'UV/Visible. En effet, les additifs tels les pigments ou les stabilisants anti-UV présentent un spectre d'absorption proche de celui de ces photoamorceurs.

2.4 Les photoamorceurs de type II

Les photoamorceurs de type II sont quant à eux généralement constitués de deux espèces chimiques : un photoamorceur PI et le co-amorceur noté coI. La formation des radicaux se fait alors par un transfert d'hydrogène, soit directement par l'abstraction d'un atome d'hydrogène par le PI, dans son état excité, à un donneur d'hydrogène (DH) (Schéma 5.1), soit par un transfert d'électron suivi d'un transfert de proton (Schéma 5.2). Dans ce deuxième cas, un donneur d'électron possédant un atome d'hydrogène labile (AH) doit être utilisé comme coI. Pour un système de type II, la réaction est amorcée par le radical formé à partir du co-amorceur (DH ou AH) tandis que le radical formé à partir du PA sera consommé par une réaction de terminaison²⁵.

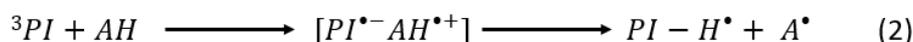
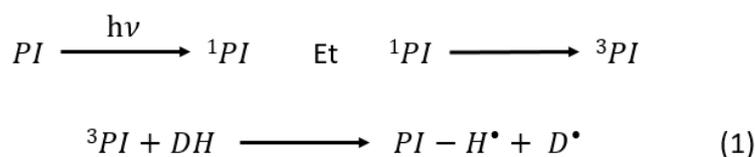


Schéma 5: Génération de radicaux par un photoamorceur de type II par abstraction direct d'hydrogène (1) ou par transfert d'électron et de proton (2)

Les photoamorceurs de type II les plus courant sont les cétones aromatiques comme la benzophénone (BP), les thioxanones (TX), camphorquinone (CQ) ou encore l'antraquinone (AQ) et les coumarines et leurs dérivés⁷. Des colorants comme le rose de Bengale ou l'éosine peuvent également être utilisés. Leurs efficacités respectives seront fortement dépendantes des co-amorceurs dont la nature dépendra quant à lui du mécanisme réactionnel : des dérivés d'amines (aliphatiques ou aromatiques, secondaires ou tertiaires), de thiols ou encore de silanes seront utilisés comme donneurs d'hydrogène tandis que des amines aliphatiques tertiaires (avec un atome d'hydrogène en α de l'azote) seront essentiellement utilisées comme donneurs d'électrons. Ces dernières présentent effectivement un potentiel d'ionisation et des facteurs

stériques idéaux pour l'étape de transfert d'électron¹⁶. Des exemples de mécanisme PI/DH et PI/AH sont donnés en Figure 5 à partir d'un même système benzophénone/amine.

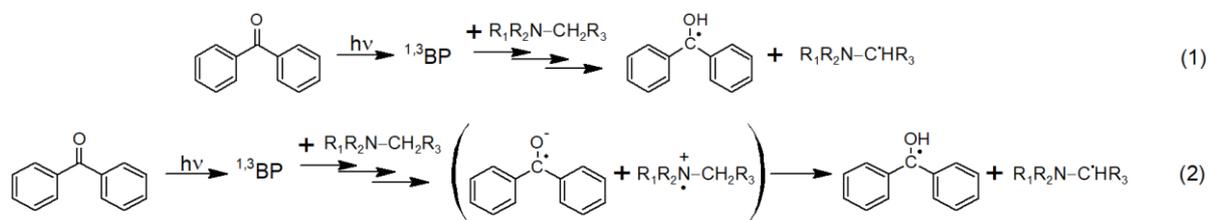


Figure 5: Mécanismes de dégradation photochimique du système BP/DH (1) et du système BP/AH (2)

Les photoamorceurs de type II présentent des constantes d'amorçage plus faibles et sont généralement moins efficaces que les PI de type I. Cependant, de meilleures propriétés d'absorption dans l'UV/Visible et un photoblanchiment (voir 1.5 – Limitations de l'amorçage photochimique) plus important que celui des PI de type I sont obtenus avec les PI de type II³.

Les amines tertiaires, comme l'éthyle diméthylamino-4-benzoate (EDB), sont fréquemment utilisées comme coI grâce à leur réactivité et à la diminution de l'effet inhibiteur de l'oxygène qu'elles apportent. Les systèmes de type II peuvent également comprendre des colorants comme PA. Un troisième voire quatrième composé peut parfois être ajouté à ces systèmes afin d'augmenter l'efficacité de la photopolymérisation, comme c'est le cas avec les sels d'iodonium dans le système CQ/coI/sel d'iodonium¹³ pour lequel une diminution de la rétrodiffusion d'électron (BET) a été observée²⁶.

Malgré la quantité importante de photoamorceurs disponibles commercialement et présentant des propriétés variées, notamment en terme de spectre d'absorption, des limitations comme la pénétration de la lumière incidente sont encore inhérentes à l'amorçage photochimique.

2.5 Limitations de l'amorçage photochimique

Une limitation importante à la photopolymérisation est la faible pénétration de la lumière dans la majorité des substrats¹, raison pour laquelle cette technologie est historiquement associée à des couches minces *i.e.* inférieures à 50 μm comme les revêtements ou les peintures¹⁰. La pénétration de la lumière va ainsi diminuer en fonction de la densité optique elle-même dépendant, selon la loi de Beer-Lambert, du chemin optique, de la concentration en espèces absorbantes (et de leurs coefficients d'absorption molaire). Ces dernières peuvent être de différente nature et en nombre plus ou moins élevé selon les applications finales : pigments, additifs (agents stabilisant, charges, fibres...), produits de photolyse, souvent colorés, ou encore composés provenant du substrat lui-même et réagissant avec le PI^{7,10}. Les pigments, des particules insolubles modifiant la couleur transmise ou réfléchi interagissant avec le milieu dispersif, sont particulièrement utilisés dans les domaines de la peinture et des encres et présentent une forte absorbance des longueurs d'onde de l'UV/Visible. Ce problème se complexifie encore avec des additifs comme les charges, car des paramètres comme leurs tailles et leurs formes qui influencent les phénomènes de diffusion de la lumière (*e.g.* diffusion de Rayleigh, de Mie...) s'ajoutent aux propriétés d'absorption des particules²⁷.

Pour réduire voire palier à cet effet de filtre interne, des propriétés de photoblanchiment sont de plus en plus recherchées chez les systèmes photoamorceurs : les espèces obtenues par la photolyse du PIS possèdent des propriétés d'absorption de la lumière plus faibles que celles de ce dernier^{1,10,28}. Ainsi, la diminution en concentration du PIS dans le milieu réactionnel entraîne une augmentation de la pénétration de la lumière par diminution de l'effet de filtre interne.

Une deuxième limitation à la photopolymérisation est la viscosité de la résine, en particulier lors de l'amorçage par des PIS et des PI de type II. En effet, dans le cas d'un

amorçage par un système photoamorceur (PI et coI) ou un système avec un photosensibilisateur (PS), les transferts d'énergie entre les différents états (fondamental, singulet, triplet) des espèces mises en jeu se produisent par échange d'électron survenant lors de collisions entre les molécules⁷. La réaction est donc contrôlée par la diffusion desdites espèces, elle-même dépendante de la viscosité du milieu réactionnel selon la relation : $k_{diff} = \frac{8RT}{3000\eta}$ avec k_{diff} la constante de diffusion, R la constante des gaz parfaits, T la température et η la viscosité (en $mPa.s$ ou cP)². Celle-ci dépendra majoritairement, pour un système non chargé, de la viscosité du monomère/de l'oligomère employé qui peut aller de quelques centipoises (cP) comme pour le diacrylate d'hexanediol ($\eta_{HDDA} = 9 mPa.s$ à $25^\circ C$) à une centaine de centipoises comme pour le triacrylate de triméthylpropane ($\eta_{TMPTA} = 115 mPa.s$ à $25^\circ C$).

Une conséquence des limitations de la diffusion sur la terminaison bimoléculaire est l'effet de gel. Au début de la réaction, la concentration de radicaux est quasiment constante et la vitesse de polymérisation diminue graduellement avec l'augmentation du taux de conversion. À une certaine conversion, les chaînes en croissance sont restreintes dans les mobilités et donc dans leurs terminaisons tandis que les chaînes plus petites continuent de posséder une mobilité importante. Une accumulation de radicaux a alors lieu, entraînant une accélération de la propagation des radicaux et donc de la vitesse de polymérisation².

Un autre phénomène engendré par le milieu réactionnel et limitant la photopolymérisation est l'effet de cage. Ce dernier se produit lorsque les molécules du solvant/monomère emprisonnent les radicaux primaires formés lors de l'étape d'amorçage, favorisant les terminaisons par recombinaison (les radicaux se recombinaient au sein de la cage) et alimentant l'effet de cage^{1,7}.

Une troisième limitation à la photopolymérisation peut être les réaction parasites/secondaires. Parmi ces réactions, schématisées par le Schéma 6, les processus de rétrodiffusion

d'électrons, de désactivation ou les réactions de quenching peuvent être cités. Une réaction secondaire bien connue et détaillée dans une partie ultérieure est l'inhibition par l'oxygène.

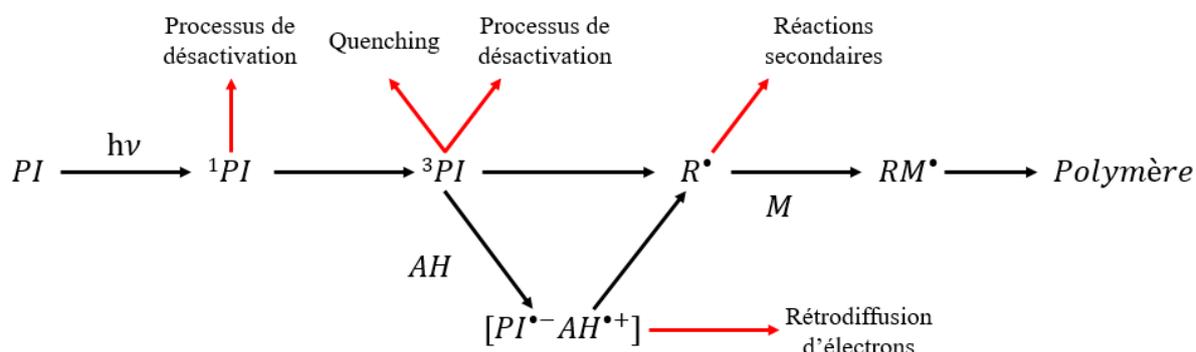


Schéma 6: Récapitulatif non exhaustif de la réactivité d'un PI avec son environnement

À ces limitations peut être ajoutée celle des zones d'ombre, définies comme des zones dans lesquelles une résine photopolymérisable est présente mais non accessible par le faisceau incident à cause de la présence d'obstacles¹⁰. La polymérisation de ces zones, reposant sur la diffusion des espèces actives ou sur l'utilisation d'une autre voie d'amorçage, implique une perte partielle ou totale des contrôles spatial et temporel revendiqués comme avantages de la photopolymérisation.

3. Amorçage thermique

L'amorçage thermique est une méthode connue et fortement utilisée pour générer les radicaux en polymérisation : l'amorceur subit, sous l'effet de la chaleur, une réaction au cours de laquelle ses liaisons faibles vont être dissociées de façon homolytique^{1,16}. Dans le cas d'une polymérisation en chaîne comme ici, une faible quantité d'amorceur peut être nécessaire pour amorcer la réaction, typiquement entre 1 %_{mol} et 5 %_{mol} par rapport au monomère. De nombreux amorceurs thermiques sont disponibles commercialement mais le type de composés utilisés est plutôt limité car ils doivent présenter une faible énergie de dissociation de liaison (BDE) – comprise entre 100 et 170 kJ.mol⁻¹. Les composés majoritairement employés sont

donc les disulfures (comprenant une liaison $-S-S-$), les composés azoïques (comprenant une ou plusieurs liaison(s) $-N=N-$) mais surtout les peroxydes (comprenant une ou plusieurs liaison(s) $-O-O-$). Parmi ces derniers, les peroxydes d'acyle, dont les peroxydes de benzoyle, les peroxydes d'alkyl ou encore les hydroperoxydes peuvent être différenciés. Les composés azoïques constituent la deuxième classe d'amorceurs thermiques la plus répandue, notamment avec le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN). La dissociation des composés azoïques n'est pas, contrairement aux peroxydes, portée par une faible énergie de liaison, *i.e.* la liaison $C-N$ possède une énergie de dissociation d'environ 290 kJ.mol^{-1} , mais par la formation d'une molécule de diazote extrêmement stable. La Figure 6 présente, pour exemple, les mécanismes de thermolyse de l'AIBN et du peroxyde de benzoyle (BPO), deux des amorceurs thermiques les plus utilisés.

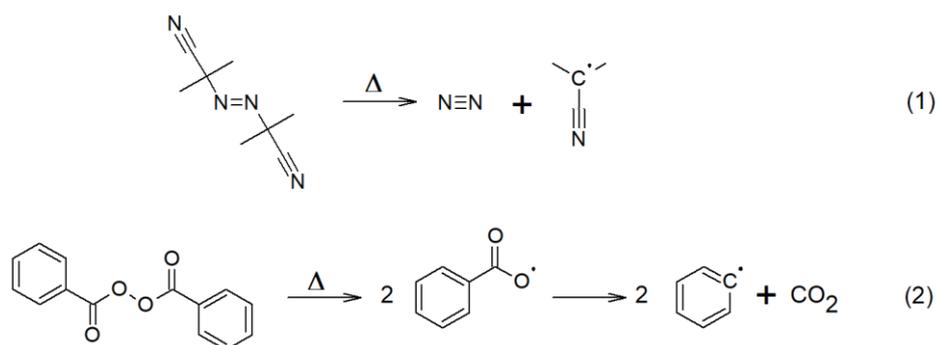


Figure 6: Mécanismes de dissociation du 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (1) et du peroxyde de benzoyle (BPO) (2)

Les amorceurs thermiques vont être choisis selon les températures de synthèse et leurs vitesses de décomposition à ces températures. Par conséquent, l'AIBN sera utilisé à des températures entre 50 et 70 °C, le peroxyde d'acétyle entre 70 et 90 °C et le peroxyde de benzoyle (BPO) entre 80 et 95 °C. Les constantes de décomposition k_d sont comprises entre 10^{-4} et 10^{-9} s^{-1} selon la nature de l'amorceur (et la structure des radicaux formés) et la température, qui sera choisie dans le but d'obtenir un k_d de 10^{-4} à 10^{-6} s^{-1} . Les différences de valeurs des constantes de dissociation, pour un même amorceur, peuvent être exprimées

selon le temps de demi-vie $t_{1/2}$ de l'amorceur. Celui-ci correspond à la durée au bout de laquelle la concentration en amorceur I est égale à la moitié de sa concentration initiale I_0 , à température donnée, et peut être calculé selon l'équation $t_{1/2} = \frac{\ln(\frac{[I_0]}{[I]})}{k_d}$ soit $t_{1/2} = 0,693/k_d$ en posant $[I] = [I_0]/2$. Par exemple, l'AIBN possèdera un temps de demi-vie de 74h si la réaction est menée à 50 °C contre 4,8 h à 70 °C et 7,2 min à 100 °C¹.

Un des avantages à ces composés est la disponibilité de nombreux dérivés présentant un vaste panel de températures d'utilisation et des coûts faibles. Les polymères, ou composites si des charges sont ajoutées, obtenus par polymérisation thermique présentent une très bonne homogénéité. L'amorçage thermique présente également l'avantage de ne pas être concerné par les zones d'ombre comme cela peut être le cas avec un amorçage photochimique.

Cependant, ces amorceurs présentent une instabilité non négligeable (pouvant être à l'origine d'explosion) et une toxicité élevée ainsi qu'un possible dégagement de composés volatils et une consommation d'énergie non négligeable *via* le chauffage du milieu réactionnel.

4. Limitations de la polymérisation radicalaire

Qu'elle soit amorcée par irradiation lumineuse ou chauffage du milieu réactionnel, la polymérisation radicalaire présente les désavantages, maintenant bien connus, de l'inhibition par l'oxygène et du retrait.

4.1 Inhibition par l'oxygène

Les résines utilisées en polymérisation radicalaire (FRP), présentant une viscosité plus ou moins importante, contiennent du dioxygène atmosphérique (O_2) dissout (de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ en résine)³. L'oxygène possède un état fondamental triplet capable d'interagir à

très grande vitesse avec les espèces réactives : c'est l'inhibition par l'oxygène. Cette inhibition va être responsable de la terminaison ou la consommation des radicaux *via* deux mécanismes, principalement contrôlés par diffusion^{9,16,29} :

- Par le quenching, dans le cas d'un amorçage photochimique, des PI dans leurs états excités singulet et triplet, qui sera d'autant plus conséquent si ces derniers présentent de longues durées de vie. Les PI retombent alors dans leur état fondamental par transfert d'énergie ;
- Par le piégeage des radicaux d'amorçage R^\bullet et de propagation RM_n^\bullet avec comme produits des radicaux peroxydes ROO^\bullet inactifs pour la FRP (car présentant une grande stabilité), de peroxydes $ROOR'$ ou d'hydroperoxydes $ROOH$ comme présentés en Schéma 7.

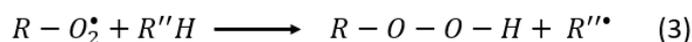
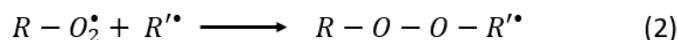
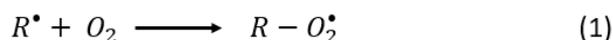


Schéma 7: Réactions simplifiées de formation des radicaux peroxydes (1), de peroxydes (2) et d'hydroperoxydes (3) à partir d'un radical R^\bullet formé pendant une FRP

L'inhibition par l'oxygène est d'autant plus marquée pour des systèmes en couches minces à cause d'un ratio surface à polymériser sur surface oxygénée extrêmement faible. De même, les photoamorceurs de type II présentent une sensibilité plus forte à l'inhibition par l'oxygène dû à la réaction bimoléculaire et à la durée de vie de l'état excité que cela implique (*ca.* 10^{-6} s pour un PI de type II contre *ca.* 10^{-9} s pour un type I)^{2,3}. Cependant, ces PI peuvent présenter, selon les applications et les contraintes liées à celles-ci, une diminution de leur sensibilité à l'oxygène grâce à la présence des donneurs d'hydrogènes qui désactivent les radicaux peroxydes¹³. Plusieurs effets de l'inhibition par l'oxygène peuvent être relevés : une

période d'induction, la diminution de la vitesse de polymérisation et de la conversion finale, la diminution de la longueur des chaînes du polymère obtenu et des propriétés de surface affaiblies (*e.g.* une surface encore collante due à la présence de monomères non polymérisés)^{2,7,13}. La période d'induction est mesurée comme la période entre l'amorçage de la réaction (plus facilement détectable lors d'une photopolymérisation) et le début effectif de la polymérisation après consommation de l'oxygène dissout dans la résine et diffusant à travers elle (la constante d'addition de l'oxygène k_{O_2} est jusqu'à 10^6 fois plus grande que la constante de propagation k_p)². Un temps d'induction réduit est à noter pour des résines visqueuses et/ou chargées, qui présentent également l'avantage d'une faible ré-oxygénation, *i.e.* le réapprovisionnement du milieu en oxygène par diffusion. Ce phénomène est cependant plus marqué pour des résines peu visqueuses, *i.e.* les monomères mono-, di- et trifonctionnels, réduisant la conversion en monomère et ralentissant d'autant plus la vitesse de polymérisation.

Pour diminuer l'effet de l'oxygène et donc sa concentration dans le milieu réactionnel, des solutions existent comme l'augmentation de la viscosité et de l'épaisseur de la résine, l'augmentation de l'intensité lumineuse incidente et/ou de la concentration en photoamorceur. Dans ces deux derniers cas, une production plus conséquente de radicaux est observée de telle sorte que la consommation de ces derniers par l'oxygène devienne minime voire négligeable. Les solutions mentionnées peuvent être mises en œuvre soit au travers du choix du monomère (monomères multifonctionnels, hyperbranchés...) soit par l'ajout d'additif(s) (en général à une concentration inférieure à 5 %_{wt.} par rapport au monomère). Cette dernière solution, propice aux applications de grands volumes, présente les avantages de ne pas avoir un grand impact sur les paramètres de mise en œuvre ou les propriétés mécaniques finales, contrairement à la modification des monomères qui peuvent également être coûteux.

La modification chimique du système mise à part, il est également possible de travailler sous atmosphère inerte (souvent sous azote), à faible température ou encore en laminé (*i.e.* présence d'un film solide ou d'une couche liquide couvrant la résine), réduisant la quantité ou la mobilité de l'oxygène qui pénétrera moins profondément dans la résine^{3,7,9,13,16,17}. Si certaines solutions, notamment le travail sous atmosphère inerte, sont facilement réalisables en laboratoire, leur transfert en milieu industriel est plus compliqué et/ou coûteux.

Une nouvelles voie, développée ces dernières années, est de tirer avantage de la présence de l'oxygène *via* l'utilisation appropriée de nouveaux systèmes photoamorceurs comme ceux basés sur les silanes^{13,30,31}.

4.2 Retrait

L'une des principales causes de tension interne observée dans les polymères obtenus par polymérisation radicalaire est le retrait. Ce phénomène, décrivant une réduction du volume du polymère, est causé par la formation de liaisons covalentes (plus courtes) et la réduction de l'espace intramoléculaire (*i.e.* différence de densité entre le monomère et le polymère associé) lors de la polymérisation³². Cette réduction volumétrique, inhérente à la présence de doubles liaisons comme illustrée avec l'éthylène en Figure 7, est particulièrement observée lors de la FRP de (méth)acrylates (généralement comprise entre 10 et 20 %) comme des polymères de masses molaires élevées sont obtenus à des faibles degrés de polymérisation (Figure 1, Introduction)³³. Par exemple, le poly(méthacrylate de méthyle) présente une densité plus faible de 20,6 % par rapport à son monomère¹. La valeur du retrait est, par ailleurs, dépendante de la masse moléculaire, de la fonctionnalité, de la composition chimique et de l'état physique (liquide, solide, cristallin, amorphe) des monomères.

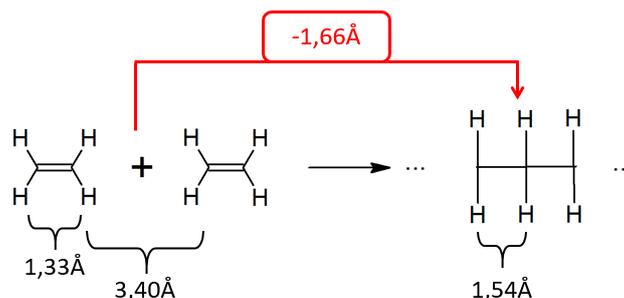


Figure 7: Illustration du retrait obtenu en FRP par la conversion de deux unités d'éthylène en liaison simple carbone-carbone

Le retrait est dans certains cas réduit *via* l'expansion thermique du polymère pendant la réaction et/ou grâce à la chaleur amenée par la source d'irradiation dans le cas d'une photopolymérisation^{32,34}. Différents paramètres peuvent être modifiés pour réduire le retrait lors de la polymérisation :

- Réduire le nombre de fonctions (méth)acrylates par unité de volume par l'utilisation de monomère/ d'oligomères de plus hautes masses molaires et/ou de pré-polymères *i.e.* polymère visqueux de masse molaire intermédiaire à celle du polymère final solide ;
- Utiliser des monomères présentant un faible retrait (utilisation de spiro orthocarbonates ou de siloranes dans les composites dentaires) voire une expansion pendant la polymérisation ;
- Ajouter ou augmenter le taux de charges inertes (silice, quartz, craie...) ou passives (perles de polystyrène...) dans une résine^{33,35}. Bien que, comme pour les monomères, le retrait dépende de la charge *i.e.* de sa densité et de sa surface, l'utilisation de charge est limitée par leur intégration dans la résine et par leur sédimentation.

Cependant, ces solutions présentent certains désavantages : l'augmentation de la viscosité du milieu, la modification des propriétés du polymère (forces adhésives, forces mécaniques...), la diminution de l'absorption de la lumière incidente dans le cas d'une photopolymérisation (voir 2.5 – Limitations de l'amorçage photochimique).

La combinaison du retrait, de l'augmentation de la rigidité et la perte de fluidité du milieu réactionnel dans une géométrie restreinte va déterminer la création de tensions internes^{32,34} qui peuvent elles-mêmes engendrer des fissures lorsque la force de contraction devient plus grande que la force de la liaison. Ces tensions sont d'autant plus nombreuses et importantes que la réaction de polymérisation est rapide.

5. Dual Cure

Pour limiter voire palier certains désavantages des polymérisations évoquées précédemment, des systèmes dits « dual cure », c'est-à-dire polymérisant *via* deux voies successives ou simultanées, ont été mis au point. Ces systèmes peuvent ainsi réagir par polymérisation radicalaire et cationique ou anionique, entraînant la création de deux réseaux de polymères interpénétrés (IPN) – non détaillés dans ce travail, ou par des amorçages différents^{7,36}. Parmi les combinaisons possibles (irradiations successives à des longueurs d'ondes et/ou à des intensités différentes, irradiation d'un système rédox...), celle basée sur un amorçage photochimique et thermique, *i.e.* polymérisation thermique photoinduite, est particulièrement attractive afin d'obtenir une polymérisation « sur demande » tout en s'affranchissant des zones d'ombre³⁷. La polymérisation frontale (FP) utilise plus particulièrement ce principe^{38,39} et sera étudiée plus en détail dans la Partie III de ce travail de thèse.

Références

- (1) Odian, G. Radical Chain Polymerization. In *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons, Ltd, 2004; pp 198–349. <https://doi.org/10.1002/047147875X.ch3>.
- (2) Andrzejewska, E. Chapter 2.1 - Free-Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers. In *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization (Second Edition)*; Baldacchini, T., Ed.; Micro and Nano Technologies; William Andrew Publishing, 2020; pp 77–99. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817827-0.00002-3>.
- (3) Ligon, S. C.; Husár, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (1), 557–589. <https://doi.org/10.1021/cr3005197>.
- (4) Zivic, N.; Bouzrati-Zerelli, M.; Kermagoret, A.; Dumur, F.; Fouassier, J.-P.; Gignes, D.; Lalevée, J. Photocatalysts in Polymerization Reactions. *ChemCatChem* **2016**, *8* (9), 1617–1631. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501389>.
- (5) Garra, P. Developments of Redox, Redox Photoactivated and Photoredox Initiating Systems: Towards Extensions of the Polymerizable Areas, University of Haute Alsace, Mulhouse, 2018.
- (6) Garra, P.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Dumur, F.; Gignes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Redox Two-Component Initiated Free Radical and Cationic Polymerizations: Concepts, Reactions and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *94*, 33–56. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.04.003>.
- (7) *Photoinitiators for Polymer Synthesis Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley.; Fouassier, J. P., Lalevée, J., Eds.; 2012.
- (8) Bastani, S.; Mohseni, M. Chapter 7 - UV-Curable Nanocomposite Coatings and Materials. In *Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials*; Makhoulouf, A. S. H., Scharnweber, D., Eds.; Butterworth-Heinemann, 2015; pp 155–182. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-799947-0.00007-9>.
- (9) *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Wiley.; Fouassier, J. P., Lalevée, J., Eds.; 2015.
- (10) Garra, P.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Dumur, F.; Gignes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Photopolymerization Processes of Thick Films and in Shadow Areas: A Review for the Access to Composites. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (46), 7088–7101. <https://doi.org/10.1039/C7PY01778B>.

- (11) Ley, C.; Allonas, X.; Christmann, J.; Ibrahim, A.; Carré, C. Les Systèmes Photoamorceurs de Polymérisation Radicalaire : De La Photochimie Moléculaire à l'holographie. In *14ème Colloque international francophone sur les Méthodes et Techniques Optiques pour l'Industrie / 16ème congrès français du club FLUVISU/SFO (CMOI-FLUVISU 2015)*; Contrôles et Mesures Optiques pour l'Industrie; SFO (ISBN:978-2-918241-13-3); Pleumeur-Bodou, France, 2015; pp 124–129.
- (12) Bagheri, A.; Jin, J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (4), 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.
- (13) *Photopolymerisation Initiating Systems*; Lalevée, J., Fouassier, J. P., Eds.; The Royal Society of Chemistry.
- (14) Greene, J. P. 19 - Additive Manufacturing in Automotive. In *Automotive Plastics and Composites*; Greene, J. P., Ed.; Plastics Design Library; William Andrew Publishing, 2021; pp 325–335. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818008-2.00003-9>.
- (15) Tehfe, M. A.; Louradour, F.; Lalevée, J.; Fouassier, J.-P. Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry. *Appl. Sci.* **2013**, *3* (2), 490–514. <https://doi.org/10.3390/app3020490>.
- (16) Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; John Wiley & Sons, 2002.
- (17) Shao, J.; Huang, Y.; Fan, Q. Visible Light Initiating Systems for Photopolymerization: Status, Development and Challenges. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (14), 4195–4210. <https://doi.org/10.1039/C4PY00072B>.
- (18) *Photopolymerization - Fundamentals and Applications*; Scranton, A. B., Bowman, C. N., Peiffer, R. W., Eds.; American Chemical Society, 1997; Vol. 673.
- (19) Czachor-Jadacka, D.; Pilch-Pitera, B. Progress in Development of UV Curable Powder Coatings. *Prog. Org. Coat.* **2021**, *158*, 106355. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106355>.
- (20) Decker, C. 10 - UV-Radiation Curing of Adhesives. In *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*; Ebnesajjad, S., Ed.; Plastics Design Library; William Andrew Publishing: Oxford, 2011; pp 221–243. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10010-0>.
- (21) Garra, P.; Baralle, A.; Graff, B.; Schrodj, G.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Radical Cations in Versatile High Performance Initiating Systems for Thermal, Redox, and Photopolymerizations. *Macromolecules* **2018**, *51* (21), 8899–8911. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01975>.

- (22) Tehfe, M.-A.; Dumur, F.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Gignes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Design of New Type I and Type II Photoinitiators Possessing Highly Coupled Pyrene–Ketone Moieties. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (7), 2313–2324. <https://doi.org/10.1039/C3PY21079K>.
- (23) Aubry, B. Développement de nouveaux systèmes photoamorceurs basés sur la chimie radicalaire du bore: vers une photopolymérisation durable, Université de Haute Alsace, Mulhouse, 2020.
- (24) Garra, P.; Fouassier, J. P.; Lakhdar, S.; Yagci, Y.; Lalevée, J. Visible Light Photoinitiating Systems by Charge Transfer Complexes: Photochemistry without Dyes. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *107*, 101277. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101277>.
- (25) Andrzejewska, E. Photopolymerization Kinetics of Multifunctional Monomers. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26* (4), 605–665. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00004-1).
- (26) Cook, W. D.; Chen, F. Enhanced Photopolymerization of Dimethacrylates with Ketones, Amines, and Iodonium Salts: The CQ System. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, *49* (23), 5030–5041. <https://doi.org/10.1002/pola.24964>.
- (27) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley.; John Wiley & Sons, Ltd, 1998. <https://doi.org/10.1002/9783527618156.fmatter>.
- (28) Miller, G. A.; Gou, L.; Narayanan, V.; Scranton, A. B. Modeling of Photobleaching for the Photoinitiation of Thick Polymerization Systems. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2002**, *40* (6), 793–808. <https://doi.org/10.1002/pola.10162>.
- (29) O'Brien, A. K.; Bowman, C. N. Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure. *Macromolecules* **2006**, *39* (7), 2501–2506. <https://doi.org/10.1021/ma051863l>.
- (30) Xiao, P.; Zhang, J.; Dumur, F.; Tehfe, M. A.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Gignes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Visible Light Sensitive Photoinitiating Systems: Recent Progress in Cationic and Radical Photopolymerization Reactions under Soft Conditions. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *41*, 32–66. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.09.001>.
- (31) Lalevée, J.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Graff, B.; Fouassier, J.-P. Photochemistry and Radical Chemistry under Low Intensity Visible Light Sources: Application to Photopolymerization Reactions. *Molecules* **2014**, *19* (9), 15026–15041. <https://doi.org/10.3390/molecules190915026>.
- (32) *Expanding Monomers-Synthesis, Characterization, and Applications*; Sadhir, R. K., Luck, R. M., Eds.; CRC Press.

- (33) Hamama, H. H. 19 - Recent Advances in Posterior Resin Composite Restorations. In *Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry*; Asiri, A. M., Inamuddin, Mohammad, A., Eds.; Woodhead Publishing Series in Biomaterials; Woodhead Publishing, 2019; pp 319–336. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813742-0.00019-5>.
- (34) Jaeger, R.; Koplin, C. 11 - Measuring and Modelling Residual Stresses in Polymer-Based Dental Composites. In *Residual Stresses in Composite Materials*; Shokrieh, M. M., Ed.; Woodhead Publishing, 2014; pp 293–310. <https://doi.org/10.1533/9780857098597.2.293>.
- (35) Schricker, S. R. 9 - Composite Resin Polymerization and Relevant Parameters. In *Orthodontic Applications of Biomaterials*; Eliades, T., Brantley, W. A., Eds.; Woodhead Publishing, 2017; pp 153–170. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100383-1.00009-6>.
- (36) Konuray, O.; Fernández-Francos, X.; Ramis, X.; Serra, À. State of the Art in Dual-Curing Acrylate Systems. *Polymers* **2018**, *10* (2), 178. <https://doi.org/10.3390/polym10020178>.
- (37) Bonardi, A.-H.; Bonardi, F.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Noirbent, G.; Grant, T. M.; Fouassier, J.-P.; Dumur, F.; Lessard, B. H.; Gigmes, D.; Lalevée, J. Photoinduced Thermal Polymerization Reactions. *Macromolecules* **2018**, *51* (21), 8808–8820. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01741>.
- (38) Pojman, J. Frontal Polymerization. *Polym. Sci. Compr. Ref.* **2012**, *4*, 957–980. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00124-2>.
- (39) Retailleau, M.; Ibrahim, A.; Allonas, X. Dual-Cure Photochemical/Thermal Polymerization of Acrylates: A Photoassisted Process at Low Light Intensity. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (22), 6503–6509. <https://doi.org/10.1039/C4PY00548A>.

Chapitre II : L'impression 3D ou fabrication additive

Les procédés de fabrication ont toujours été importants pour l'être humain et son développement. Historiquement, cette fabrication passait par la suppression de matière à partir d'un bloc initial conséquent (bois, pierre...), générant une quantité importante de déchets. Contrairement à cette fabrication dite soustractive, l'impression 3D, développée depuis le début des années 1980, permet d'obtenir des objets par ajouts successifs de matière (polymères, métal, céramique...) selon un design prédéfini tout en générant peu ou pas de déchets^{1,2}.

1. Généralités

Des recherches sur l'impression 3D, aussi appelée prototypage rapide (RP) ou fabrication additive (AM), sont menées depuis les années 1960 au travers de la polymérisation d'une résine au croisement de deux faisceaux laser de longueurs d'onde différentes¹. Ce n'est cependant que vingt ans plus tard que le développement de ces technologies prend de l'ampleur avec les recherches de Hideo Kodama sur une technique de prototypage rapide *via* un faisceau laser (en 1980 – 1981 sans dépôt de brevet)¹ et les recherches de Jean-Claude André, Olivier de Witte et Alain le Méhauté sur la fabrication additive par stéréolithographie laser³. Malgré un brevet déposé par ces derniers en juillet 1984 auquel aucune suite industrielle immédiate ne sera donnée, la stéréolithographie (SLA) est aujourd'hui considérée comme l'invention de Charles Hull (dépôt du brevet en août 1984)^{4,5}. Ce dernier a ensuite fondé 3D Systems, première entreprise à commercialiser les appareils de SLA en 1988. Durant la même période, les brevets pour les technologies de Fused Deposition Modeling (FDM ou dépôt de fil fondu en français) et de Selective Laser Sintering (SLS ou frittage sélectif par laser en français) ont été déposés, respectivement par Scott Crump en 1989 (pour Stratasys)⁶ et par Carl Deckard en 1994⁷.

L'impression 3D, bien qu'étant une technologie relativement nouvelle, présente un grand potentiel de développement accentué par l'expiration des brevets et est envisagée comme « la troisième révolution industrielle » avec une part de marché qui pourrait atteindre 230 à 250 milliard de dollars en 2025^{2,8,9}. L'intérêt porté à l'impression 3D dans son ensemble est illustré par la Figure 1 qui représente le nombre d'articles publiés chaque année sur l'impression 3D et qui a été réalisée à partir des données de la plateforme Web of Science (qui regroupe six bases de données bibliographiques pour une vue d'ensemble de la littérature scientifique sur un sujet donné).

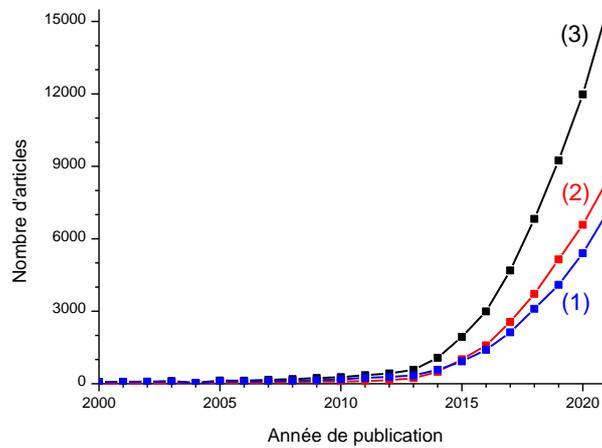


Figure 1: Évolution du nombre d'articles scientifiques publiés comportant les termes « impression 3D » (1), « fabrication additive » (2) et ces deux sujets (3) – données de la plateforme Web of Science

Divers procédés d'impression 3D existent, pouvant être catégorisés selon l'état (solide, liquide ou poudre) ou, plus rarement, selon la nature (polymères, métal,...) de la matière lors du processus². Parmi ces procédés, quelques-uns, considérés comme les principaux, seront présentés dans la suite de ce chapitre.

Que l'objet obtenu soit un premier prototype ou une pièce entièrement fonctionnelle prête à être commercialisée, son procédé d'obtention ne varie pas et se déroule en trois principales étapes, schématisées en Figure 2¹⁰ : (i) la production d'un modèle digital de l'objet, (ii) modèle qui sera ensuite converti en fichier standardisé (fichier « .STL ») et découpé en

tranches horizontales, *i.e.* slices, avant (iii) d'être transmis avec des instructions expérimentales à l'imprimante 3D^{10,11}.

La première étape est réalisée à l'aide de la conception assistée par ordinateur (CAD) qui permet la modélisation, la conception et/ou la modification du design de l'objet à partir d'un logiciel de modélisation 3D, du scan d'un objet existant... Le fichier .STL utilise quant à lui des triangles afin de décrire la surface de l'objet qui doit répondre à certaines exigences (*e.g.* taille, étanchéité). Dans certains cas, notamment pour des objets à géométrie complexe, des supports peuvent être ajoutés. L'objet est ensuite divisé en couches minces *via* un logiciel informatique également responsable de la conversion du fichier en langage informatique de contrôle numérique appelé G-code. Au travers de ce codage, les paramètres d'impression comme l'orientation de l'objet (axes X et/ou Y) ou l'épaisseur de l'objet/ de la couche (axe Z) peuvent être contrôlés.



Figure 2: Schéma général du processus d'impression 3D¹⁰

Afin de garantir l'obtention d'un objet fonctionnel, une étape de post-traitement est fréquemment réalisée et consiste majoritairement à (i) supprimer les supports avant une deuxième étape de polymérisation, (ii) appliquer un revêtement pour fonctionnaliser et/ou protéger la pièce, (iii) améliorer les propriétés de surface (*e.g.* rugosité de surface) et (iv) traiter

l'objet pour modifier ses propriétés et sa structure¹². Ces post-traitements sont souvent nécessaires à cause des difficultés des techniques d'AM à fournir directement un objet répondant au cahier des charges, que ce soit en termes de propriétés mécaniques, de surface ou de critères esthétiques.

Trois principaux critères vont déterminer l'utilisation des technologies 3D pour la mise au point d'un objet : le volume de production (et la résolution spatiale demandée), la taille et la complexité de l'objet ainsi que son coût. Dès son invention, l'AM a été utilisée pour la production de petits volumes, voire de pièces uniques, d'objets de petite taille et de grande complexité¹³. Ces dernières années, de nombreuses techniques d'impression 3D ont été mises au point et ont permis de répondre aux demandes toujours plus grandes de liberté de design et de complexité géométrique des pièces manufacturées¹¹ mais aussi d'augmenter les volumes de production (*i.e.* volumes intermédiaires entre le prototypage et la production de masse)^{13,14}. Ceci a permis d'adapter chaque pièce et processus à l'application visée, qui peut être dans des domaines aussi variés que l'art, l'aéronautique, l'électronique ou encore les applications de bureau¹²... Le domaine médical est certainement le plus ciblé par ces technologies adaptatives, avec les parts de marché des produits fabriqués *via* impression 3D qui pourraient s'élever à 26 milliards de dollars en 2022 et 1,3 milliards de dollars pour la bio-impression selon une estimation réalisée en 2019¹⁵. Pour exemple, le graphique donné en Figure 3 et tiré du rapport annuel de Wohlers de 2014 présente l'utilisation des technologies de RP selon le domaine d'application des pièces réalisées^{16,17}.

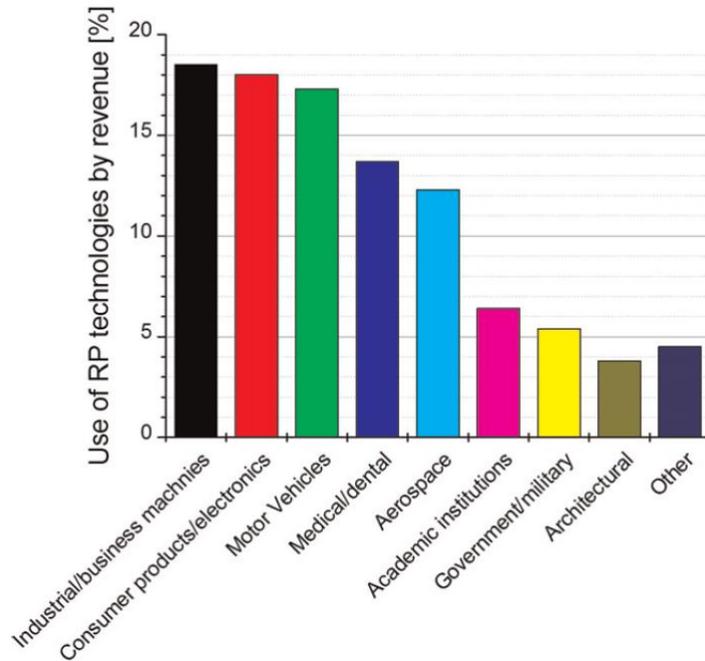


Figure 3: Graphique représentant l'utilisation du prototypage rapide (RP) selon le secteur d'application¹⁶

Bien que chaque technique présente ses propres avantages et inconvénients (décrits en même temps que les principales techniques d'AM), certains d'entre eux sont communs à la majorité de ces techniques, comme l'usage d'un outil unique lors de la fabrication (contrairement aux différents moules nécessaires en injection par exemple) ou la personnalisation des objets. *A contrario*, des problèmes de précision et/ou de résolution, une consommation d'énergie qui peut être non négligeable⁹, des problèmes de propriété intellectuelle (comme les designs réalisés en CAD sont facilement diffusés sur internet) sont à noter^{2,13}. De plus, contrairement aux processus plus conventionnels, les propriétés finales seront impactées par le matériau en lui-même mais également par les paramètres d'impression (*e.g.* l'épaisseur des couches imprimées), ce qui peut entraîner une anisotropie des propriétés¹⁸.

D'après la terminologie standard pour les technologies de fabrication additive de l'American Society for Testing and Materials (ASTM), les différentes techniques d'impression peuvent être classées en sept catégories¹⁹ : (1) l'extrusion de matière, (2) le jet de matière

(i.e. Material Jetting), (3) la fusion sur lit de poudre (i.e. Powder Bed Fusion), (4) la photopolymérisation (i.e. vat polymerisation), (5) le jet de liant (i.e. Binder Jetting), (6) le laminage de feuilles (i.e. sheet lamination) et (7) le dépôt sous énergie concentrée (i.e. directed energy deposition). Ces catégories regroupent la cinquantaine de techniques d'impression actuelles, selon l'état physique de la matière utilisée. Seules quelques techniques d'impression seront présentées dans ce chapitre, avec une attention particulière portée à celles souvent considérées comme les principales.

2. Fabrication additive par extrusion de matière

2.1 La Fused Deposition Modeling

Un des processus d'impression par extrusion, appelé Fused Layer Modeling (FLM), est basé sur l'utilisation d'un thermoplastique préfabriqué fondu dans des buses chauffantes et appliqué sous forme de filaments, comme représenté en Figure 4²⁰. De manière générale, cette technique, connue sous l'appellation Fused Deposition Modeling (FDM) (nom commercial protégé et enregistré par la compagnie Stratasys)¹⁸, est très appréciée du grand public de par sa facilité d'utilisation, sa rapidité, la variété et le faible coût des matériaux ainsi que la taille et le coût des machines.

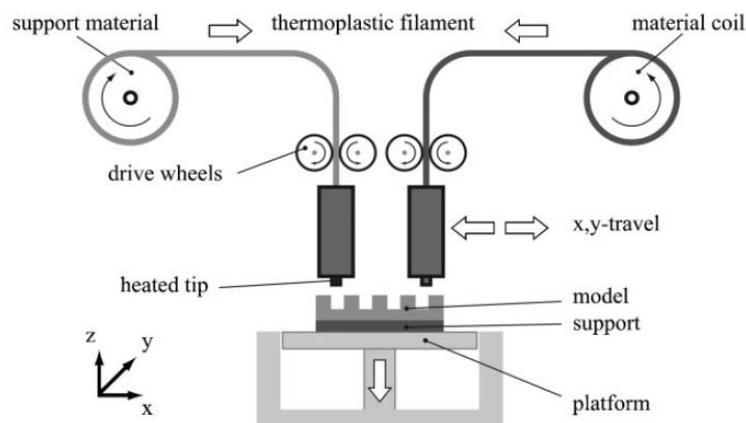


Figure 4: Principe de fonctionnement d'une imprimante de Fused Deposition Modeling (FDM)¹¹

Lors de l'impression, un filament de thermoplastique, dirigé à travers un bloc chauffant (à une température légèrement supérieure à la température de fusion du polymère) depuis une bobine utilisée comme réservoir, va être fondu et déposé par la buse d'extrusion sur une plateforme amovible (selon des axes X et Y)²¹. Le filament est rapidement solidifié par conduction thermique après dépôt et, une fois la couche réalisée, la plateforme est abaissée (mouvement en Z) pour permettre à la prochaine couche de thermoplastique d'être fondue et déposée. L'objet est ainsi créé par ajout successif de couches 2D^{11,20}. Plusieurs buses d'extrusion peuvent être utilisées, permettant l'utilisation de différents types de matière ou de matière de différentes couleurs. Pour des objets de géométrie complexe, il est nécessaire d'ajouter des supports, supprimés ultérieurement mécaniquement (*e.g.* cassage manuel, ponçage...) ou chimiquement (*i.e.* bain de dissolvant).

Une grande variété de thermoplastique est disponible commercialement pour cette technologie comme l'acide polylactique (PLA), l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), le polycarbonate (PC) (ainsi que le mélange de ces deux derniers), le polypropylène (PP), ou encore des polyamides aliphatiques (*e.g.* Nylon) ou le poly(téréphtalate d'éthylène) glycolisé (PETG)^{2,20}. Des additifs et des charges (*e.g.* fibres de carbone) peuvent être intégrés aux filaments pour moduler les propriétés finales du matériau obtenu¹⁷. Des recherches ont également été menées pour étendre la gamme de matériaux disponibles, incluant les composites (*e.g.* polymère/métal), les polymères fonctionnalisés, les polymères biocompatibles et bio-résorbables ou encore le bois, ce qui permettrait d'augmenter ou d'apporter de nouvelles propriétés thermiques, mécaniques, électriques et/ou magnétiques aux objets fabriqués^{2,11}.

Le diamètre des filaments de FDM est déterminé par le diamètre de la buse d'extrusion et est généralement compris entre 0,1 et 0,3 mm. L'épaisseur de la couche va également dépendre de la hauteur de déplacement de la plateforme entre le dépôt de chaque couche¹⁸. L'adhésion entre les différentes couches de filament est déterminée par l'inter-diffusion des

chaines de polymères aux interfaces et peut nécessiter le maintien de la plateforme à une température donnée². De nombreux autres paramètres doivent être pris en compte : les propriétés rhéologiques du thermoplastique, la température et la vitesse d'extrusion, l'angle et la vitesse de dépôt du filament^{17,21}. Au travers de ces paramètres, le temps d'impression, les propriétés mécaniques et la résolution de l'objet sont impactés. Effectivement, la FDM est considérée comme l'une des techniques d'AM présentant la plus faible précision et résolution dimensionnelle (pour des imprimantes « basiques »), ce qui est dû aux grands diamètres des fils extrudés (les couches de matière sont régulièrement visibles à l'œil nu avant post-traitement des objets obtenus). L'objet est également sujet aux déformations, survenant lors du rétrécissement du matériau pendant son refroidissement. De plus, une anisotropie est la plupart du temps observée, avec des propriétés en Z plus faibles qu'en X/Y.

2.2 Le Direct Ink Writing

Le Direct Ink Writing (DIW) est une deuxième technique basée sur l'extrusion et est connu sous différents noms comme « gel printing », « paste printing » ou encore la micro-extrusion. Tout comme pour la Fused Deposition Modeling, un filament continu est extrudé au travers d'une buse mais pour le DIW, le matériau étant viscoélastique (*i.e.* qui présente un comportement à la fois élastique au repos et visqueux sous cisaillement), aucune chauffe préalable n'est nécessaire. De plus, contrairement à la FDM, la plateforme d'une imprimante de DIW est fixe, le système de réservoir (*e.g.* une seringue) et de buse(s) se déplaçant dans les trois directions (X, Y, Z) lors de l'impression, comme montré en Figure 5. Pour dépasser la contrainte de cisaillement seuil des matériaux (et donc entraîner leurs écoulements et leurs dépôts), une pression est appliquée sur la seringue, induite par un piston à contrôle de pression ou de déplacement.

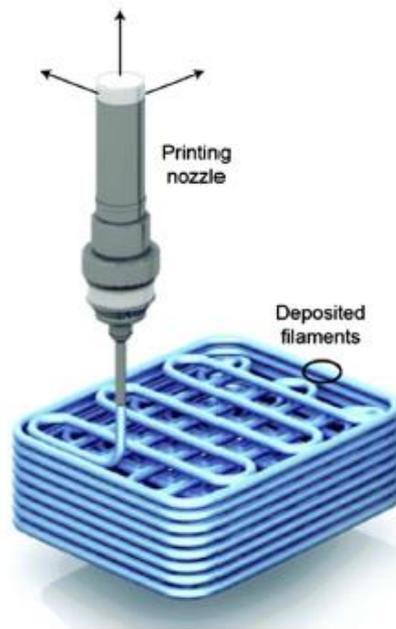


Figure 5: Principe de fonctionnement d'une imprimante de Direct Ink Writing (DIW)¹⁰

Comme pour la FDM, la résolution en DIW est une combinaison des effets de dépôt (*e.g.* la vitesse de dépôt) et du diamètre de la buse d'extrusion. De même, des impressions multi-matériaux peuvent être réalisées à l'aide d'une ou de plusieurs têtes d'extrusion. Des matériaux biocompatibles, contenant des cellules vivantes, des systèmes microvasculaires synthétiques mais également des batteries et des supercondensateurs ont pu être imprimés *via* cette technique. Le choix des matériaux et les applications vont impacter les paramètres d'impression, *e.g.* des matériaux contenant des cellules biologiques peuvent nécessiter une vitesse de dépôt plus faible pour éviter de les endommager mécaniquement. Le post-traitement est réduit en Direct Ink Writing, comme la structure des matériaux viscoélastiques risquerait d'être déformée sous les forces mécaniques^{2,10,22}.

3. Fabrication additive par jet de matière

Une autre technique qui utilise des buses d'extrusion est l'InkJet Printing, aussi appelée Material Jetting (MJ). Contrairement à la Fused Deposition Modeling et au Direct Ink Writing,

le matériau est déposé de manière contrôlée sous la forme de gouttelettes (de volume prédéterminé) sur le substrat. Pour fixer et solidifier l'encre, différentes voies existent, dépendantes de la nature du matériau : par évaporation de solvants, par refroidissement dans le cas de polymères de faible masse molaire ou par polymérisation, thermique ou sous irradiation lumineuse²³. Le Material Jetting, sans contact, permet l'utilisation d'une grande variété de surfaces (en terme de matière, flexibilité et géométrie) comme substrat^{23,24}. Deux approches d'impression, différenciées selon la méthode de génération des gouttelettes et présentées en Figure 6, sont principalement employées : le Continuous Inkjet (CIJ) et la Drop on Demand Inkjet (DOD)^{24,25}. Le CIJ utilise l'instabilité de Rayleigh pour générer une colonne continue de gouttelettes qui seront déposées sur le substrat ou recueillies dans un réservoir pour être potentiellement recyclées. L'orientation des gouttelettes sur le substrat ou dans le réservoir est réalisée par l'application d'un haut voltage entre la buse d'extrusion et le substrat. La DOD génère quant à elle les gouttelettes par impulsion de pression dans la tête d'impression (*i.e.* réservoir d'encre avant la buse) quand celle-ci est placée au-dessus de la localisation ciblée. Sans cette pression, qui peut être générée de différentes façons (*e.g.* déformation suite à la création d'une tension par un élément piézoélectrique), l'encre liquide est maintenue dans la tête d'impression grâce à ses forces de tension de surface²⁵. La viscosité de l'encre et la vitesse de jet requise sont deux facteurs pouvant influencer sur le choix de la méthode d'impression : le CIJ sera plus approprié pour les encres à faibles viscosités et à grande vitesse de chute tandis que la DOD est plus adaptée pour des encres hautement visqueuses et pour des applications dans la microfabrication².

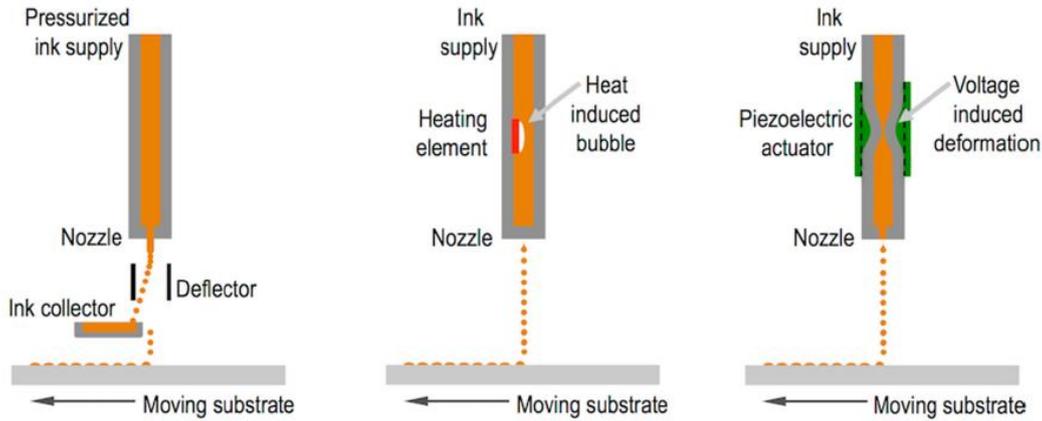


Figure 6: Principe de génération et de dépôt de gouttelettes en Continuous Inkjet (CIJ) (gauche), par pression thermiquement induite (milieu) et par pression piézoélectriquement induite (droite) en Drop On Demand (DOD)²⁵

Les propriétés physiques de l'encre, *e.g.* sa viscosité et sa tension de surface, ont un impact majeur sur la taille et la vitesse des gouttes, leurs structures lors de l'impact (*e.g.* angle de contact obtenu) avec le substrat et la morphologie du film résultant. De plus, pour une impression qualitative et une encre stable, d'autres facteurs doivent être pris en compte : la distribution en taille des particules, la vitesse d'extrusion, la taille de la buse et la vitesse de dépôt, le type de résine (structure, masse moléculaire et concentration en polymère...).

Les résines utilisées, et plus spécialement les solvants utilisés, en MJ doivent répondre à certains critères rhéologiques, avoir un point d'ébullition bas et une pression de vapeur élevée pour faciliter l'évaporation du solvant (si présent) tout en permettant une bonne impression^{23,26}. De plus, les résines doivent être choisies en fonction des propriétés finales désirées mais également en fonction de leurs compatibilités avec le matériau de construction de l'imprimante et du substrat. Malgré cela, différents types d'encres peuvent être obtenus, dépendant du solvant utilisé : des encres aqueuses ou huileuses, basées sur l'utilisation d'un autre solvant ou encore des encres photopolymérisables^{8,23,25}. Des matériaux auto-assemblant (*e.g.* encres colloïdales contenant des microsphères mono-dispersées ou des cristaux liquides), des céramiques ou des polymères peuvent être utilisés. Deux principaux types d'encres céramiques existent : les encres à base de cire, qui sont fondues et déposées sur un substrat présentant une faible température et

sur lequel elles vont se solidifier, et les suspensions liquides, qui se solidifient par évaporation du liquide de suspension (solvant). En ce qui concerne les polymères, au-delà de leurs utilisations pour des films minces présentant une résistance chimique et/ou aux rayures, ils peuvent également remplir le rôle de liant entre l'encre et le substrat, notamment pour des copolymères chlorure de vinyle/ acétate de vinyle, des résines acryliques ou des polycétones.

Le Material Jetting est une méthode de plus en plus considérée comme une solution rentable, durable et flexible pour la fabrication d'objets à l'échelle nano- et microscopique dans différents domaines de la microfluidique et de l'électronique (*e.g.* identification radio RFID, bio-puces, diodes électroluminescentes organiques OLEDs...), de l'optique (*e.g.* microlentilles), du médical (*e.g.* réalisation de structure support dans l'ingénierie tissulaire) ou encore du modèle graphique à différentes échelles^{8,23,24}. En effet, seule la quantité de matière nécessaire est déposée sur le substrat, de manière très contrôlée ; les étapes de post-traitement sont grandement réduites voire éliminées ; le procédé est évolutif grâce à la possibilité d'ajouter des têtes d'impression avec plusieurs buses d'extrusion pour la fabrication de plusieurs objets...

Cependant, elle souffre encore d'inconvénients majeurs : l'engorgement des buses extrudeuses dû à une agglomération et/ou une précipitation de particules insolubles présentes dans l'encre (généralement, le diamètre minimum des gouttelettes est de 10 μm), une complexité de séchage pour l'obtention d'un film uniforme, en particulier sur des substrats non modifiés. À ceci peuvent s'ajouter d'autres limitations selon la matière utilisée comme une maintenance difficile, une résolution grossière et un manque d'adhésion entre les couches (particulièrement pour les céramiques)^{8,23}. Enfin, les objets de grandes tailles ne sont pas accessibles *via* cette technologie.

4. Fabrication additive par fusion de matière

Le terme de Powder Bed Fusion (PBF) regroupe généralement les différentes techniques d'impression par frittage/fusion parmi lesquelles la Selective Laser Sintering (SLS), le Selective Laser Melting (SLM), l'Electron Beam Melting (EBM), la Direct Metal Laser Sintering (DMLS), la Selective Heat Sintering (SHS)... Le PBF est basé sur l'assemblage d'un matériau poudreux *via* sa fusion partielle ou totale sous l'énergie d'un laser, d'un chauffage ou encore d'un faisceau d'électrons². En tant que technique de fabrication additive, le PBF présente les avantages inhérents à ce type de technologie, comme une faible perte de matière et une personnalisation facilitée. Un avantage significatif supplémentaire en PBF est l'absence de support lors de l'impression car la structure est autosupportée par la poudre qui n'a pas réagi entourant l'objet. Cette absence de supports entraîne un gain de matière mais également un possible gain de temps de production car les objets peuvent être « empilés ». Cet avantage est cependant contrebalancé par des limitations de design *e.g.* les pores totalement fermés (dans les structures poreuses) sont à éviter pour pouvoir éliminer le matériau qui n'a pas réagi²⁷.

La Selective Laser Sintering, dont le principe de fonctionnement est schématisé en Figure 7, est certainement la plus connue des techniques de PBF et est donc détaillée en exemple.

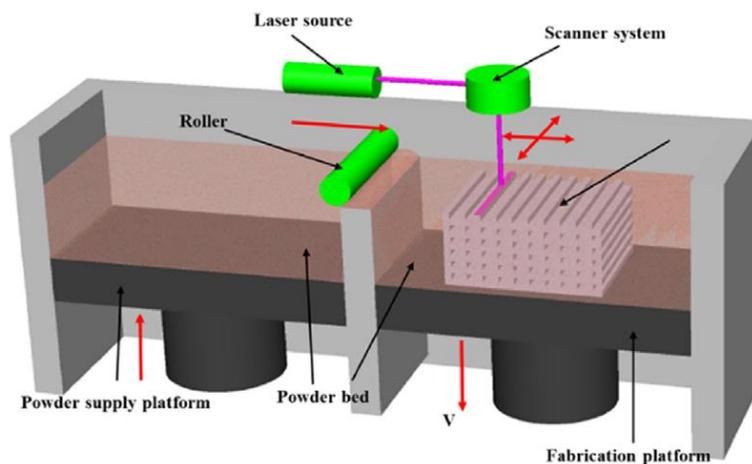


Figure 7: Principe de fonctionnement d'une imprimante de Selective Laser Sintering (SLS)⁵

Un minimum de deux bacs distincts est nécessaire en SLS : un premier (à gauche sur la Figure 7) est utilisé comme réservoir et est rempli de poudre tandis que le second (à droite sur la Figure 7) contient la plateforme sur laquelle l'objet est imprimé. Un deuxième réservoir de matériaux peut également être ajouté à droite du bac de fabrication. Ces bacs sont, dans la plupart des cas, chauffés avant et pendant l'impression pour maintenir un équilibre de températures et faciliter le frittage *via* la diminution de l'énergie de laser requise, la réduction de l'expansion thermique lors du passage du laser^{18,21,28}... Lors de l'impression, une faible quantité de matière est transférée du réservoir vers la plateforme de fabrication pour former, après lissage par un rouleau ou un autre outil, une fine couche homogène d'épaisseur typiquement comprise entre 100 et 150 μm ²⁷. Un laser est ensuite utilisé *via* des miroirs directionnels pour chauffer (à une température inférieure à la température de fusion des matériaux car aucun changement de phase n'est produit en SLS) et souder, par refroidissement, les particules. Ces dernières sont généralement sphériques et présentent des diamètres, limités par des considérations de mise en œuvre et de sécurité, compris entre 20 et 80 μm ^{17,29}. Entre la solidification des différentes couches, la plateforme-réservoir remonte tandis que la plateforme de fabrication s'abaisse. De nombreux paramètres interviennent donc dans la fabrication d'un objet fonctionnel : des paramètres « techniques » comme les températures des deux différents bacs, le diamètre et la puissance du laser ainsi que son trajet (*i.e.* sa vitesse et l'espacement entre les lignes tracées), l'épaisseur de la couche imprimée, la température ambiante (et ses fluctuations) mais aussi des paramètres « matériels » comme la nature et la taille des particules (granulométrie), leurs températures de fusion et leurs conductivités thermiques, leurs distributions, le changement de densité engendré par leurs fusions^{11,28,30,31}...

La SLS peut s'adapter à des géométries complexes à partir, en théorie, d'une grande variété de matériaux (polymères, composites, métaux ou alliages) présentant des densités et des

propriétés mécaniques importantes, contrairement à d'autres méthodes comme le Selective Laser Melting (SLM) qui est limité à certains matériaux comme l'acier ou l'aluminium^{8,10,17,30}. Les principaux matériaux utilisés en SLS sont le polyamide (PA12), le polystyrène (PS) et le polycarbonate (PC) pour les polymères¹¹, l'acier inoxydable, le titane, le nickel et le bronze pour les métaux. Les poudres céramiques pour un frittage direct incluent quant à elles l'alumine, la mullite (un silicate d'aluminium), la zircone (un oxyde de zirconium) et le carbure de silicium^{17,29}. De plus, par cette méthode, de nombreux solvants et additifs peuvent être supprimés (dans le cas de l'utilisation d'une colle liquide, la méthode est appelée 3D Printing – 3DP)^{8,28}. Le volume de fabrication pour une imprimante SLS est compris entre $200 \times 250 \times 300 \text{ mm}^3$ et $700 \times 400 \times 600 \text{ mm}^3$ selon la taille des bacs de poudre. Le choix de la taille de ces derniers doit être réfléchi et correspondre aux dimensions des objets qui seront imprimés car plus les bacs seront grands, plus la quantité de matière nécessaire pour les remplir sera importante et le coût d'impression élevé. Des recherches ont été et sont par ailleurs encore menées pour recycler les matériaux non utilisés lors de l'impression (*i.e.* seules quelques applications spécifiques requièrent de la poudre « fraîche »)³².

La Selective Laser Sintering présente cependant des désavantages, comme une faible résolution et une rugosité de surface importante comparées à d'autres techniques d'impression 3D comme la stéréolithographie (SLA). La résolution standard observée en SLS est de 50 à 100 microns, et est gouvernée en X/Y par les caractéristiques optiques du laser et par la conductivité thermique du matériau tandis qu'elle est gouvernée en Z par l'épaisseur des couches¹⁰. Des étapes de post-traitement (*e.g.* sablage, polissage...) sont nécessaires pour, en plus d'enlever les particules faiblement reliées à la surface, obtenir la rugosité de surface demandée mais également pour améliorer et/ou renforcer les propriétés mécaniques. Un autre post-traitement possible est le vernissage de l'objet par un film de polymère afin de garantir la non-porosité de l'objet. Lors du processus, la compatibilité laser-matière doit être prise en

compte pour que l'énergie apportée par le laser soit (i) bien absorbée par la matière et (ii) suffisante pour que cette dernière puisse être compactée et former un objet solide²⁹. Un autre désavantage est le retrait engendré par l'assemblage des poudres fondues et par les gradients thermiques, créant des tensions internes dans le matériau et pouvant entraîner des ruptures et/ou des déformations¹⁷. Contrairement aux machines de FDM ou de SLA, celles de SLS sont assez grandes et imposantes (dimensions qui peuvent être encore agrandies par la nécessité de créer une atmosphère inerte), limitant leurs emplois dans un environnement de bureau¹⁷. Pour finir, la SLS est un processus lent et coûteux, que ce soit en terme de coût des matériaux ou de coût d'utilisation/d'entretien (*e.g.* chauffage des bacs, coût énergétique des lasers...)⁸.

Différentes imprimantes pour SLS existent, avec des différences notables en terme de type de source laser dont elles sont équipées²⁸, donnant accès à un panel d'application très varié : dans le domaine médical (*e.g.* dispositifs de soutien métalliques, remplacement osseux...), dans le domaine aérospatial (*e.g.* réduction du poids des pièces manufacturées, fabrication et/ou consolidation de pièces complexes...), dans la conception de moules pour le moulage par injection, dans les domaines de l'électricité et de l'électronique^{18,29,33}.

5. Fabrication additive par « vat polymerisation »

La stéréolithographie (SLA) a été la première technique d'impression 3D brevetée et commercialisée. Elle est aujourd'hui catégorisée comme technique de « vat polymerisation » avec la Continuous Liquid Interface Production (CLIP), l'impression par Digital Light Processing (DLP) et l'impression par Liquid Crystal Display (LCD). Ces procédés sont principalement différenciés par la source lumineuse et le système d'imagerie³⁴. Ils peuvent également être catégorisés selon leur approche lors de l'impression : une approche ascendante

aussi appelée bottom-up, *i.e.* la source lumineuse est placée en-dessous du bain de résine, ou une approche descendante ou top-down, *i.e.* la source est placée au-dessus du bain de résine³⁵.

Que ce soit en SLA, CLIP, DLP ou LCD, de nombreuses résines photopolymérisables présentant des propriétés diverses peuvent être formulées, incluant des biopolymères naturels ou synthétiques et des composites polymères-céramiques³⁶. L'adaptation des propriétés des résines passe par le choix du/des monomère(s)/oligomère(s), du photoamorceur, des diluants et/ou des additifs. Les diluants réactifs sont des molécules de faible masse molaire et de faible viscosité utilisées pour adapter la viscosité de la résine dans son ensemble, paramètre rhéologique clé (avec la tension de surface) pour ces techniques. Des additifs comme des charges (ou plus rarement des pigments) seront ajoutés dans le but de modifier les propriétés esthétiques et/ou mécaniques de l'objet imprimé. Les propriétés chimiques (*e.g.* la stabilité du centre actif, le groupe réactionnel, le degré de fonctionnalité...) et optiques (*e.g.* transmission, absorption, réflexion de la lumière...) de la résine sont donc primordiales et jouent un rôle majeur dans ces processus d'impression²¹.

Les post-traitements, nécessaires en vat photopolymérisation, se font généralement en deux étapes³⁵ :

- Une étape de lavage et de retrait des supports d'impression. Le lavage de la pièce imprimée a pour but d'enlever le maximum de résine non polymérisée et se fait généralement à l'aide d'isopropanol (IPA) bien que d'autres solvants comme l'eau puissent être utilisés. Les supports d'impression, généralement de forme conique, limitent les options d'orientation de l'objet sur la plateforme de fabrication mais également le nombre d'objets imprimables en une fois sur la plateforme (comme ces derniers ne peuvent pas être assemblés).
- Une étape de post-polymérisation, appelée post-curing. Celle-ci a pour but de compléter la réaction de tous les monomères/oligomères, d'améliorer les propriétés

mécaniques et la durabilité de l'objet et se fait par l'irradiation UV et/ou le chauffage de ce dernier.

Malgré tout, l'impression 3D par photopolymérisation représente une part assez faible du marché actuel à cause des freins techniques et mécaniques toujours existants : les résines doivent par exemple posséder une faible voire très faible viscosité, rendant difficile l'intégration de charges qui pourraient par ailleurs améliorer leurs propriétés thermomécaniques (jugées insuffisantes dans la majorité des cas). De plus, les vitesses de polymérisation restent faibles, ce qui limite l'accès aux grandes pièces. En outre, la nécessité de supports d'impression et d'étapes de post-traitement empêche l'automatisation des impressions³⁷.

Ces techniques de fabrication additive sont caractérisées, en comparaison avec les techniques d'AM précédemment citées, par une faible hauteur de couches imprimées et une grande résolution en X/Y. Elles sont donc particulièrement adaptées aux applications (modélisation et/ou prototypage) demandant une précision et/ou des propriétés de surface conséquentes comme dans le domaine médical (dentisterie, optique, ingénierie tissulaire, système de libération contrôlée de médicaments...), le domaine automobile, en bijouterie, en architecture, en robotique...^{10,36,38-40}

5.1 La stéréolithographie (SLA)

La stéréolithographie par laser, connue comme stéréolithographie (SLA), est basée sur l'utilisation d'un faisceau laser UV (ou autre longueur d'onde de haute énergie) pour polymériser une résine photosensible placée dans un réservoir. Comme illustré en Figure 8, la source lumineuse est dirigée *via* des lentilles et des miroirs pour balayer la surface de la résine selon le schéma déterminé en CAD, permettant la photopolymérisation de manière locale et contrôlée de la résine sur la plateforme de fabrication. Cette dernière est ensuite abaissée, permettant la création successive des différentes couches formant l'objet après raclage de la surface pour lisser celle-ci. L'épaisseur de la couche polymérisée est expérimentalement

déterminée par le placement de la plateforme (plus ou moins haute par rapport à la surface de la résine) mais aussi par la puissance du laser et par le temps d'irradiation. Au fur et à mesure de l'impression, l'objet sera donc immergé dans le bain de résine qui doit par conséquent présenter des dimensions considérables^{10,18,21}.

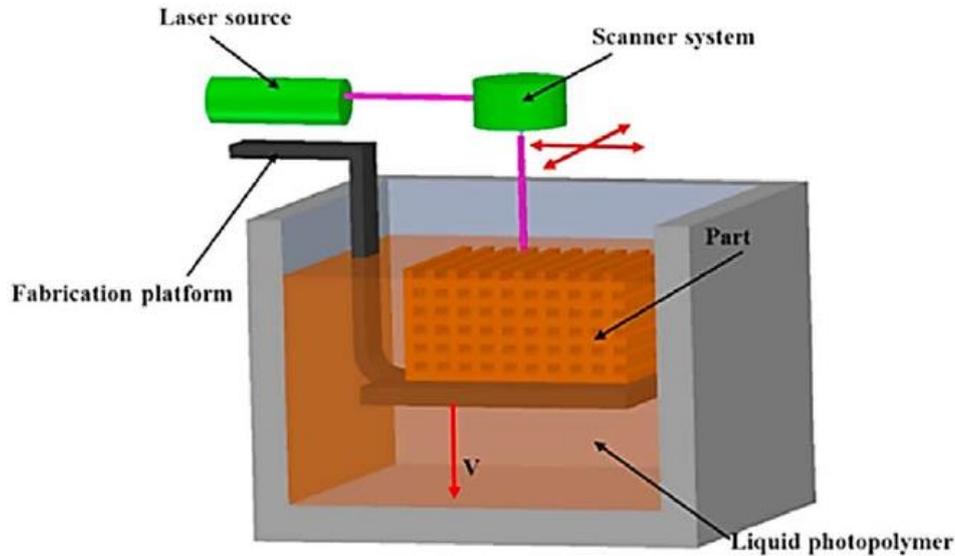


Figure 8: Principe de fonctionnement d'une imprimante de Stéréolithographie (SLA)⁸

Trois principaux facteurs vont impacter la résolution en SLA : la précision des miroirs directionnels, les caractéristiques optiques de la source d'irradiation (*e.g.* puissance du laser, largeur du spot...), la réactivité de la résine et les propriétés du polymère, ce qui incluent la profondeur de polymérisation, l'épaisseur de la couche polymérisée et les étapes de post-traitement. Due à l'inhibition de la photopolymérisation par l'oxygène à l'interface résine/air, l'épaisseur des couches ne peut présenter des dimensions trop faibles. Cependant, des précisions de $75\ \mu\text{m}$ en X/Y et de $25\ \mu\text{m}$ en Z sont couramment obtenues en SLA^{5,10,21}. Les temps d'impression dépendent quant à eux des caractéristiques de l'objet, plus particulièrement de sa complexité et de la résolution souhaitée, ainsi que des propriétés de la résine (*e.g.* sa réactivité, sa transparence/couleur). Si une résolution plus faible est tolérée, la largeur du faisceau laser peut être augmentée, réduisant le temps d'impression.

Les avantages de la SLA comprennent une résolution importante, un accès à des réalisations complexes à l'échelle du millimètre et l'obtention d'une surface lisse^{5,10}. Cette technique ne permet cependant pas de fabrication en série en terme de propriétés mécaniques et surtout thermiques, tout comme elle ne permet pas une totale adaptation de la couleur de l'objet final¹⁸. Les imprimantes SLA, comparées à celles de FDM, constituent un plus gros investissement en termes de coûts et de considérations pratiques. De plus, les résines photopolymérisables peuvent être assez chères et présenter des durées de vie limitées¹⁰.

5.2 La Digital Light Processing (DLP)

L'impression 3D par Digital Light Processing (DLP), développée dans les années 1980 par Texas Instruments¹⁵, nécessite également un bain de résine photopolymérisable mais utilise, quant à elle, un dispositif numérique à micro-miroirs (DMD) (fréquemment employé dans les systèmes de projection optique) pour exposer l'ensemble de la résine au schéma lumineux. Le DMD est une matrice de nombreux miroirs microscopiques (jusqu'à plus de deux millions) espacés entre eux de quelques microns. Le système projecteur, qui regroupe le DMD, le signal de l'image, la source lumineuse et les lentilles de projection, est placé dans la partie basse de l'imprimante, en-dessous d'une plaque de verre et du réservoir de résine qui présente un fond transparent (généralement en éthylène-propylène ou en poly(tétrafluororéthylène)⁴¹). Au départ, la plateforme de fabrication est placée dans le bain de résine, à une distance du fond de celui-ci correspondant à l'épaisseur d'une couche de l'objet. Après irradiation et photopolymérisation de cette couche, la plateforme est incrémentée d'une épaisseur de couche à polymériser, laissant un espace vide qui sera rempli par la résine entraînée par le changement de pression. Le principe de fonctionnement est illustré, pour plus de compréhension, en Figure 9³⁷.

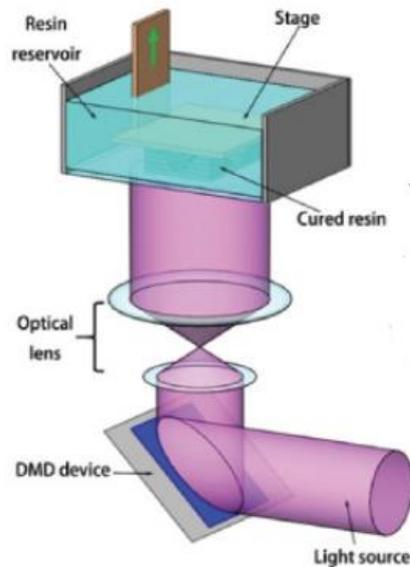


Figure 9: Principe de fonctionnement d'une imprimante de Digital Light Processing (DLP)¹⁵

L'avantage régulièrement cité lors de la comparaison entre la stéréolithographie et la Digital Light Processing est la diminution du temps d'impression de cette dernière. Sans ajustement des paramètres d'impression, cet avantage peut malheureusement être contrebalancé par une légère perte de résolution (mesurée en voxel *i.e.* unité correspondant à un pixel volumétrique), plus particulièrement pour les objets de petite taille^{10,18}. Pour la fabrication d'une structure très résolue, les paramètres expérimentaux comme le temps d'irradiation de chaque couche, l'épaisseur de ces dernières et l'intensité de la source lumineuse revêtent une importance capitale. Ces paramètres sont par ailleurs fortement dépendants du type et de la concentration en monomères/oligomères et photoamorceur dans la résine⁴². À travers l'ajustement de ces paramètres, des résolutions allant de 0,6 à 90 μm avec une surface d'impression allant de $2 \times 1 \text{ mm}^2$ à $230 \times 143,75 \text{ mm}^2$ (démontrant la flexibilité de cette technologie) peuvent être obtenues.

Un autre avantage de cette technologie est la variété des sources lumineuses, et plus particulièrement de leurs longueurs d'onde, pouvant être utilisées pour l'impression : à l'origine, la majorité des imprimantes utilisait un système irradiant dans le domaine de l'UV /Visible (généralement $\lambda = 385 \text{ nm}$ ou $\lambda = 405 \text{ nm}$) mais un décalage vers des longueurs plus

grandes (jusqu'à 500 – 600 nm) est de plus en plus courant (e.g. impression d'un appareil médical à 465 nm⁴³). Ce décalage vers des longueurs d'onde élevées (i.e. moins énergétiques) entraîne la nécessité d'adapter les résines mais positionne également la DLP comme une technique de choix pour l'impression dans le domaine médical (e.g. structures favorisant la régénération tissulaire, comportant des cellules vivantes ou encore structures pour le relargage contrôlé de médicaments)^{15,36,44}. De plus, l'irradiation étant réalisée par couche, la légère déviation inhérente à l'utilisation du laser est supprimée. D'autre part, les nombreuses recherches menées sur l'impression par DLP ont permis la mise au point d'une grande diversité de résines (e.g. polymères, céramiques, hydrogels...)^{15,40,45} mais aussi le développement d'imprimantes multi-matériaux⁴⁶. Enfin, d'autres avantages comme des conditions de travail douces (pas d'éléments chauffants), des temps de préparation d'impression restreints et un coût plus faible (les imprimantes DLP sont en général moins chères que celles de SLA) peuvent être mentionnés^{15,39}. Les désavantages/limitations mentionné(e)s précédemment pour la SLA sont également valables pour la DLP : les résines présentent des durées de vie limitées, des impacts environnementaux non négligeables et doivent être stockées dans des conditions appropriées pour éviter leur dégradation (e.g. dans des endroits secs, à l'abri de la lumière et à des températures faibles/moyennes).

5.3 La Continuous Liquid Interface Production (CLIP)

Une technique dérivée de la DLP et dévoilée en 2015 par l'entreprise Carbon 3D Corp. est l'impression par Continuous Liquid Interface Production (CLIP). Cette dernière, parfois appelée stéréolithographie par projection vidéo et présentée en Figure 10, utilise le même processus d'impression que la DLP (la source lumineuse et le système de projection d'images restent inchangés) mais se base sur l'utilisation d'une membrane perméable à l'oxygène pour inhiber la photopolymérisation radicalaire sur 20 à 30 microns et imprimer une pièce en continue⁴⁷.

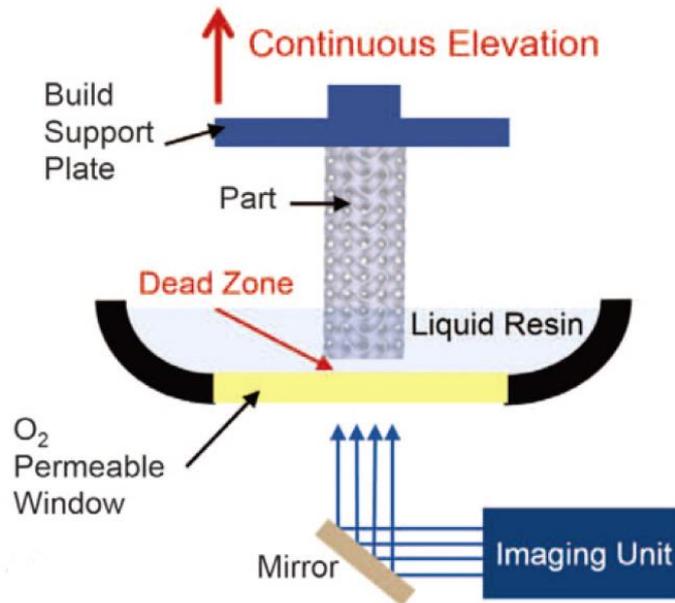


Figure 10: Principe de fonctionnement d'une imprimante de Continuous Liquid Interface Production (CLIP)⁴⁸

En théorie, l'ensemble des résines utilisées en DLP peut être utilisé en CLIP mais pour cette dernière, des propriétés rhéologiques plus spécifiques, nécessaires pour permettre un recouvrement rapide de la zone irradiée et conserver la rapidité d'impression, limite grandement le nombre de résines adaptées. Les problèmes d'adhésion entre la fenêtre optique (à travers laquelle l'irradiation est réalisée) et la couche polymérisée sont évités grâce à la couche d'inhibition, appelée « dead zone », présente entre ces deux éléments. Cette couche d'inhibition est donc primordiale et repose sur la membrane perméable à l'oxygène, généralement fabriquée à partir de fluoropolymère amorphe, mais également sur l'approvisionnement en oxygène. Elle doit également présenter une transparence vis-à-vis des longueurs d'onde de la source d'irradiation et être chimiquement inerte⁴⁹. Quant à l'épaisseur de cette zone, différents paramètres rentrent en jeu, dont le flux de photons incident ϕ_0 , le coefficient d'absorption du photoamorceur α_{PI} et la force de polymérisation de la résine D_{c0} (*i.e.* quantification de la réactivité du mélange photoamorceur-monomère), pouvant être reliés entre eux par l'équation suivante :

$$\text{Épaisseur}_{\text{zone d'inhibition}} = C \left(\frac{\phi_0 \alpha_{PI}}{D_{c0}} \right)^{-0.5} \text{ avec } C \text{ une constante de proportionnalité.}$$

La pureté de l'oxygène ainsi que la constance de son approvisionnement sont également décisives pour l'épaisseur de la zone d'inhibition : une épaisseur deux fois plus faible a été relevée lors de l'utilisation d'air comparativement à l'utilisation de dioxygène⁴⁹. Au-delà de cette zone, l'inhibition engendrée par l'oxygène diffusé à travers la résine sera réduite et compensée par les radicaux formés lors de la réaction de photopolymérisation.

Les avantages de cette technique sont multiples : une impression plus rapide (jusqu'à 500 mm/h en Z) donc plus rentable, une quantité de résine nécessaire plus faible qu'en stéréolithographie (seule une fine couche de résine recouvrant la fenêtre optique est requise), une finesse de surfaces imprimées (grâce à une impression continue, sans distinction entre les couches)^{10,37}.

Néanmoins, des avancées restent à faire pour compenser les limitations intrinsèques à cette technologie : d'une part, pour l'utilisation de résines de plus haute viscosité et d'autre part, pour simplifier et réduire le prix de l'imprimante en elle-même (assemblage des composants techniques, équipement auxiliaire d'approvisionnement en oxygène...)⁵⁰. Le volume d'impression en CLIP, commercialement déterminé à $190 \times 120 \times 325 \text{ mm}^3$, n'est à ce jour pas physiquement restreint et des volumes d'impression plus larges, correspondant à ceux de SLA ou au-delà de ceux-ci, sont envisageables pour les futures générations d'imprimante¹⁰.

5.4 La Liquid Crystal Display (LCD)

La dernière technique de vat polymérisation, actuellement moins répandue que la SLA et la DLP mais en fort développement, est l'impression par Liquid Crystal Display (LCD). La différence majeure entre la DLP et la LCD, toutes deux présentant une approche bottom-up, réside dans le système de création du schéma lumineux projeté: la LCD, dont le principe est schématisé en Figure 11, est une technique basée sur la projection de lumière à travers un masque créé par un écran à cristaux liquides (LC)^{34,41}. À la fin de la polymérisation de chaque couche, la plateforme est élevée afin que la résine, tout comme en DLP, puisse se replacer au

fond du bac avant que la plateforme soit de nouveau abaissée à la hauteur requise. Chaque couche sera ainsi irradiée selon le schéma défini pour former, à la fin, l'objet déterminé par CAD³⁹. Les imprimantes LCD peuvent être divisées en deux catégories, l'une pour les sources lumineuses à 405 nm (majoritairement des diodes électroluminescentes mais également différentes lampes fluorescentes⁵¹), et l'autre pour les sources lumineuses irradiant dans le domaine visible (entre 400 et 600 nm)³⁹. Effectivement, la plupart des composants des écrans à cristaux liquides présentent une forte absorption dans l'UV (rendant impossible l'utilisation de ces longueurs d'onde pour l'irradiation), absorption qui décroît rapidement (et peut être négligée) dans le domaine du visible⁵².

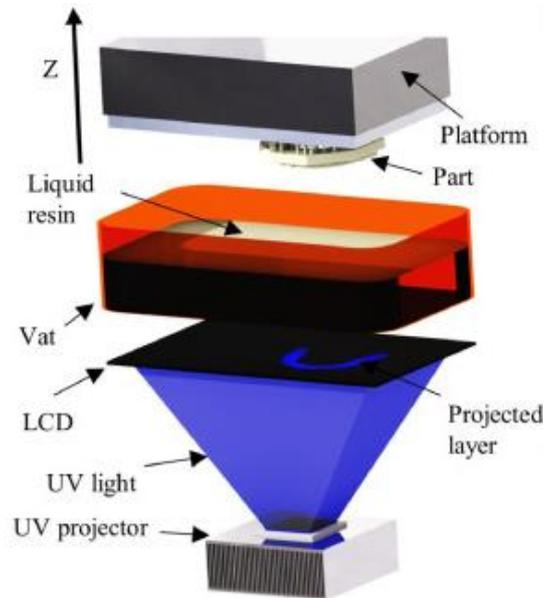


Figure 11: Principe de fonctionnement d'une imprimante à Liquid Crystal Display (LCD)⁴¹

Au cours des dernières années, trois types d'écran à cristaux liquides ont été développés : les écrans transmissifs, les écrans réfléchissants et les écrans transflectifs, combinaison des deux premières technologies⁵². Bien que présentant des différences dans le mode de fonctionnement et dans les applications visées, le principe au centre de leurs fonctionnements ainsi que les éléments constituant l'écran restent majoritairement constants : les cristaux liquides, composés organiques, vont répondre à l'application d'un champ électrique

par la modification de leurs configurations moléculaires, modifiant en conséquence la polarisation de la lumière qui les traverse. Un écran LCD, schématisé en Figure 12, contient une faible quantité de ces cristaux (couche de 5 à 10 μm) maintenue entre deux plaques de verre parallèles sur lesquelles sont placées des électrodes transparentes. Deux polarisateurs, placés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre, sont également présents à l'extérieur de chaque plaque de verre et ont pour but de bloquer ou de transmettre la lumière incidente⁵³.

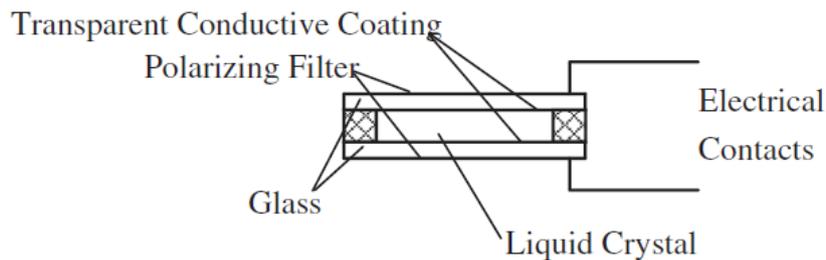


Figure 12: Schéma général d'un écran à cristaux liquides⁵⁴

Ainsi, sans application d'un courant électrique *i.e.* état « off », les premiers cristaux liquides sont parallèles à l'axe optique au niveau du premier polarisateur mais sont progressivement pivotés de 90° pour être placés perpendiculairement à l'axe optique une fois le deuxième polarisateur atteint. La lumière polarisée suit cette structure dite twistée, arrive au polarisateur de même configuration et est transmise par l'écran. Au contraire, lors de l'application d'un courant *i.e.* état « on », les LC « internes » sont tous orientés perpendiculairement aux plaques de verre, rendant impossible le passage de la lumière⁵². Ces deux cas de figure décrivent le principe de fonctionnement des cristaux liquides nématiques (Twisted Nematic (TN) Liquid Crystals en anglais) et sont schématisés en Figure 13.

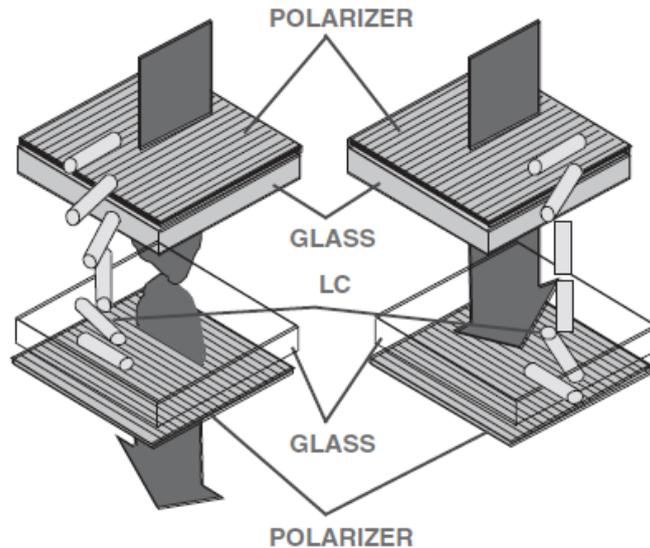


Figure 13: État off (à gauche) et état on (à droite) de TNLC⁵²

Les cristaux liquides, bien que représentant une petite partie du dispositif, jouent un rôle décisif sur les performances de ce dernier : la nature des LC et/ou leur arrangement va par exemple impacter le contraste, le temps de réponse, l'angle de vue et le minimum de courant à appliquer entre les électrodes pour une réponse efficace. Le changement de phase et/ou le retard de phase des LC seront déterminés par les différents indices de réfraction et par l'intervalle entre les deux électrodes (maintenu lors de l'assemblage de l'écran LCD par des cales d'espacement en verre ou en plastique)^{52,53}. Ce dernier paramètre intervient également, avec la température et la viscosité, dans le temps de réponse après application du courant. Les écrans à cristaux liquides sont légers, ne nécessitent que peu de puissance de fonctionnement et présentent une grande flexibilité d'application. Mais ils peuvent cependant être limités par leur sensibilité aux températures extrêmes, par un manque de contraste (malgré l'utilisation d'un rétroéclairage) et par leur coût (pour des écrans très sophistiqués).

Grâce aux dernières avancées dans le domaine des cristaux liquides, la LCD offre une grande résolution d'impression, même si elle reste moins précise que la DLP. Ceci peut être expliqué par des problèmes de réarrangement des cristaux liquides pendant les modifications du champ électrique (entraînant des « fuites » de lumière dans le schéma d'impression) et des

problèmes de diaphonie entre les pixels proches³⁷. Comme en DLP, les paramètres d'impression importants sont le temps d'exposition, la longueur d'onde et par conséquent la quantité d'énergie fournie³⁴. Cette technique présentant par ailleurs une très faible puissance d'irradiation, les résines de DLP ne peuvent être utilisées en LCD qu'après augmentation de la concentration en photoamorceur ou augmentation du temps d'irradiation. À cause des problèmes de transmission de lumière (*i.e.* mauvais réarrangement des LC et diaphonie), le réservoir de résine doit être régulièrement nettoyé voire remplacé pour éliminer toute résine résiduelle involontairement polymérisée³⁷. En outre, les imprimantes de LCD sont réputées pour être peu coûteuses (grâce à leurs simplifications par rapport aux systèmes DLP) mais l'écran présente une durée de vie très limitée et doit être régulièrement renouvelé.

6. Autres techniques de fabrication additive

D'autres technologies de fabrication additive existent et sont commercialisées : quelques-unes sont brièvement décrites ici en guise d'exemple pour un aperçu des avancées en impression 3D.

6.1 La Direct Metal Deposition (DMD)

La Direct Metal Deposition (DMD), reposant sur la fusion d'une poudre, généralement une poudre métallique et sphérique (entre 50 à 150 μm), propulsée *via* une buse par un faisceau laser avant sa solidification sur le substrat est catégorisée comme technologie de Directed Energy Deposition (DED)⁵⁵. En DMD, des capteurs enregistrent les informations d'impression en temps réel, notamment la température, et permettent l'ajustement de l'énergie du faisceau tout au long du processus et donc l'augmentation de la qualité de l'objet obtenu. Le laser peut être employé en continu ou de manière pulsée, le premier mode étant privilégié pour les domaines de l'automobile et de l'aérospatial tandis qu'un laser pulsé est préféré pour la

fabrication de films fins (*e.g.* nanofilms, films biocompatibles...) ou de structures poreuses. Que ce soit en DMD, dont le principe est schématisé en Figure 14, ou d'autres techniques de DED (*e.g.* Laser Engineered Net Shaping LENS), une atmosphère inerte est parfois nécessaire pour éviter l'oxydation du métal sous haute température ou pour éviter sa contamination pendant le processus.

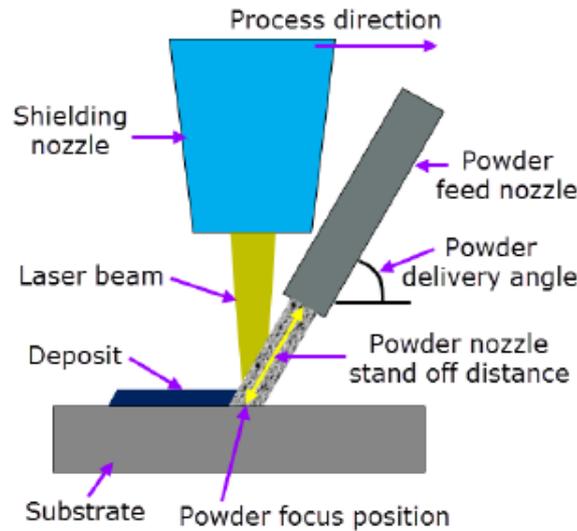


Figure 14: Principe de fonctionnement d'une imprimante de Direct Metal Deposition (DMD)⁵⁶

De nombreux métaux peuvent être utilisés en Direct Metal Deposition, comprenant le titane, le cobalt, l'aluminium, le cuivre, l'acier mais également des alliages à base de nickel. Les structures imprimées en DMD, de bonne qualité, présentent des contours et des microstructures bien définis, avec des propriétés mécaniques importantes. Contrairement aux techniques de Powder Bed Fusion, la matière n'est pas placée sur une plateforme ou un substrat avant sa fusion, rendant les techniques de DED particulièrement adaptées à la réparation de pièces métalliques de grande taille, comme des turbines ou des hélices industrielles endommagées¹⁹. Cette technique peut également être utilisée dans la fabrication de pièces à fonctionnalité graduelle, mais son utilisation est limitée par un faible temps d'impression et l'obtention d'une surface rugueuse.

6.2 Polymérisation à deux photons (TPP)

D'autres méthodes d'impression 3D par photopolymérisation existent, comme la photopolymérisation à deux photons (TPP) (ou à photons multiples (MPP)). Cette technique se base sur les effets de l'absorption non linéaire de deux photons provenant de lasers irradiant dans le proche-infrarouge (NIR) (plutôt que l'absorption unique d'un photon ultraviolet de plus haute énergie)²³. Lors du processus de TPP, la molécule, dans son état fondamental, absorbe un photon de faible énergie et passe à un état intermédiaire virtuel de courte durée de vie (de l'ordre de la femtoseconde). Dans ce même temps, un deuxième photon doit être absorbé par cette molécule pour que celle-ci puisse atteindre un état électronique excité et mener à la formation d'espèces réactives, comme présenté en Figure 15⁵⁷. Les durées de vie de l'état intermédiaire étant extrêmement faibles, la densité de photons disponibles doit être maximisée pour augmenter les probabilités d'absorptions successives : des lasers pulsés femto- ou picoseconde et des objectifs à grande ouverture numérique seront donc employés pour, respectivement, accroître temporellement et spatialement la densité des photons.

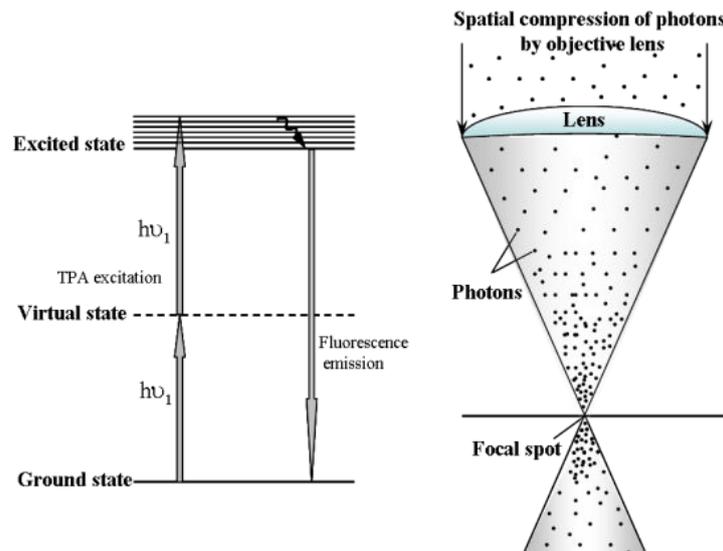


Figure 15: Excitation d'une molécule par absorption simultanée de deux photons (à gauche) et schéma du milieu réactionnel lors de ces absorptions (à droite)⁵⁷

La polymérisation à deux photons se démarque des autres techniques, souvent dites couche par couche, puisque le photopolymère étant transparent aux longueurs d'onde utilisées, la molécule visée peut se situer au sein même de la résine, au point focal du laser, créant ainsi un voxel « libre » (*i.e.* supporté par la résine l'entourant). La TPP est particulièrement utilisée pour la fabrication de pièces de haute résolution et de haute précision. Cette technique n'étant pas limitée par la diffraction de la lumière sur le substrat, des objets de taille inférieure à la longueur d'onde de la source utilisée peuvent être mis au point, *e.g.* des structures de dimensions inférieures à 100 nm^{58,59}. Cependant, la faible vitesse d'impression (*i.e.* quelques centaines de microns par seconde pour des résolutions inférieures à 100 nm) et le coût élevé du laser et du processus limitent l'utilisation de cette technologie pour des structures de plus grand volume.

Les résines utilisées en TPP comportent deux composés majeurs, le photoamorceur et le monomère/l'oligomère, bien que des additifs et des inhibiteurs puissent être ajoutés pour adapter les propriétés et contrôler l'expansion spatiale de la polymérisation. Une caractéristique essentielle de ces résines est la section efficace d'absorption des photons, qui caractérise la capacité du photoamorceur à absorber deux photons successivement^{57,59}.

La TPP est utilisée dans les domaines de la micro-optique, de la microfluidique, de la microélectronique⁶⁰⁻⁶²... Dans le domaine médical, des développements restent à être menés à cause de la toxicité des résines non polymérisées et de la difficulté de production de structures à une échelle moyenne. Cependant, la TPP présente, pour ce domaine en particulier, un grand potentiel *via* l'utilisation de sources lumineuses de plus grandes longueurs d'onde et de plus basse énergie.

Ainsi, parmi toutes les techniques d'impression 3D actuellement disponibles sur le marché, la plus appropriée peut être sélectionnée en fonction de la simplicité de l'impression,

du volume de production, des propriétés mécaniques requises, de la qualité de la surface, de la résolution et de la précision souhaitée mais également en fonction des limitations de design et de fabrication, du temps et du coût d'impression^{21,35}.

Références

- (1) Su, A.; Al'Aref, S. J. Chapter 1 - History of 3D Printing. In *3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine*; Al'Aref, S. J., Mosadegh, B., Dunham, S., Min, J. K., Eds.; Academic Press: Boston, 2018; pp 1–10. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803917-5.00001-8>.
- (2) 3D Printing Technology and Its Diverse Applications; Muralidhara, H. B., Banerjee, S., Eds.; Taylor & Francis.
- (3) Andre, J.-C.; Mehaute, A. L.; Witte, O. D. Dispositif pour realiser un modele de piece industrielle. FR2567668A1, January 17, 1986.
- (4) Hull, C. W. Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. US4575330A, March 11, 1986.
- (5) Wang, X.; Jiang, M.; Zhou, Z.; Gou, J.; Hui, D. 3D Printing of Polymer Matrix Composites: A Review and Prospective. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *110*, 442–458. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.034>.
- (6) Crump, S. S. Apparatus and Method for Creating Three-Dimensional Objects. US5121329A, June 9, 1992.
- (7) Deckard, C. R. Apparatus for Producing Parts by Selective Sintering. US5597589A, January 28, 1997.
- (8) Ngo, T. D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K. T. Q.; Hui, D. Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *143*, 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.
- (9) Ajay, J.; Rathore, A. S.; Song, C.; Zhou, C.; Xu, W. Don't Forget Your Electricity Bills! An Empirical Study of Characterizing Energy Consumption of 3D Printers. In *Proceedings of the 7th ACM SIGOPS Asia-Pacific Workshop on Systems*; APSys '16; Association for Computing Machinery: New York, NY, USA, 2016; pp 1–8. <https://doi.org/10.1145/2967360.2967377>.
- (10) Awad, R. H.; Habash, S. A.; Hansen, C. J. Chapter 2 - 3D Printing Methods. In *3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine*; Al'Aref, S. J., Mosadegh, B., Dunham, S., Min, J. K., Eds.; Academic Press: Boston, 2018; pp 11–32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803917-5.00002-X>.

- (11) Wendel, B.; Rietzel, D.; Kühnlein, F.; Feulner, R.; Hülde, G.; Schmachtenberg, E. Additive Processing of Polymers. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, 293 (10), 799–809. <https://doi.org/10.1002/mame.200800121>.
- (12) Karakurt, I.; Lin, L. 3D Printing Technologies: Techniques, Materials, and Post-Processing. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2020**, 28, 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.04.001>.
- (13) Berman, B. 3-D Printing: The New Industrial Revolution. *Bus. Horiz.* **2012**, 55 (2), 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.bushor.2011.11.003>.
- (14) Attaran, M. The Rise of 3-D Printing: The Advantages of Additive Manufacturing over Traditional Manufacturing. *Bus. Horiz.* **2017**, 60 (5), 677–688. <https://doi.org/10.1016/j.bushor.2017.05.011>.
- (15) Zhang, J.; Hu, Q.; Wang, S.; Tao, J.; Gou, M. Digital Light Processing Based Three-Dimensional Printing for Medical Applications. *Int. J. Bioprinting* **2019**, 6 (1), 242. <https://doi.org/10.18063/ijb.v6i1.242>.
- (16) Wohlers, T. T.; Caffrey, T. *Wohlers Report 2014: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report*; Wohlers Associates: Fort Collins, Col., 2014.
- (17) Gurr, M.; Mühlaupt, R. Rapid Prototyping. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.01477-6>.
- (18) Gebhardt, A.; Kessler, J.; Thurn, L. *3D Printing - Understanding Additive Manufacturing*, Hanser Fachbuchverlag.; 2018.
- (19) Zhang, X.; Liou, F. Chapter 1 - Introduction to Additive Manufacturing. In *Additive Manufacturing*; Pou, J., Riveiro, A., Davim, J. P., Eds.; Handbooks in Advanced Manufacturing; Elsevier, 2021; pp 1–31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818411-0.00009-4>.
- (20) Mohamed, O. A.; Masood, S. H.; Bhowmik, J. L. Optimization of Fused Deposition Modeling Process Parameters: A Review of Current Research and Future Prospects. *Adv. Manuf.* **2015**, 3 (1), 42–53. <https://doi.org/10.1007/s40436-014-0097-7>.
- (21) Kafle, A.; Luis, E.; Silwal, R.; Pan, H. M.; Shrestha, P. L.; Bastola, A. K. 3D/4D Printing of Polymers: Fused Deposition Modelling (FDM), Selective Laser Sintering (SLS), and Stereolithography (SLA). *Polymers* **2021**, 13 (18), 3101. <https://doi.org/10.3390/polym13183101>.

- (22) Wu, W.; Hansen, C. J.; Aragón, A. M.; Geubelle, P. H.; White, S. R.; Lewis, J. A. Direct-Write Assembly of Biomimetic Microvascular Networks for Efficient Fluid Transport. *Soft Matter* **2010**, *6* (4), 739–742. <https://doi.org/10.1039/B918436H>.
- (23) Magazine, R.; van Bochove, B.; Borandeh, S.; Seppälä, J. 3D Inkjet-Printing of Photocrosslinkable Resins for Microlens Fabrication. *Addit. Manuf.* **2022**, *50*, 102534. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102534>.
- (24) Soleimani-Gorgani, A. 14 - Inkjet Printing. In *Printing on Polymers*; Izdebska, J., Thomas, S., Eds.; William Andrew Publishing, 2016; pp 231–246. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37468-2.00014-2>.
- (25) Alamán, J.; Alicante, R.; Peña, J. I.; Sánchez-Somolinos, C. Inkjet Printing of Functional Materials for Optical and Photonic Applications. *Materials* **2016**, *9* (11), 910. <https://doi.org/10.3390/ma9110910>.
- (26) Sánchez-Ruiz, A.; Sousa-Hervés, A.; Pérez-Flores, J. C.; Marín-Rueda, J. R.; Tolosa, J.; Garzón-Ruiz, A.; Rodríguez-López, J.; Canales-Vázquez, J.; García-Martínez, J. C. Inkjet Printing of Poly(Phenylenevinylene)-Based Fluorophores Using an Environmentally Friendly Approach. *Prog. Org. Coat.* **2022**, *166*, 106787. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106787>.
- (27) Goodridge, R.; Ziegelmeier, S. 7 - Powder Bed Fusion of Polymers. In *Laser Additive Manufacturing*; Brandt, M., Ed.; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing, 2017; pp 181–204. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100433-3.00007-5>.
- (28) Lekurwale, S.; Karanwad, T.; Banerjee, S. Selective Laser Sintering (SLS) of 3D Printlets Using a 3D Printer Comprised of IR/Red-Diode Laser. *Ann. 3D Print. Med.* **2022**, *6*, 100054. <https://doi.org/10.1016/j.stlm.2022.100054>.
- (29) Grossin, D.; Montón, A.; Navarrete-Segado, P.; Özmen, E.; Urruth, G.; Maury, F.; Maury, D.; Frances, C.; Tourbin, M.; Lenormand, P.; Bertrand, G. A Review of Additive Manufacturing of Ceramics by Powder Bed Selective Laser Processing (Sintering / Melting): Calcium Phosphate, Silicon Carbide, Zirconia, Alumina, and Their Composites. *Open Ceram.* **2021**, *5*, 100073. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100073>.
- (30) Qadri, S. I. A. A Critical Study and Analysis of Process Parameters of Selective Laser Sintering Rapid Prototyping. *Mater. Today Proc.* **2022**, *49*, 1980–1988. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.153>.
- (31) Shen, F.; Yuan, S.; Chua, C. K.; Zhou, K. Development of Process Efficiency Maps for Selective Laser Sintering of Polymeric Composite Powders: Modeling and Experimental

- Testing. *J. Mater. Process. Technol.* **2018**, 254, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.11.027>.
- (32) Faludi, J.; Baumers, M.; Maskery, I.; Hague, R. Environmental Impacts of Selective Laser Melting: Do Printer, Powder, Or Power Dominate? *J. Ind. Ecol.* **2017**, 21 (S1), S144–S156. <https://doi.org/10.1111/jiec.12528>.
- (33) Yasa, E. Chapter 3 - Selective Laser Melting: Principles and Surface Quality. In *Additive Manufacturing*; Pou, J., Riveiro, A., Davim, J. P., Eds.; Handbooks in Advanced Manufacturing; Elsevier, 2021; pp 77–120. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818411-0.00017-3>.
- (34) Madžarević, M.; Ibrić, S. Evaluation of Exposure Time and Visible Light Irradiation in LCD 3D Printing of Ibuprofen Extended Release Tablets. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2021**, 158, 105688. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2020.105688>.
- (35) Davoudinejad, A. Chapter 5 - Vat Photopolymerization Methods. In *Additive Manufacturing*; Pou, J., Riveiro, A., Davim, J. P., Eds.; Handbooks in Advanced Manufacturing; Elsevier, 2021; pp 159–181. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818411-0.00007-0>.
- (36) Bagheri, A.; Jin, J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, 1 (4), 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.
- (37) Quan, H.; Zhang, T.; Xu, H.; Luo, S.; Nie, J.; Zhu, X. Photo-Curing 3D Printing Technique and Its Challenges. *Bioact. Mater.* **2020**, 5 (1), 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.12.003>.
- (38) Melchels, F. P. W.; Feijen, J.; Grijpma, D. W. A Review on Stereolithography and Its Applications in Biomedical Engineering. *Biomaterials* **2010**, 31 (24), 6121–6130. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.04.050>.
- (39) Zhu, J.; Wu, P.; Chao, Y.; Yu, J.; Zhu, W.; Liu, Z.; Xu, C. Recent Advances in 3D Printing for Catalytic Applications. *Chem. Eng. J.* **2022**, 433, 134341. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134341>.
- (40) Zhao, Z.; Tian, X.; Song, X. Engineering Materials with Light: Recent Progress in Digital Light Processing Based 3D Printing. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8 (40), 13896–13917. <https://doi.org/10.1039/D0TC03548C>.
- (41) Mele, M.; Campana, G. Advancing towards Sustainability in Liquid Crystal Display 3D Printing via Adaptive Slicing. *Sustain. Prod. Consum.* **2022**, 30, 488–505. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.12.024>.

- (42) Huh, J. T.; Yoo, J. J.; Atala, A.; Lee, S. J. Chapter 74 - Three-Dimensional Bioprinting for Tissue Engineering. In *Principles of Tissue Engineering (Fifth Edition)*; Lanza, R., Langer, R., Vacanti, J. P., Atala, A., Eds.; Academic Press, 2020; pp 1391–1415. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818422-6.00076-9>.
- (43) Oesterreicher, A.; Wiener, J.; Roth, M.; Moser, A.; Gmeiner, R.; Edler, M.; Pinter, G.; Griesser, T. Tough and Degradable Photopolymers Derived from Alkyne Monomers for 3D Printing of Biomedical Materials. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (32), 5169–5180. <https://doi.org/10.1039/C6PY01132B>.
- (44) Patil, Y.; Patil, R.; Chandrashekhar, N. S.; Karunakaran, K. P. Design and Development of Digital Light Processing (DLP) 3D Printer. In *Advances in Lightweight Materials and Structures*; Praveen Kumar, A., Dirgantara, T., Krishna, P. V., Eds.; Springer Proceedings in Materials; Springer: Singapore, 2020; pp 653–662. https://doi.org/10.1007/978-981-15-7827-4_67.
- (45) Liska, R.; Schuster, M.; Inführ, R.; Turecek, C.; Fritscher, C.; Seidl, B.; Schmidt, V.; Kuna, L.; Haase, A.; Varga, F.; Lichtenegger, H.; Stampfl, J. Photopolymers for Rapid Prototyping. *J. Coat. Technol. Res.* **2007**, *4* (4), 505–510. <https://doi.org/10.1007/s11998-007-9059-3>.
- (46) Ge, Q.; Jian, B.; Li, H. Shaping Soft Materials via Digital Light Processing-Based 3D Printing: A Review. *Forces Mech.* **2022**, *6*, 100074. <https://doi.org/10.1016/j.finmec.2022.100074>.
- (47) He, H.; Yang, Y.; Pan, Y. Machine Learning for Continuous Liquid Interface Production: Printing Speed Modelling. *J. Manuf. Syst.* **2019**, *50*, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.jmsy.2019.01.004>.
- (48) Zhang, F.; Zhu, L.; Li, Z.; Wang, S.; Shi, J.; Tang, W.; Li, N.; Yang, J. The Recent Development of Vat Photopolymerization: A Review. *Addit. Manuf.* **2021**, *48*, 102423. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102423>.
- (49) 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. Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects. *Science* **2015**, *347* (6228), 1349–1352. <https://doi.org/10.1126/science.aaa2397>.
- (50) He, C.; Ma, C.; Li, X.; Hou, F.; Yan, L.; Guo, A.; Liu, J. Continuous Fast 3D Printing of SiOC Ceramic Components. *Addit. Manuf.* **2021**, *46*, 102111. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102111>.

- (51) Yang, D.-K.; Wu, S.-T. 15. Liquid Crystal Display Components. In *Fundamentals of Liquid Crystal Devices, 2nd Edition*; John Wiley & Sons, 2014; p 592.
- (52) Yang, D.-K.; Wu, S.-T. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*; John Wiley & Sons, 2014.
- (53) Raynes, E. P. Nematic Liquid Crystals: Applications. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.01777-X>.
- (54) Toulson, R.; Wilmschurst, T. Chapter 8 - Liquid Crystal Displays. In *Fast and Effective Embedded Systems Design (Second Edition)*; Toulson, R., Wilmschurst, T., Eds.; Newnes, 2017; pp 171–198. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100880-5.00008-6>.
- (55) Pratheesh Kumar, S.; Elangovan, S.; Mohanraj, R.; Sathya Narayanan, V. Significance of Continuous Wave and Pulsed Wave Laser in Direct Metal Deposition. *Mater. Today Proc.* **2021**, *46*, 8086–8096. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.041>.
- (56) Mohamed, O. Analytical Modeling and Experimental Investigation of Product Quality and Mechanical Properties in FDM Additive Manufacturing, 2019. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.28847.48807>.
- (57) Spangenberg, A.; Hobeika, N.; Stehlin, F.; Malval, J.-P.; Wieder, F.; Prabhakaran, P.; Soppera, P. B. and O. *Recent Advances in Two-Photon Stereolithography*; IntechOpen, 2013. <https://doi.org/10.5772/56165>.
- (58) Emons, M.; Obata, K.; Binhammer, T.; Ovsianikov, A.; Chichkov, B. N.; Morgner, U. Two-Photon Polymerization Technique with Sub-50 Nm Resolution by Sub-10 Fs Laser Pulses. *Opt. Mater. Express* **2012**, *2* (7), 942–947. <https://doi.org/10.1364/OME.2.000942>.
- (59) Nguyen, A. K.; Narayan, R. J. Two-Photon Polymerization for Biological Applications. *Mater. Today* **2017**, *20* (6), 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.06.004>.
- (60) Serbin, J.; Egbert, A.; Ostendorf, A.; Chichkov, B. N.; Houbertz, R.; Domann, G.; Schulz, J.; Cronauer, C.; Fröhlich, L.; Popall, M. Femtosecond Laser-Induced Two-Photon Polymerization of Inorganic–Organic Hybrid Materials for Applications in Photonics. *Opt. Lett.* **2003**, *28* (5), 301–303. <https://doi.org/10.1364/OL.28.000301>.
- (61) Zhou, X.; Hou, Y.; Lin, J. A Review on the Processing Accuracy of Two-Photon Polymerization. *AIP Adv.* **2015**, *5* (3), 030701. <https://doi.org/10.1063/1.4916886>.
- (62) Ostendorf, A.; Chichkov, B. N. Two-Photon Polymerization: A New Approach to Micromachining https://www.photonics.com/Articles/Two-Photon_Polymerization_A_New_Approach_to/a26907 (accessed 2022 -04 -08).

Chapitre III : D'une impression 3D à une impression 4D

Depuis la mise au point des premières techniques et machines d'impression 3D dans les années 1980, de nombreux progrès ont été réalisés en termes de coût des imprimantes, de rapidité et de résolution d'impression, de matériaux disponibles ou de propriétés finales. Cependant, des barrières restent à être levées, comme l'utilisation de matériaux dont les propriétés répondent à des normes précises (*e.g.* normes anti-feu UL 94 V-0¹), la généralisation des impressions multi-matériaux ou la réduction de l'empreinte environnementale des impressions. Ce dernier point dépend, entre-autres, du matériau en lui-même (*e.g.* filaments plastiques, résines photopolymérisables toxiques...), de son recyclage mais également de l'utilisation et de la durée de vie de la pièce manufacturée ainsi que du traitement des déchets (*e.g.* matière utilisée pour les supports). Dans cette optique, un intérêt croissant a été porté ces dernières années au développement de matériaux dits « intelligents », c'est-à-dire des matériaux sensibles aux modifications de leur environnement et auxquelles ils répondent par l'adaptation de leur propriété et/ou de leur fonctionnalité, similairement à des systèmes vivants². L'impression 4D est régulièrement décrite comme la prochaine génération de technologies de fabrication additive (AM) dans laquelle ces matériaux actifs, présentant une ou plusieurs sensibilité(s), sont utilisés pour produire des structures statiques, seulement converties sous stimulation externe (*e.g.* la température, la lumière, des espèces chimiques)^{3,4}. D'après un rapport publié en juin 2015 par MarketsandMarkerts, la part du marché de l'impression 4D pourrait s'élever à plus de 530 million de dollars en 2025⁵. Les matériaux employés en impression 4D peuvent être, tout comme en impression 3D, des polymères (sur lesquels ce chapitre se concentre), des métaux (et leurs alliages), des céramiques, voire des matériaux de source organique (*e.g.* huiles végétales)⁵⁻⁹.

1. Généralités

L'idée d'un objet à quatre dimensions a été pour la première fois évoquée par Skylar Tibbits en février 2013 lors d'une conférence TED. Au cours de celle-ci, il dévoile des objets imprimés en SLS (en collaboration avec Stratasys) présentant la capacité de changer de forme au cours du temps, ce dernier représentant la dimension supplémentaire (*i.e.* les trois premières dimensions étant les dimensions spatiales X, Y, Z)¹⁰. La plupart du temps, l'impression 4D est définie comme une extension de l'impression 3D : les objets 4D sont perçus comme des structures macroscopiques mono-composantes limitées à des changements de forme ponctuels en réponse à un stimulus extérieur (*e.g.* changement de température, taux d'humidité...). Cette définition est cependant remise en question par les récentes avancées au travers desquelles des polymères capables de modifier leurs propriétés et non leurs formes (*e.g.* couleur, fluorescence) sous des stimuli autres que la température ou l'humidité, ont été imprimés⁵. L'impression 4D est définie, dans l'Oxford Dictionary, comme l'action ou le processus d'utilisation d'une technique d'impression 3D pour créer un objet capable de modifier au cours du temps sa forme ou ses propriétés de manière prévisible en réaction à des conditions comme l'exposition à de l'eau, de l'air, de la chaleur ou un courant électrique. Suite à de nouvelles études publiées^{11,12}, Jin et al. proposent une définition encore plus large de l'impression 4D : « l'impression 3D d'un objet à partir d'un matériau intelligent programmé pour modifier de façon prédictive ses propriétés, accroître sa taille ou sa masse, ou générer une réaction chimique en réponse à une stimulation »⁵. Ces deux dernières définitions permettent d'introduire un paramètre important dans l'impression 4D : le caractère prévisible de la réponse dont la nature doit par ailleurs être connue de manière précise.

La programmation d'un objet 4D est la détermination des conditions d'exposition à un stimulus nécessaire pour l'obtention d'une réponse de celui-ci. Différentes voies de programmation des objets (alors appelés objets programmés) ont été explorées et peuvent intervenir, principalement, à deux étapes du processus d'impression : pendant l'impression elle-même – l'objet imprimé est dans un état programmé – ou pendant l'étape de post-traitement. Après obtention de l'effet désiré sous stimulus, la pièce imprimée peut être laissée dans cette deuxième configuration (présentant une structure et une/des fonction(s) stable(s)), reprogrammée ou subir une stimulation « inverse » pour revenir à son état initial⁵. La reprogrammation, adaptée aux systèmes non réversibles comme les polymères à changement de forme à sens unique, peut être basée sur une séparation de phase (pour les thermoplastiques) ou sur une transition thermique (pour les thermodurcissables) sous stimulus tandis que seuls des systèmes réversibles, comme les élastomères cristaux liquides (LCEs), peuvent subir une stimulation inverse (*e.g.* augmentation puis diminution de la température, changement de température puis irradiation...).³. Ces processus sont décrits dans le Schéma 1, qui reprend également les premières étapes de l'impression.

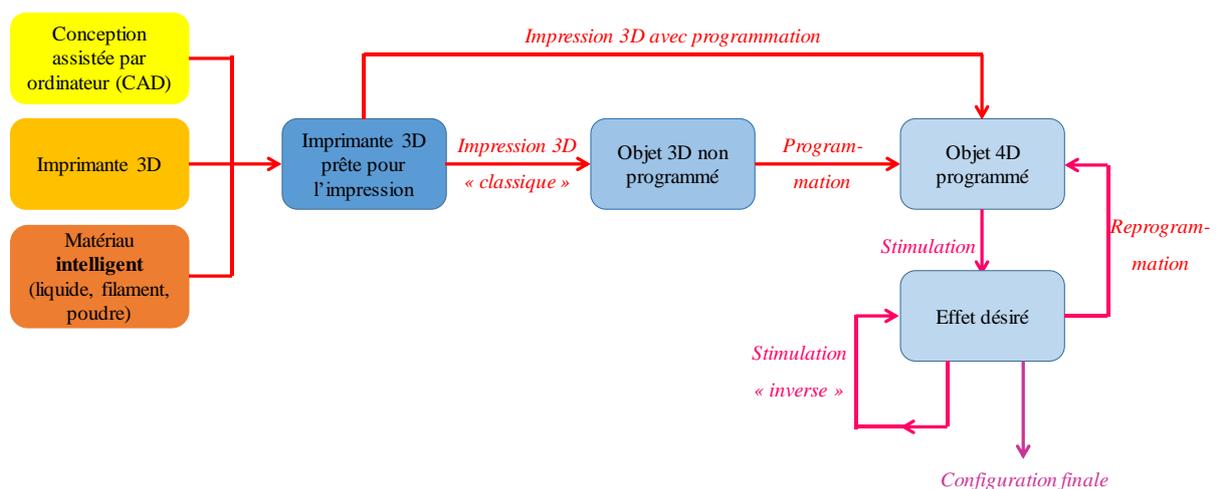


Schéma 1: Processus d'impression et de programmation d'un objet 4D à partir d'un matériau intelligent⁵

Quels que soient les matériaux mis au point, le stimulus appliqué ou la réponse attendue, trois conditions principales doivent être remplies pour l'obtention d'un objet 4D : (i) la

préparation du matériau répondant au stimulus (*e.g.* ses propriétés et sa toxicité avant et après impression), (ii) la détermination précise du stimulus (et son intensité) déclenchant la réponse du matériau et (iii) le temps de réponse et de transformation de ce dernier⁸. La première étape dépend évidemment de la technique d'impression 3D, dont les principales employées pour une impression 4D sont la Fused Deposition Modeling (FDM), la stéréolithographie (SLA), la Digital Light Processing (DLP) et la Direct Ink Writing (DIW), occasionnellement complétées avec les techniques de micro-extrusion ou de lithographie multi-photons (MPL)^{5,13}. Les imprimantes d'impression 3D doivent parfois être modifiées pour être totalement adaptées à une impression 4D, par exemple par l'ajout d'un système de circulation d'air sur une imprimante FDM pour un refroidissement plus efficace des filaments¹⁴. Différents aspects sont recherchés dans un objet 4D : une grande fixité de forme (initiale et intermédiaire), un retour à la forme de départ efficace, un cycle de vie de la mémoire des formes prolongé et donc une durabilité de l'objet en lui-même (paramètre rarement étudié)¹⁵. Un des enjeux cruciaux de la recherche portant sur les techniques et les matériaux d'impression 4D est de pallier au manque de systèmes avancés qui présentent les exigences minimales de changement de forme et des capacités dynamiques pour contrôler spatio-temporellement et instantanément le processus de changement de forme³.

Les domaines d'applications de ces objets intelligents sont potentiellement multiples et leurs utilisations possiblement aussi variées que l'imagination de l'utilisateur : en aéronautique et automobile, en optique, en robotique, en (micro)électronique et notamment pour les micro- et nano-capteurs, pour les systèmes de fabrication intelligente (IMS), dans le domaine textile... Le domaine médical présente également un potentiel élevé pour la fabrication de structures biologiques dynamiques et la mise au point d'architectures complexes et/ou biomimétiques *via* ces technologies adaptatives et évolutives (*e.g.* structures de soutien, systèmes de relargage de médicaments contrôlés...)^{4,13,15,16}. Malgré ce fort potentiel de l'impression 4D, il n'y a, à l'heure

actuelle, pas d'applications pratiques reportées à l'échelle industrielle, ce qui est généralement imputé au manque de matériaux programmables¹⁷.

2. Les différents stimuli étudiés

Les stimuli applicables peuvent être divisés en trois catégories, représentées avec des exemples en Schéma 2 : les stimuli physiques, les stimuli chimiques et les stimuli biologiques^{8,18}. La plupart des pièces imprimées ne répondent qu'à un stimulus mais certains matériaux peuvent répondre à plusieurs stimuli ou à la combinaison de stimuli spécifiques¹³. Cette réponse, qui peut être multidimensionnelle, les rend particulièrement attractifs puisqu'il est alors possible d'ajuster leurs propriétés sous différentes conditions (augmentation de leurs sensibilités et leurs spécificités)¹³.

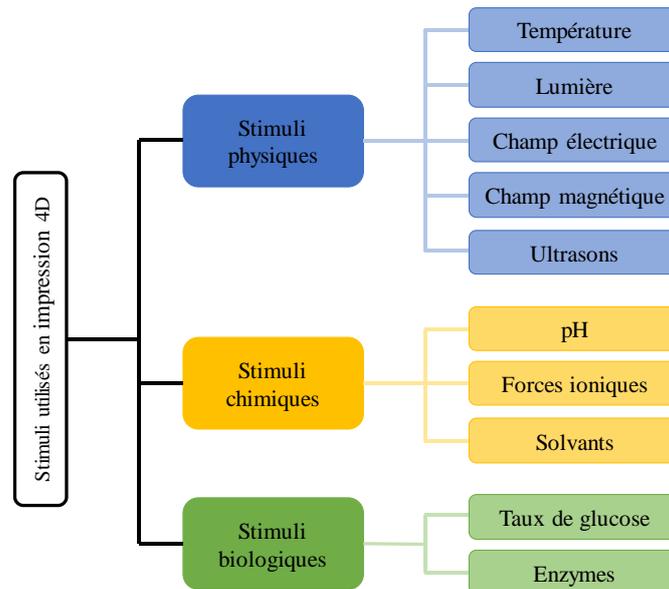


Schéma 2: Catégorisation et exemples de stimuli utilisés en impression 4D

Les stimuli physiques sont les plus courants et incluent la température, le taux d'humidité/ la présence d'eau, l'irradiation lumineuse, les champs magnétique et électrique. La température, et plus spécifiquement son augmentation, est jusqu'à présent l'un des stimuli les plus fréquents, pouvant entraîner l'auto-assemblage, l'autoréparation ou encore le changement

de forme des matériaux visés. Le chauffage des pièces peut se faire de manière directe ou indirecte (*e.g.* effet Joule suite à l'application d'un courant électrique)^{5,8}. Cependant, le processus est difficilement contrôlable même si un chauffage local peut être réalisé. En comparaison, la transformation déclenchée par effet photothermique présente des caractéristiques de contrôle précis et pratique³. L'irradiation présente l'avantage d'être temporellement et spatialement contrôlable à distance pour des modifications sur-demande dans le réseau polymère (pour sa fonctionnalisation, augmenter sa plasticité, déclencher sa dégradation...). La lumière, quelle que soit sa longueur d'onde et son intensité, peut également être utilisée pour déclencher la réponse d'unités chimiques introduites dans la pièce imprimée à un niveau moléculaire et ainsi modifier certaines propriétés comme la fonctionnalité, la forme, la force¹⁹... Un champ magnétique, présentant l'avantage d'être inoffensif pour le corps humain, peut également être utilisé comme stimulus. Cependant, la majorité des polymères intelligents ne sont pas sensibles à celui-ci, c'est pourquoi il est nécessaire d'incorporer des particules magnétiques (qui peuvent être de taille nano-, micro- ou macroscopique) dans le système. Un champ magnétique oscillant peut aussi être employé pour générer de la chaleur⁵.

Les stimuli chimiques comprennent quant à eux les variations de pH, les forces ioniques (et la valence des ions), les espèces chimiques et les solvants^{13,18}. Par exemple, certains matériaux chargés vont interagir directement avec les ions tandis que d'autres seront influencés par la pression osmotique (*i.e.* pression causée par une différence de concentration en ions)^{5,20}. Les matériaux répondant à ce type de stimuli sont particulièrement adaptés aux applications médicales car, en effet, les variations de pH et de concentration ionique sont des marqueurs de maladies (*e.g.* cancers, Alzheimer, maladies cardiovasculaires...)¹⁸. Il existe différentes protéines naturelles sensibles au pH, comme le collagène et la kératine, mais des polymères présentant des propriétés mécaniques plus conséquentes ont également été synthétisés, notamment pour les applications de relargage contrôlé de médicaments.

De nombreux processus biologiques se basent sur des systèmes de rétrocontrôles par réactions de petites molécules ou de macromolécules biologiques. Par mimétisme, les stimuli biologiques impliqués pour l'impression 4D sont principalement basés sur la présence d'enzymes, de polypeptides, d'acides nucléiques et sur le taux de glucose. Ce dernier stimulus peut par exemple être mis à contribution pour le traitement des diabètes, plus particulièrement pour la régulation du taux de glucose dans le sang (lorsque celui-ci est trop élevé) par libération d'insuline²¹. Les enzymes sont des molécules hautement spécifiques et sélectives et déjà présentes dans le corps humain, ce qui explique l'attention soutenue portée à cet autre type de stimulus biologique (que ce soit pour la libération contrôlée de médicaments ou pour la dégradation progressive des implants supportant une régénération tissulaire)¹⁸.

3. Polymères à mémoire de forme(s) (SMPs)

L'une des principales catégories de matériaux sur laquelle porte les recherches d'impression 4D est les polymères à mémoire de forme (SMPs). Ces matériaux intelligents sont définis par leur capacité à recouvrer leur forme d'origine permanente (primaire) après leur déformation programmée sous stimulus (ou stimuli) en une ou plusieurs autre(s) forme(s) temporaire(s) (*i.e.* polymères à triple mémoire de formes (TSMPs) ou polymères à mémoire de formes multiples (MSMPs)). Un matériau présentant un effet de mémoire de forme (SME) unique devra être manuellement reprogrammé pour retourner à son état initial avant d'être de nouveau soumis à un stimulus pour subir la déformation, tandis qu'un objet présentant un SME à double sens aura la possibilité, sous stimuli « on » et « off » (autre stimulus ou arrêt du premier stimulus), de passer d'un état A à un état B puis de revenir à l'état A. Suivant une logique similaire, les matériaux à triple SME peuvent prendre trois configurations (A, B et C), comme montré par le Schéma 3⁸. Les effets de mémoire de forme sont basés sur les transitions de phase que manifestent les polymères, mais dépendent également d'autres facteurs comme le matériau

(sa structure, sa morphologie, l'élasticité de son réseau) et les conditions extérieures. Le cycle de mémoire de forme d'un SMP revêt une dimension temporelle et est basé sur, au minimum, quatre étapes consécutives : (i) la déformation sous stimulus (souvent l'augmentation de la température), (ii) le refroidissement du système menant à (iii) sa fixation (*e.g.* après cristallisation ou vitrification) et enfin (iv) le rétablissement de sa forme initiale²². Les propriétés mécaniques, plus spécifiquement la résistance à la traction et au déchirement de l'état vitreux ($T < T_g$, la température de transition vitreuse) et l'élongation de l'état caoutchouteux ($T > T_g$), sont particulièrement étudiées lors de la programmation du SMP¹⁵.

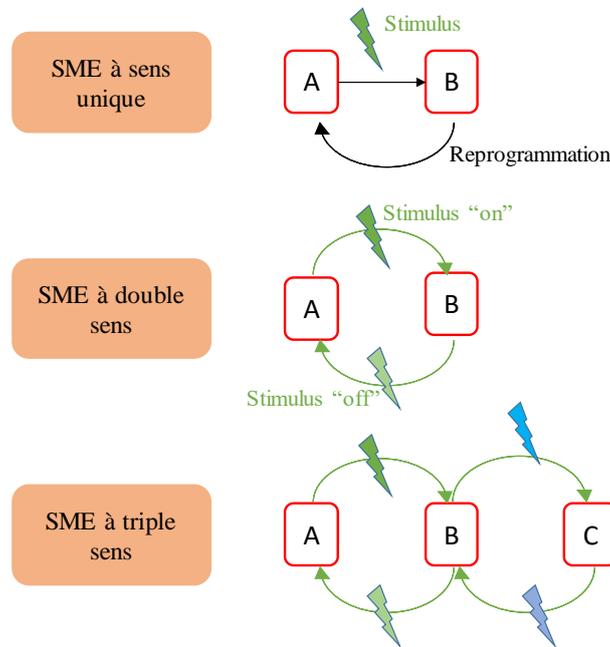


Schéma 3: Effet à mémoire de forme à sens unique, double sens et triple sens (avec l'application de stimuli différents, représentés par une différence de couleur sur le schéma)⁸

Les deux aspects majeurs pour qu'un polymère soit considéré comme un SMP (à double sens) sont la fixité des segments de chaînes déformés (*i.e.* leur capacité à fixer une forme temporaire), impliquant la formation d'interactions temporaires entre ces segments pour les maintenir en place, et sa capacité à revenir ultérieurement à la forme de départ sous l'action d'un stimulus¹⁵. Ce deuxième critère peut également être relié à la répétabilité, *i.e.* le nombre de cycles de déformation que l'objet peut subir sans fissure(s) ou sans changement significatif

de la forme permanente²³. Tous les polymères ne peuvent donc pas être considérés comme SMPs mais parmi les plus communs se trouvent l'acide polylactique (PLA), les polycaprolactones (PCL), les polyuréthanes (PU), les polyisoprènes^{5,24}... Les thermo-durcissables utilisés comme SMPs présentent, par rapport aux thermoplastiques, des propriétés chimiques, thermiques et mécaniques plus importantes, de même qu'une plus faible tendance aux fissures et des propriétés de mémoire de forme plus marquées²³. Comparativement aux céramiques et aux alliages à mémoires de forme (SMAs), les polymères présentent les avantages d'une faible densité (donc un poids plus faible), d'un grand taux de recouvrement après déformation (jusqu'à 400 % contre 8 à 12 % pour les SMAs), d'un ajustement des propriétés plus simples (*via* la modification du poids moléculaire et/ou par la formation de composites), d'une programmation de forme facile, d'un contrôle aisé sur les températures de recouvrement et d'un faible coût^{23,25}.

Les mécanismes des polymères à mémoire de forme réagissant par voie thermique (que ce soit par chauffage direct ou indirect), présentés en Schéma 4, se basent sur des systèmes bi-composants (*i.e.* un composé reste élastique et un composé se déforme sous augmentation de la température) et peuvent être classés en trois catégories²⁶: les mécanismes de transition(s) de phases (DSMs pour *dual-state mechanism*), les mécanismes à double composés (DCMs pour *dual-component mechanism*), et les mécanismes de transition de phase partielle (PTMs pour *partial-transition mechanism*). Chaque mécanisme peut être utilisé seul ou en combinaison avec un ou les deux autre(s).

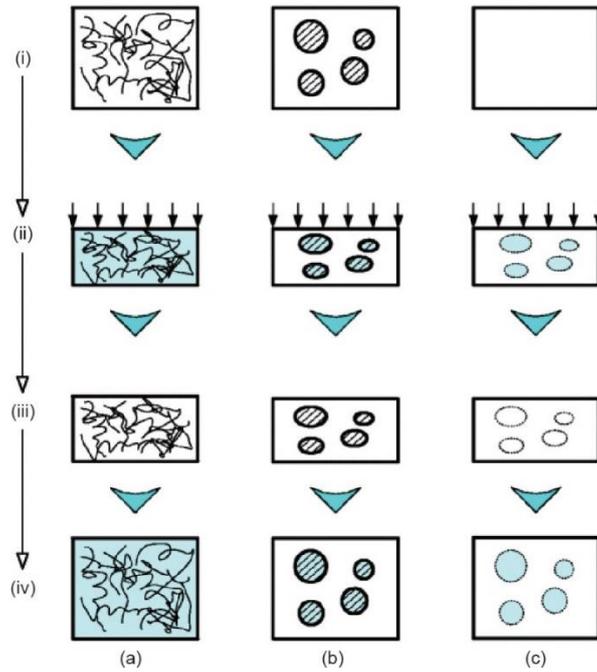


Schéma 4: Mécanisme de (a) DSM, (b) DCM et (c) PTM des SMPs régissant à la température. À faible température, les SMPs se trouvent dans leur état initial (i), puis ils sont compressés pendant leur chauffage (ii) pour prendre leur état temporaire après refroidissement et arrêt de la contrainte mécanique (iii). Un deuxième chauffage leur permet de recouvrer leur forme initiale (iv)²³

Pour les DSMs, le polymère est chauffé à une température supérieure à sa température de transition vitreuse (T_g), il passe alors d'un état vitreux (*i.e.* dur et cassant) à un état caoutchouteux (*i.e.* flexible et facilement déformable sous contrainte mécanique). Après le chauffage et une première déformation du SMP, la température de celui-ci va progressivement diminuer (jusqu' à $T < T_g$), les chaînes polymères seront figées et l'objet adoptera une forme intermédiaire, même après arrêt de la contrainte mécanique. La forme initiale du polymère est retrouvée quand la température du polymère est de nouveau supérieure à sa température de transition vitreuse. Pour les DCMs, les systèmes comportent *a minima* deux composés : une structure comportant des segments durs et des segments souples ou une matrice élastique avec l'intégration de composés de transition. Le segment souple (généralement un polymère présentant une transition thermique réversible comme une transition vitreuse à T_g ou une fusion à T_m) ou les inclusions sont utilisés comme « interrupteur » moléculaire et sont responsables de

la réponse au stimulus et de la tenue de la forme temporaire. Les segments durs (*e.g.* les agents réticulants) ou les matrices présentent des liaisons covalentes et/ou des interactions intermoléculaires fortes et déterminent la forme permanente de l'objet. Ils doivent cependant posséder des propriétés d'élasticité suffisantes pour conserver l'énergie pendant la programmation du SMP^{23,26}. Pour des systèmes composés des mêmes monomère et agent de réticulation, l'augmentation de la concentration en réticulant, au-delà de l'impact sur les propriétés thermiques (*e.g.* augmentation de la T_g), permet l'obtention de SMP de plus grande fixité de forme initiale tandis que sa diminution entraîne l'allongement du cycle de vie (prévention de dommages irréversibles lors des déformations)¹⁵. Pour les PTM, le polymère est chauffé à une température comprise dans la gamme de températures de transition de phase (*i.e.* il n'est pas chauffé au-delà de la T_g ou de la T_m comme en DCM et DSM) : les segments non assouplis conservent l'énergie élastique transmise au système tandis que les segments plus souples se comportent comme les éléments de transition²³.

Dans la majorité des études, les SMPs se trouvent directement dans leurs formes la plus stable après impression mais de nombreuses recherches ont été menées afin d'imprimer les SMPs dans leur forme secondaire. Pour cela, le matériau doit subir une contrainte lors de son impression, contrainte conservée par l'objet final. Un concept d'impression 4D d'objets présentant un gradient de fonctionnalité a également été développé en se basant sur la compréhension poussée de la technique d'impression et sur les effets de mémoire de forme. L'idée principale de ces recherches est la combinaison de l'impression par FDM et de SMPs pour créer des opportunités dans la conception et le développement de métamatériaux adaptatifs, qui sont des structures multi-échelles présentant des propriétés thermomécaniques, provenant de leurs structures et leurs géométries, non présentes dans la nature²⁷. De même, la plupart des systèmes adoptent leur forme secondaire sous augmentation de la température mais

certaines études ont démontré qu'il était également possible d'obtenir des SMPs après refroidissement de la pièce²⁸.

La lumière est un deuxième stimulus physique auquel peuvent répondre certains SMPs²⁹. Celle-ci peut être utilisée comme stimulus direct ou pour chauffer indirectement le matériau. Les SMPs photosensibles (*i.e.* réagissant à une longueur d'onde définie) sont capables de modifier leurs formes, leurs polarités, leurs hydrophobicités et/ou leurs configurations et peuvent nécessiter, comme pour les SMPs thermosensibles, l'application d'une contrainte mécanique extérieure pour induire la déformation de l'objet.

L'obtention d'un matériau déformable peut se faire par ajustement photochimique de sa densité de réticulation et donc de sa température de transition vitreuse (*i.e.* plus la densité de réticulation du réseau polymère est élevée, plus sa T_g sera haute, proportionnellement à la quantité d'énergie nécessaire pour casser les chaînes du réseau)^{13,30}. Pour cela, des groupes photo-réliculables doivent être intégrés à des élastomères (dans un état caoutchouteux à la température de travail) : sous irradiation à une longueur d'onde λ_1 , la photo-réticulation est déclenchée et le matériau passe, après avoir atteint un certain degré de réticulation, à un état vitreux rigide. Un SMP photosensible est obtenu si cette transition (*i.e.* photo-dimérisation avec par exemple des chromophores coumarines, azobenzènes, stilbènes, spiropyran) est réversible *via* l'irradiation de l'objet à une autre longueur d'onde, λ_2 .

Les polymères à mémoire de forme peuvent également répondre à des stimuli chimiques : l'effet plastifiant d'un solvant dans lequel est immergée la pièce imprimée est employé, tout comme l'irradiation, dans le but de modifier la température de transition vitreuse du matériau, ici la réduire²³. Les modifications engendrées par application d'un stimulus reposent très souvent sur le gonflement de la structure mais trois mécanismes existent pour les

SME sensibles aux stimuli chimiques : l'assouplissement ou le gonflement du réseau et la dissolution du composé de transition. Les polymères à mémoire de forme dont le réseau gonfle par absorption du solvant *i.e.* gels à changement de forme (SCGs) ou hydrogels, parfois considérés comme une sous-catégorie des SMPs « classiques », ont été particulièrement étudiés.

4. Gels et hydrogels

Les gels sont définis comme des systèmes partiellement solides présentant une phase liquide (solvant) emprisonnée de manière physique et/ou chimique dans le réseau 3D formé par les molécules gélifiantes. Des propriétés physico-chimiques de ces molécules et de leur affinité avec le solvant dépend la formation d'un gel (thermo)dynamiquement stable. Selon la nature du solvant, les gels peuvent être divisés en deux catégories : les hydrogels et les organogels³¹.

4.1 Les hydrogels

Les hydrogels sont une classe de polymères hydrophiles et insolubles grâce à leurs réseaux réticulés chimiquement (liaisons covalentes) ou physiquement (*e.g.* forces de Van der Waals, interactions électrostatiques...). Les hydrogels présentent des propriétés d'hydrophilie, de flexibilité et de biocompatibilité grâce à leur nature et leur caractéristique (affinité aqueuse, texture souple, facilité de dispersion). Une de leur particularité régulièrement exploitée pour l'impression 4D est l'absorption/la désorption d'une quantité plus ou moins importante d'eau (selon la densité de réticulation et le degré de miscibilité entre les chaînes polymères et les molécules du solvant), entraînant des changements dans leur volume. En comparaison avec celle des SMPs « classiques », la programmation des hydrogels est facilitée puisqu'ils ne nécessitent pas d'être conformés dans une seconde configuration pour que le changement de forme se produise. La couleur, la forme/le volume, les propriétés physico-chimiques et

biologiques des hydrogels dits « intelligents » peuvent être modifiés de manière contrôlée via l'application de stimuli en complément de la présence d'eau tels que la température, le pH, la concentration en ions, les champs magnétique et électrique^{13,23,31-33}.

Parmi les hydrogels sensibles à d'autres stimuli les plus étudiés se trouvent l'acide hyaluronique, les alginates, le poly(*N*-isopropylacrylamide) et le poly(*N,N*-diméthylacrylamide)³⁴. Chaque technique d'impression sera choisie en fonction des matériaux à imprimer et de leurs propriétés : par exemple, pour être imprimés en SLA, les hydrogels doivent présenter une grande transparence tandis que les hydrogels imprimés par FDM ou DIW doivent présenter des propriétés de fluidification par cisaillement. Des composites (*e.g.* avec une matrice composée d'un hydrogel ou d'un polymère non sensible au stimulus appliqué) peuvent également être mis au point pour moduler la réponse aux stimuli autres que l'eau et déclencher une transformation complexe (*e.g.* pliage, torsion...) et/ou localisée. Un exemple de transformation obtenue par un tel système est présenté en Figure 1. De même, il existe des structures stratifiées pour lesquelles des disparités entre les couches actives (*i.e.* hydrogels intelligents) et les couches passives (*e.g.* hydrogels non intelligents, polymères) sont obtenues sous un deuxième stimulus. Dans la majorité des cas, l'objet recouvre sa forme initiale lorsqu'il est retiré du milieu aqueux et séché^{5,32}. Ce type d'effet de changement de forme offre par ailleurs un contraste très marqué avec celui, point par point et irréversible, des SMPs « classiques »⁵.

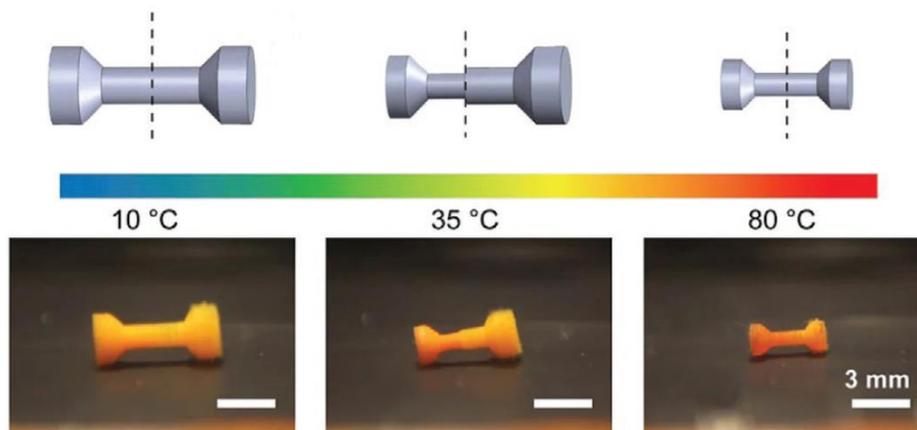


Figure 1: Exemple de transformation d'une structure bi-composante selon la température de l'eau dans laquelle elle est immergée³²

Pour améliorer les propriétés des hydrogels, réputées pour être insuffisantes pour des applications industrielles (avant leur amélioration ces dernières années³⁵), une voie d'étude envisagée est la combinaison, au sein d'un même hydrogel, de deux réseaux polymères complémentaires qui assureraient la cohésion et l'intégrité structurale du matériau³⁶. Des fibres peuvent également être ajoutées à la résine lors de son impression ; outre leur impact sur les propriétés mécaniques, elles vont influencer le comportement du matériau lors de son immersion dans l'eau (*i.e.* absorption anisotrope de l'eau le long des fibres)^{20,37}. Grâce à leur biocompatibilité¹³, de nombreux hydrogels ont été étudiés avec comme application finale visée le domaine médical (*e.g.* relargage contrôlé de composés biologiquement actifs (avec des hydrogels chargés par des médicaments ou des anticorps), développement d'implants artificiels, pansements, lentilles de contact...)²⁰. Hormis ces applications, les hydrogels peuvent être utilisés dans des capteurs, des appareils flexibles, en robotique et dans les revêtements³¹. Les hydrogels présentent généralement des propriétés d'autoréparation *via* la création de nouvelles liaisons dans la structure grâce aux forces d'attraction électrostatiques. Des hydrogels intelligents basés sur des procédés biomimétiques sont également envisagés pour les soins et la reconstitution de tissus endommagés. Cependant, les hydrogels présentent généralement des durées de vie limitées, particulièrement lorsqu'ils sont placés hors solvant trop longtemps (à cause d'une évaporation trop importante de ce dernier), c'est pourquoi ils sont destinés à des usages en milieu aqueux et temporellement restreints. De plus, leur température d'utilisation ne peut être trop faible au risque que l'eau qu'ils contiennent ne gèle et entraîne une perte de flexibilité et de biocompatibilité.

4.2 Les organogels

Lorsqu'un solvant organique (incluant les huiles végétales et les minéraux) est utilisé en combinaison d'un réseau réticulé (*i.e.* 3D), les gels sont définis comme organogels. Ceux-ci peuvent être, selon le mécanisme de réticulation impliqué, divisés en gels chimiques (*i.e.* réseau

polymère comportant des liaisons covalentes) ou gels physiques (*i.e.* basés sur des interactions intermoléculaires fortes mais non covalentes). Parmi ces derniers se trouvent les organogélateurs de faible masse molaire (LMOGs) et les gélateurs organiques polymériques (POGs)³¹. Les organogels chimiques, basés sur des réactions de systèmes monomère/agent de réticulation ou oligomère/précurseur (*e.g.* copolymérisation, photopolymérisation), présentent comparativement aux LMOGs et aux POGs des propriétés de résistance et de robustesse plus importantes. Les LMOGs regroupent des molécules bio-sourcées comme les sucres (et leurs dérivés), les dérivés de glucides et de vitamines ou des molécules synthétiques comme l'acide 12-hydroxystéarique (12-HSA) et les dérivées de la L-alanine (un acide aminé) tandis que le polyéthylène (et ses copolymères), le poly(méthacrylate de méthyle) ou le sulfonate d'allyle de sodium et ses copolymères font partie des nombreux POGs étudiés.

Un prérequis pour la formation d'un organogel est la dispersion ou la fusion complète des gélateurs dans le solvant organique (ou le mélange de solvants) ; c'est pourquoi l'influence des paramètres de celui-ci (*e.g.* degré d'affinité avec le réseau, paramètre de solubilité (SP)) doit constituer la première étape de l'étude. En fonction du solvant infiltré dans le réseau polymère, les organogels peuvent présenter des caractéristiques d'un liquide comme une déformabilité et une élasticité importantes ou encore une grande souplesse. Cependant, selon la quantité de solvant piégé dans le réseau, les organogels présentent des contradictions dans leurs propriétés mécaniques : la fragilité des gels augmente avec l'augmentation d'une quantité déjà importante de solvant tandis qu'il perd, lorsque cette quantité est trop faible, tout ou partie des propriétés d'un liquide précédemment citées. Outre ce paramètre à prendre en compte et à ajuster et tout comme les hydrogels, les organogels présentent des propriétés et des fonctionnalités uniques, facilement ajustables (*e.g.* une viscoélasticité marquée ou un comportement thixotropique pour les gels physiques) grâce à la diversité des composants du gel.

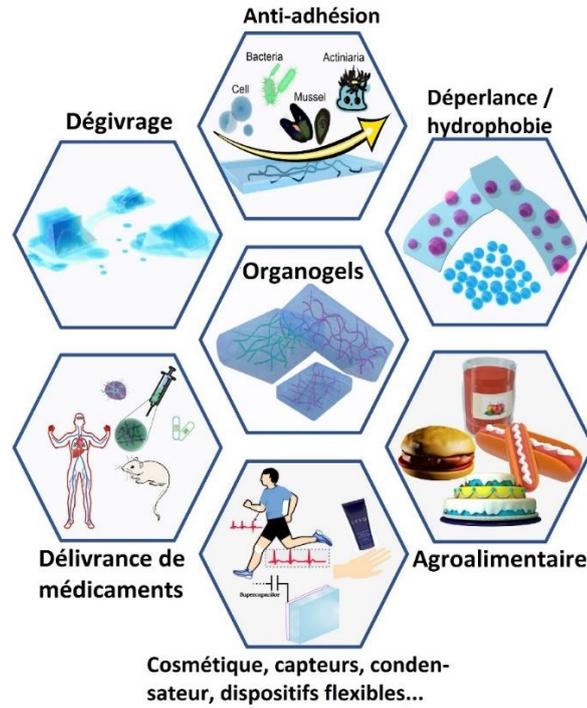


Figure 2: Exemples d'application des organogels

Les organogels trouvent leurs applications dans différents domaines comme représentés en Figure 2³¹. Certaines de ces applications sont spécifiques aux organogels comme la mise à profit des propriétés de très faible adhésion (dus à la combinaison d'un réseau polymère hydrophobe et d'une faible tension de surface du solvant organique) dans les systèmes antiadhésifs, de dégivrage (par la réduction des frictions mécaniques) et les revêtements antisalissures. Des applications dans le domaine agroalimentaire (*e.g.* remplacement des acides gras trans et saturés), des cosmétiques, de la microfluidique et des systèmes de filtration ont également été étudiées. Ces applications mettent également en avant la gamme de température d'utilisation des organogels, plus large que celle des hydrogels (points de congélation et d'ébullition respectivement plus faible et plus haut). De plus, l'ajustement de l'hydrophobie des solvants utilisés mène à une universalité et une flexibilité dans l'utilisation de ces gels, que ce soit dans des conditions hydrophiles ou hydrophobes.

5. Élastomères cristaux liquides

Les élastomères cristaux liquides (LCEs) sont une classe de matériaux répondant de manière importante et réversible à certains stimuli (précédemment cités) par des changements de forme anisotropes, plus précisément ils ont la possibilité de commuter entre un état mésomorphe (*i.e.* cristal liquide) et un état isotrope^{5,38}. En conséquence, les LCEs combinent les propriétés élastiques des élastomères et les propriétés anisotropes des cristaux liquides³⁹. Pour rappel, les élastomères sont des polymères viscoélastiques et amorphes (même si des sites cristallins sont susceptibles d'être créés lors de leur étirement), constitués de longues chaînes de polymères maintenues entre-elles par de faibles forces intermoléculaires. Ils présentent des propriétés élastiques (*i.e.* élongation à la rupture) importantes et peuvent revenir à leur forme initiale après déformation grâce à un faible degré de réticulation. Ce dernier est par ailleurs nécessaire pour augmenter les propriétés thermomécaniques de l'élastomère pur (*e.g.* élasticité, force, rigidité et résilience). Les autres caractéristiques des élastomères sont, entre-autres, des températures de transition vitreuse T_g basses (souvent négatives), une hydrophobie, des propriétés d'isolation, d'adhésion et des propriétés de résistance à la rupture et à l'abrasion⁴⁰. Quant à eux, les cristaux liquides (LCs) sont des molécules anisotropes qui présentent des phases intermédiaires entre deux mésophases, *i.e.* la phase cristalline et la phase liquide isotrope. À faible température, les molécules des LCs, appelées mésogènes, sont ordonnées dans une direction définie tandis qu'au-delà d'une température critique, *i.e.* la température de transition de phase nématique à isotrope T_{NI} , elles perdent en partie ou en totalité cet ordre et se détendent, entraînant un retrait le long de la direction dans laquelle les mésogènes étaient précédemment ordonnés et une expansion perpendiculaire à celle-ci.

Contrairement aux polymères à mémoire de forme et aux gels, les élastomères liquides cristaux ne nécessitent pas de contrainte externe (*i.e.* force mécanique) et/ou leur immersion

dans un solvant pour déclencher leur modification mais d'un (ou plusieurs) stimulus (stimuli) entraînant une diminution de l'ordre des monomères mésogènes au sein du matériau. De nombreuses études, dédiées aux méthodes de programmation des LCEs, démontrent leur changement de forme (jusqu'à 400 % en élongation⁴¹) après augmentation de la température (réversible par refroidissement du milieu), après absorption d'un solvant ou après irradiation dans le cas de mésogènes sensibles à la lumière (*i.e.* basée sur une isomérisation *cis – trans*)⁴¹⁻⁴³. Une étude présente également des composites LCEs/métal sous forme liquide répondant à une stimulation électrique, ouvrant possiblement la voie à la recherche de LCEs répondant à des stimuli moins classiques⁴⁴. Le caractère réversible du changement nécessite cependant la réticulation du matériau dans un état ordonné *i.e.* dans une phase nématique (les LCs sont alors responsables des changements engendrés dans le matériau *via* le processus décrit dans le paragraphe précédent). La réticulation ne va pas seulement être responsable du maintien de l'orientation des mésogènes dans une unique direction mais va également stabiliser la phase nématique, augmentant le température de transition de phase T_{NI} ⁴¹. De plus, la nature de la réaction de réticulation a un fort impact sur le comportement de changement de forme du LCE obtenu. Ces caractéristiques, combinées aux faibles T_g des élastomères, permettent de créer des matériaux possédant des propriétés variables et contrôlables *via* la variation des ratios entre les mésogènes, les agents de réticulation et les extenseurs de chaînes par rapport à la chaîne élastomère principale. Par exemple, la variation de la distance entre les mésogènes entraîne des variations dans la température de transition de phase nématique à isotrope sans impact majeur sur la densité de réticulation.

Parmi les différentes approches existant pour la synthèse des élastomères cristaux liquides, l'incorporation de mésogènes comme chaînes latérales dans des élastomères de polysiloxane (*i.e.* élastomères à chaînes latérales (SC-LCEs)) et l'incorporation de mésogènes

dans la chaîne principale (*i.e.* élastomères à chaînes principales (MC-LCEs)) *via* des réactions comme la polycondensation ou par extension de chaînes, dont des exemples de structures sont données en Schéma 5.A, sont les plus courantes⁴³.

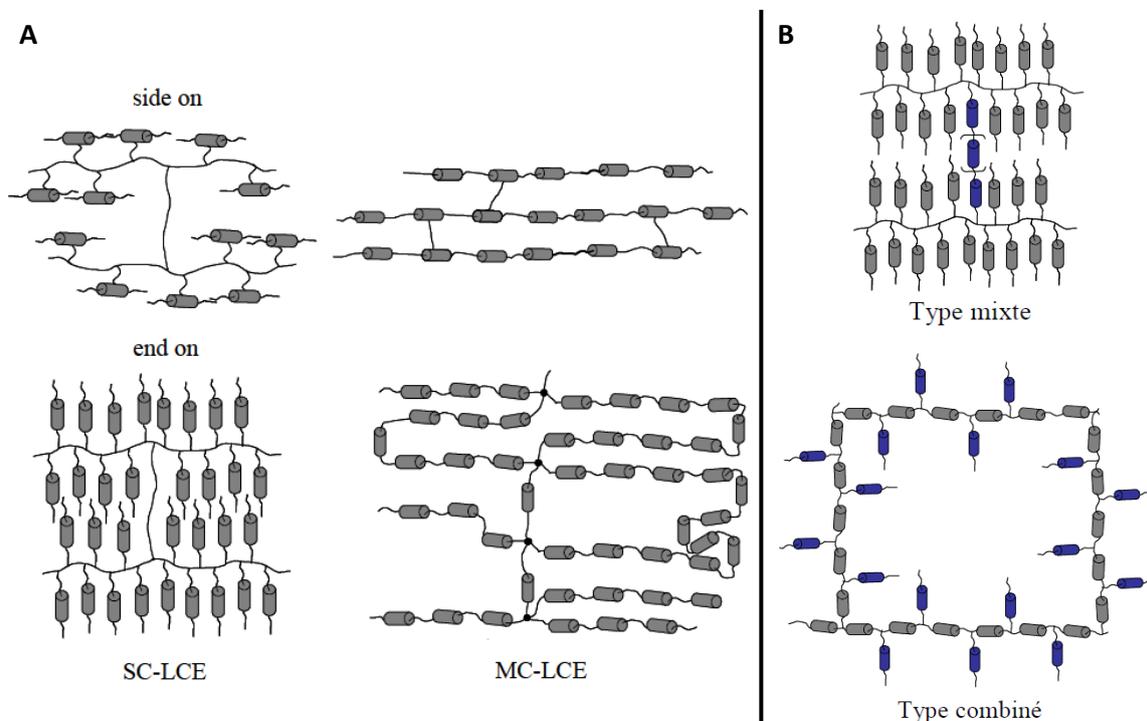


Schéma 5: Représentation de réseaux pouvant être obtenus avec (A) des élastomères cristaux liquides à chaînes latérales (SC-LCE) de type "side-on" ou "end-on" et des réseaux polymères d'élastomères à chaînes principales et (B) des élastomères cristaux liquides de types mixte ou combiné³⁹

Pour ce deuxième mécanisme, le 1,4-bis-[4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy]-2-méthylbenzène (RM82) ou le 1,4-bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2-méthylbenzène (RM257) sont employés comme mésogènes réactifs (RMs) tandis que le 2,2'-(ethylenedioxy)diethanethiol (EDDT) ou le *n*-butylamine sont utilisés comme extenseurs de chaînes, qui ont également pour rôle de lier les RMs (le plus souvent au travers d'une réaction d'addition « click » catalysée par une espèce nucléophile)⁵. Grâce au couplage direct des mésogènes dans la chaîne polymère principale (MC-LCEs), une élongation plus importante de l'objet en fonction de la température est attendue. Parmi les SC-LCEs se distinguent les LCEs « side on » (ou polymères en haltère) et les LCEs « end-on » en fonction du point d'attachement du mésogène sur la chaîne polymère. Les élastomères « side-on », montrant des élongations

jusqu'à 35 à 40 % lors de la transition de phases nématique-isotrope, présentent l'avantage d'un comportement similaire à celui des MC-LCEs grâce à leur mode de préparation qui engendre des polymères de faible indice de polydispersité. Ces élastomères peuvent également être dopés (*e.g.* avec des nanotubes de carbone) pour augmenter les vitesses de transition de phase et donc d'activation des matériaux⁴⁵. La diminution de la T_{NI} et des phénomènes d'hystérésis ont cependant pu être observés pour ces matériaux dopés, qui conservaient par ailleurs la même élongation maximale que pour l'élastomère non dopé. Ces différentes structures, représentées en Schéma 5.B, peuvent également être combinées pour former des polymères mixtes ou des polymères combinés et ainsi moduler les propriétés finales de l'objet.

Les techniques d'impression 3D basées sur une extrusion sont particulièrement adaptées à ces matériaux (*e.g.* de nombreuses études utilisent le processus de Direct Ink Writing ou de HOT-DIW lorsque la résine est chauffée pendant le processus⁴³) puisqu'elles entraînent l'alignement des molécules lors du passage au travers de la buse³⁸. Les propriétés rhéologiques (*e.g.* fluidification sous cisaillement) du matériau à la température d'impression sont donc déterminantes pour la processabilité de l'encre. De plus, les techniques d'impression (DIW, DLP...) offrent la possibilité d'imprimer des objets à partir d'une encre comportant différentes structures de LCEs ou encore la possibilité d'obtenir un gradient dans l'alignement des mésogènes, menant au déclenchement séquentiel des transformations à une température unique. À partir de ces encres, des structures intelligentes répondant de manière contrôlée (*e.g.* impression de structures présentant une anisotropie) à leurs environnements peuvent être imprimées. Un exemple de ces objets est donné en Figure 3 : il s'agit d'un LCE de 1 mm d'épaisseur, imprimé en Direct Ink Writing fonctionnant à haute température (HOT-DIW) (impression réalisée à 50 °C, avec une buse d'extrusion de 250 μm dans l'étude) et pouvant soulever un poids de 20 g (soit environ 1000 fois son propre poids) après sa contraction

(perpendiculairement à la direction d'impression) lorsqu'il est chauffé au-delà de sa température de transition de phase T_{NI} (95°C)⁵.

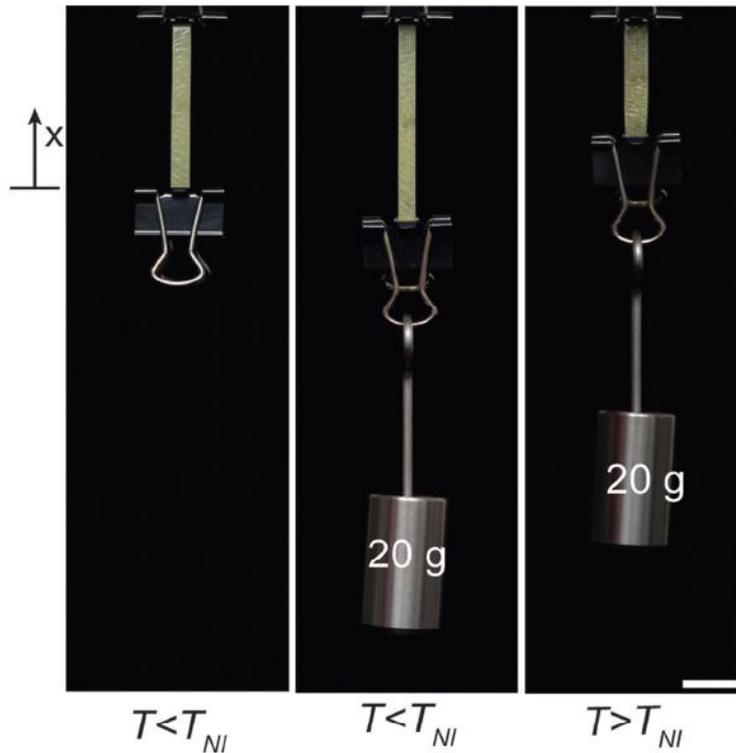


Figure 3: Exemple de LCE (épaisseur 1 mm) imprimé par HOT-DIW et de son utilisation comme actionneur⁴³

Grâce à une répétabilité des cycles de changement(s) importante, à un ajustement relativement simple des propriétés physicochimiques et à une activation sous haute sollicitation, les LCEs trouvent facilement leurs applications dans le domaine médical, avec la mise au point de muscles artificiels, dans le domaine de la robotique molle, des capteurs et pour l'impression d'architectures fonctionnelles dynamiques^{41-43,46}.

6. Autres polymères pour l'impression 4D

Grâce à l'intérêt croissant porté à l'impression 4D et à ses applications concrètes, des recherches ont pu être menées sur le développement de nouveaux systèmes polymériques pour compléter les polymères à mémoire de forme, les gels et les élastomères cristaux liquides.

6.1 Les composites polymères-particules

Les composites polymères-particules (PPCs) sont la combinaison de polymère qui ne présente pas de propriétés de mémoire de forme et de particules fines et/ou microscopiques qui sont majoritairement à l'origine de la fonctionnalité du composite et qui lui apporte les propriétés non accessibles avec le polymère pur⁵. La grande variété des polymères et des particules disponibles rend quasiment illimitée la mise au point de PPCs avec des propriétés spécifiques et parfois nouvelles pour l'impression 4D, toutes techniques confondues (FDM, SLS, SLA, DLP...). Contrairement aux SMPs, les PPCs présentent l'avantage de modifications réversibles sans étape de reprogrammation de l'objet.

Plusieurs stimuli peuvent être appliqués aux composites polymères-particules pour déclencher leurs réponses. L'un des stimuli auquel ils sont particulièrement soumis est l'application d'un champ magnétique d'intensité contrôlée. En effet, des nanoparticules de fer (Fe_3O_4) ou des clusters de nanoparticules magnétiques (MNCs) peuvent être introduits dans des polymères et entraîner des changements de forme, de couleur ou de propriétés lorsqu'ils sont soumis à ces forces⁵. Par exemple, de nombreux articles ont été publiés sur l'impression 4D de PPCs (ou d'hydrogels imprimés à partir de PPCs) sensibles aux champs magnétiques et y répondant par un changement de forme ou par une forme de motricité⁴⁷⁻⁴⁹. Outre des particules magnétiques, des microparticules de cire, de $BaTiO_3$ peuvent être utilisées pour imprimer des PPCs adaptant leur forme sous tension ou présentant des propriétés piézoélectriques renforcées⁵⁰⁻⁵².

D'autres combinaisons, plus novatrices et précurseuses, ont également été reportées, comme l'utilisation de zéolithes comme particules ou l'impression de matériaux présentant des transitions de spin aussi appelées « spin-crossover » (SCO)^{53,54}. Dans l'étude des composites polymère-zéolithe qui possèdent un comportement similaire à celui des hydrogels thermosensibles et réversibles, un effet déliant a été observé lorsque le matériau est chauffé au-

delà de 600 °C, permettant le retrait de la partie organique pour conserver uniquement la structure zéolithe microporeuse. Le spin-crossover est un phénomène qui implique quant à lui une inversion de spin (de faible à haut et inversement) de complexes de métal de transition sous stimulus externe (*e.g.* température), transition accompagnée d'un changement de volume et/ou de couleur du composé.

6.2 Les polymères « vivants »

Une avancée de ces dernières années dans l'impression 4D se base sur des polymères obtenus par une polymérisation radicalaire contrôlée (CRP), appelés polymères « vivants » bien que les caractéristiques d'une polymérisation « vivante » ne soient pas exactement les mêmes (*e.g.* lors d'une CRP, les réactions de terminaison et de transfert ne sont pas totalement supprimées). Au cours d'une CRP, la durée de vie du radical formé est augmentée *via* la transformation momentanée de ce dernier en espèce dormante, minimisant ainsi les réactions de terminaison (par réduction de la concentration du milieu en radicaux). De plus, les espèces dormantes (*e.g.* l'extrémité des chaînes de polymères) sont réactivables à tout moment de la polymérisation. Les différentes réactions contrôlées plus particulièrement étudiées sont la polymérisation radicalaire contrôlée par des nitroxydes (NMP), la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atomes (ATRP – avec l'utilisation d'un complexe de métal de transition à l'état réduit, généralement du cuivre I, captant de façon réversible un halogène présent en fin de chaîne) et la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT – basée sur l'utilisation d'un agent de transfert de type dithioester, trithiocarbonate...). Bien que cette dernière utilise le principe de transfert réversible tandis que les deux premières techniques citées reposent une terminaison réversible, ces trois mécanismes présentent une polyvalence importante et un grand contrôle sur les polymères obtenus (*e.g.* leur polydispersité, l'homogénéité de réseau...) ^{55,56}.

Les objets imprimés à partir de matériaux intelligents « vivants » ont ainsi la capacité de poursuivre la croissance des chaînes polymères après impression. De nouveaux monomères peuvent par exemple être introduits dans le réseau polymère de résines contenant un agent RAFT, après réactivation thermique ou sous irradiation de ce dernier. Les différentes recherches menées ont permis de mettre en avant l'ajout, post-impression, de nouveaux monomères/oligomères pour l'obtention de structures plus complexes et/ou de nouvelles propriétés (*e.g.* fluorescence, hydrophobicité, changement de forme ...), comme illustré en Figure 4^{19,56,58,59}.

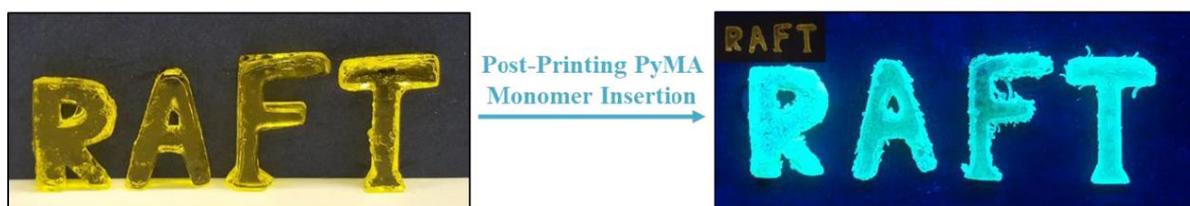


Figure 4: Exemple d'ajout par RAFT de propriété de fluorescence sous irradiation (à 365 nm) via l'ajout post-impression d'un monomère fonctionnel (méthacrylate de 1-pyrenemethyl (PyMA))⁵⁷

6.3 Polymères autocicatrisants/autoréparants

Même si les réseaux de polymères réticulés *via* des liaisons covalentes présentent des capacités de mémoire de forme non négligeables, leur utilisation est très limitée dans de nombreux domaines puisqu'ils présentent une faible capacité de reconfiguration, de recyclage et/ou de reproductibilité. C'est la raison pour laquelle des réseaux dynamiques basés sur des interactions non covalentes (liaison hydrogène, liaison électrostatique, chimie de coordination métal ion, interactions π - π ...) sont de plus en plus explorés. De nombreux polymères présentant des propriétés d'auto-réparation sont créés sur la base de ces interactions, qui peuvent être induites par traitement thermique ou par irradiation²⁶.

Une deuxième méthode d'obtention de polymères présentant ces propriétés est l'utilisation d'un agent auto-réparant, comme la polycaprolactone (PCL), qui a déjà été introduit

avec succès dans des SMPs ou des résines pour des impressions par DIW, DLP ou FDM⁶⁰⁻⁶². La PCL, un polymère linéaire semi-cristallin, permet la reconnexion des parties cassées d'un objet *via* son chauffage au-delà de sa température de fusion T_m et son refroidissement subséquent. En effet, les domaines semi-cristallins, au-delà de la T_m , sont déformables et mobiles et se diffusent dans la matrice polymère de l'objet (dont les différentes parties sont accolées). Par refroidissement de la pièce, les chaînes linéaires de la PCL se reforment en un domaine cristallin dans l'ensemble de la pièce, lui redonnant son intégrité.

7. Futur de l'impression 4D

Bien que de nombreux progrès ont été faits dans le domaine de l'impression 4D pour la mise au point de nouveaux matériaux hautement personnalisables répondant à des stimuli toujours plus poussés et variés et pour des applications très diverses, des avancées doivent encore être réalisées, que ce soit en termes de logiciels de conception, de machines d'impression et de matériaux^{5,16}. Concernant ces derniers, plusieurs points sont notamment à améliorer : le manque de matériaux présentant des performances élevées, plus spécifiquement en terme de propriétés mécaniques des structures comme la dureté et la rigidité (la majorité des matériaux étudiés actuellement en impression 4D sont mous pour permettre une déformation facilitée), la maîtrise de ces propriétés pendant la transformation de l'objet (qu'elles soient fixes ou modifiées en même temps que l'objet), la complexité des mouvements réalisables dans des temps corrects, l'étude de la dégradation des matériaux au fil des cycles de déformation (et son possible impact sur son environnement)...

7.1 Impression multi-matériaux

L'impression multi-matériaux est devenue une caractéristique importante en impression 3D, permettant la fabrication directe d'objets multi-composants présentant des propriétés

différentes plutôt que leur assemblage manuel en post-traitement. Parmi les différentes techniques d'impression, la FDM, le DIW et le PolyJet sont les plus adaptées puisque des buses d'extrusion indépendantes peuvent être ajoutées. Selon les définitions, l'impression multi-matériaux en impression 4D nécessite qu'au minimum un ou tous les composants présentent des propriétés de changement de forme/de couleur/ de propriétés sous stimuli⁵. Ainsi, des objets présentant des phases actives et des phases passives ou des objets répondant de manière uniforme ou non (*e.g.* matériaux de températures de transition vitreuse différentes) à un même stimulus ou à des stimuli différents peuvent être mis au point par impression 4D, comme montré dans la Figure 5^{25,63,64}.



Figure 5: Exemple d'objets multi-matériaux répondant à l'augmentation de la température (au-delà de leur température d'activation) par un déploiement et un changement de couleur⁶⁵

Dans les impressions multi-matériaux, le design et la disposition des matériaux sont les facteurs intrinsèques qui détermineront les degrés de changement des pièces obtenues. Cependant, la combinaison de différents matériaux peut être à l'origine de la création d'interfaces et de disparités dans les propriétés physiques du composites (*e.g.* expansion thermique pouvant entraîner des fissures aux interfaces), diminuant ainsi la durabilité des objets¹⁵.

7.2 Perspectives

Si des recherches sont menées pour le développement de nouveaux matériaux pour l'impression 4D, il est également nécessaire de faire évoluer les imprimantes et les logiciels de CAD pour la conception de pièces multifonctionnelles par exemple. Ces derniers doivent notamment prendre en compte le matériau intelligent avec lequel l'impression est réalisée, les exigences structurelles et géométriques finales mais aussi les changements (plus particulièrement de forme) que subissent ces matériaux¹⁶.

En ce qui concerne les techniques d'impression et les imprimantes, des efforts doivent, tout comme en impression 3D, être faits pour les rendre plus rapides et plus économiques. Un autre challenge (commun aux impressions 3D/4D) est l'impression de pièces de plus grande taille. Des techniques encore peu utilisées doivent également être considérées, comme la lithographie multi-photons (MPL) qui permet la mise au point d'objets de haute résolution comportant des propriétés microscopiques ou eux-mêmes imprimés à l'échelle microscopique⁵.

Par ces développements, l'enjeu majeur d'un usage pratique et à l'échelle industrielle de ces structures directement après leur impression pourrait être relevé. Quoiqu'il en soit, par les développements vus au cours de ce chapitre, l'impression 4D contribue, en tant que technologie émergente, à améliorer notre impact environnemental par la réduction de la dépense des ressources naturelles, des coûts à long terme et en offrant une alternative plus écoresponsable à des objets existants.

Références

- (1) Vahabi, H.; Laoutid, F.; Mehrpouya, M.; Saeb, M. R.; Dubois, P. Flame Retardant Polymer Materials: An Update and the Future for 3D Printing Developments. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2021**, *144*, 100604. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100604>.
- (2) Phadke, A.; Zhang, C.; Arman, B.; Hsu, C.-C.; Mashelkar, R. A.; Lele, A. K.; Tauber, M. J.; Arya, G.; Varghese, S. Rapid Self-Healing Hydrogels. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (12), 4383–4388. <https://doi.org/10.1073/pnas.1201122109>.
- (3) Cui, H.; Miao, S.; Esworthy, T.; Lee, S.; Zhou, X.; Hann, S. Y.; Webster, T. J.; Harris, B. T.; Zhang, L. G. A Novel Near-Infrared Light Responsive 4D Printed Nanoarchitecture with Dynamically and Remotely Controllable Transformation. *Nano Res.* **2019**, *12* (6), 1381–1388. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2340-9>.
- (4) Rayate, A.; Jain, P. K. A Review on 4D Printing Material Composites and Their Applications. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5* (9, Part 3), 20474–20484. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.424>.
- (5) Imrie, P.; Jin, J. Polymer 4D Printing: Advanced Shape-Change and Beyond. *J. Polym. Sci.* **2022**, *60* (2), 149–174. <https://doi.org/10.1002/pol.20210718>.
- (6) Dadbakhsh, S.; Speirs, M.; Kruth, J.-P.; Schrooten, J.; Luyten, J.; Van Humbeeck, J. Effect of SLM Parameters on Transformation Temperatures of Shape Memory Nickel Titanium Parts. *Adv. Eng. Mater.* **2014**, *16* (9), 1140–1146. <https://doi.org/10.1002/adem.201300558>.
- (7) Uchino, K. Antiferroelectric Shape Memory Ceramics. *Actuators* **2016**, *5* (2), 11. <https://doi.org/10.3390/act5020011>.
- (8) Zafar, M. Q.; Zhao, H. 4D Printing: Future Insight in Additive Manufacturing. *Met. Mater. Int.* **2020**, *26* (5), 564–585. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00441-w>.
- (9) Joshi, S.; Rawat, K.; C, K.; Rajamohan, V.; Mathew, A. T.; Koziol, K.; Kumar Thakur, V.; A.s.s, B. 4D Printing of Materials for the Future: Opportunities and Challenges. *Appl. Mater. Today* **2020**, *18*, 100490. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100490>.
- (10) Tibbits, S. The emergence of “4D printing” https://www.ted.com/talks/skylar_tibbits_the_emergence_of_4d_printing (accessed 2022-04-11).
- (11) Bagheri, A.; Bainbridge, C. W. A.; Engel, K. E.; Qiao, G. G.; Xu, J.; Boyer, C.; Jin, J. Oxygen Tolerant PET-RAFT Facilitated 3D Printing of Polymeric Materials under Visible

- LEDs. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (2), 782–790. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01076>.
- (12) Stella Mathews, A.; Abraham, S.; Kumar Kumaran, S.; Fan, J.; Montemagno, C. Bio Nano Ink for 4D Printing Membrane Proteins. *RSC Adv.* **2017**, *7* (66), 41429–41434. <https://doi.org/10.1039/C7RA07650A>.
- (13) Zhou, W.; Qiao, Z.; Nazarzadeh Zare, E.; Huang, J.; Zheng, X.; Sun, X.; Shao, M.; Wang, H.; Wang, X.; Chen, D.; Zheng, J.; Fang, S.; Li, Y. M.; Zhang, X.; Yang, L.; Makvandi, P.; Wu, A. 4D-Printed Dynamic Materials in Biomedical Applications: Chemistry, Challenges, and Their Future Perspectives in the Clinical Sector. *J. Med. Chem.* **2020**, *63* (15), 8003–8024. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.9b02115>.
- (14) Yang, Y.; Chen, Y.; Wei, Y.; Li, Y. 3D Printing of Shape Memory Polymer for Functional Part Fabrication. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2016**, *84* (9), 2079–2095. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7843-2>.
- (15) Choong, Y. Y. C.; Maleksaeedi, S.; Eng, H.; Wei, J.; Su, P.-C. 4D Printing of High Performance Shape Memory Polymer Using Stereolithography. *Mater. Des.* **2017**, *126*, 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.049>.
- (16) Subeshan, B.; Baddam, Y.; Asmatulu, E. Current Progress of 4D-Printing Technology. *Prog. Addit. Manuf.* **2021**, *6* (3), 495–516. <https://doi.org/10.1007/s40964-021-00182-6>.
- (17) Alshahrani, H. A. Review of 4D Printing Materials and Reinforced Composites: Behaviors, Applications and Challenges. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2021**, *6* (2), 167–185. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.03.006>.
- (18) Lui, Y. S.; Sow, W. T.; Tan, L. P.; Wu, Y.; Lai, Y.; Li, H. 4D Printing and Stimuli-Responsive Materials in Biomedical Aspects. *Acta Biomater.* **2019**, *92*, 19–36. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.05.005>.
- (19) Bagheri, A.; Bainbridge, C.; Jin, J. Visible Light-Induced Transformation of Polymer Networks. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (7), 1896–1904. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00458>.
- (20) Miao, S.; Castro, N.; Nowicki, M.; Xia, L.; Cui, H.; Zhou, X.; Zhu, W.; Lee, S.; Sarkar, K.; Vozzi, G.; Tabata, Y.; Fisher, J.; Zhang, L. G. 4D Printing of Polymeric Materials for Tissue and Organ Regeneration. *Mater. Today* **2017**, *20* (10), 577–591. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.06.005>.
- (21) Adams, A.; Malkoc, A.; La Belle, J. T. The Development of a Glucose Dehydrogenase 3D-Printed Glucose Sensor: A Proof-of-Concept Study. *J. Diabetes Sci. Technol.* **2018**, *12* (1), 176–182. <https://doi.org/10.1177/1932296817715272>.

- (22) Huang, X.; Panahi-Sarmad, M.; Dong, K.; Li, R.; Chen, T.; Xiao, X. Tracing Evolutions in Electro-Activated Shape Memory Polymer Composites with 4D Printing Strategies: A Systematic Review. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2021**, *147*, 106444. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106444>.
- (23) Lee, A. Y.; An, J.; Chua, C. K. Two-Way 4D Printing: A Review on the Reversibility of 3D-Printed Shape Memory Materials. *Engineering* **2017**, *3* (5), 663–674. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.05.014>.
- (24) Pradhan, S.; Kumar Sahu, S.; Pramanik, J.; Dhar Badgayan, N. An Insight into Mechanical & Thermal Properties of Shape Memory Polymer Reinforced with Nanofillers; a Critical Review. *Mater. Today Proc.* **2022**, *50*, 1107–1112. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.504>.
- (25) Yu, K.; Ritchie, A.; Mao, Y.; Dunn, M. L.; Qi, H. J. Controlled Sequential Shape Changing Components by 3D Printing of Shape Memory Polymer Multimaterials. *Procedia IUTAM* **2015**, *12*, 193–203. <https://doi.org/10.1016/j.piutam.2014.12.021>.
- (26) Wei, M.; Zhan, M.; Yu, D.; Xie, H.; He, M.; Yang, K.; Wang, Y. Novel Poly(Tetramethylene Ether)Glycol and Poly(ϵ -Caprolactone) Based Dynamic Network via Quadruple Hydrogen Bonding with Triple-Shape Effect and Self-Healing Capacity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (4), 2585–2596. <https://doi.org/10.1021/am507575z>.
- (27) Bodaghi, M.; Damanpack, A. R.; Liao, W. H. Adaptive Metamaterials by Functionally Graded 4D Printing. *Mater. Des.* **2017**, *135*, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.069>.
- (28) Wang, C. C.; Huang, W. M.; Ding, Z.; Zhao, Y.; Purnawali, H. Cooling-/Water-Responsive Shape Memory Hybrids. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72* (10), 1178–1182. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.03.027>.
- (29) Ban, J.; Mu, L.; Yang, J.; Chen, S.; Zhuo, H. New Stimulus-Responsive Shape-Memory Polyurethanes Capable of UV Light-Triggered Deformation, Hydrogen Bond-Mediated Fixation, and Thermal-Induced Recovery. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (28), 14514–14518. <https://doi.org/10.1039/C7TA04463A>.
- (30) Snyder, E. A.; Tong, T. H. Towards Novel Light-Activated Shape Memory Polymer: Thermomechanical Properties of Photo-Responsive Polymers. *MRS Online Proc. Libr.* **2005**, *872* (1), 186. <https://doi.org/10.1557/PROC-872-J18.6>.
- (31) Zeng, L.; Lin, X.; Li, P.; Liu, F.-Q.; Guo, H.; Li, W.-H. Recent Advances of Organogels: From Fabrications and Functions to Applications. *Prog. Org. Coat.* **2021**, *159*, 106417. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106417>.

- (32) Champeau, M.; Heize, D. A.; Viana, T. N.; de Souza, E. R.; Chinellato, A. C.; Titotto, S. 4D Printing of Hydrogels: A Review. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (31). <https://doi.org/10.1002/adfm.201910606>.
- (33) Lendlein, A.; Kelch, S. Shape-Memory Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (12), 2034–2057. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020617\)41:12<2034::AID-ANIE2034>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020617)41:12<2034::AID-ANIE2034>3.0.CO;2-M).
- (34) Dong, Y.; Wang, S.; Ke, Y.; Ding, L.; Zeng, X.; Magdassi, S.; Long, Y. 4D Printed Hydrogels: Fabrication, Materials, and Applications. *Adv. Mater. Technol.* **2020**, *5* (6), 2000034. <https://doi.org/10.1002/admt.202000034>.
- (35) Zhang, X. N.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Recent Advances in 3D Printing of Tough Hydrogels: A Review. *Compos. Part B Eng.* **2022**, *238*, 109895. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109895>.
- (36) Li, Y.; Yang, L.; Zeng, Y.; Wu, Y.; Wei, Y.; Tao, L. Self-Healing Hydrogel with a Double Dynamic Network Comprising Imine and Borate Ester Linkages. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (15), 5576–5583. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01301>.
- (37) Gladman, A. S.; Matsumoto, E. A.; Nuzzo, R. G.; Mahadevan, L.; Lewis, J. A. Biomimetic 4D Printing. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (4), 413–418. <https://doi.org/10.1038/nmat4544>.
- (38) Ambulo, C. P.; Burroughs, J. J.; Boothby, J. M.; Kim, H.; Shankar, M. R.; Ware, T. H. Four-Dimensional Printing of Liquid Crystal Elastomers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (42), 37332–37339. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11851>.
- (39) Bispo, M.; Donnio, B.; Guillon, D. Les élastomères cristaux liquides. *Ciênc. E Tecnol. Mater.* **2007**, *19* (1).
- (40) Parameswaranpillai, J.; Midhun Dominic, C. D.; Mavinkere Rangappa, S.; Siengchin, S.; Ozbakkaloglu, T. 1 - Introduction to Elastomers. In *Elastomer Blends and Composites*; Rangappa, S. M., Parameswaranpillai, J., Siengchin, S., Ozbakkaloglu, T., Eds.; Elsevier, 2022; pp 1–9. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85832-8.00002-X>.
- (41) Saed, M. O.; Ambulo, C. P.; Kim, H.; De, R.; Raval, V.; Searles, K.; Siddiqui, D. A.; Cue, J. M. O.; Stefan, M. C.; Shankar, M. R.; Ware, T. H. Molecularly-Engineered, 4D-Printed Liquid Crystal Elastomer Actuators. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (3), 1806412. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806412>.
- (42) Zhang, C.; Lu, X.; Fei, G.; Wang, Z.; Xia, H.; Zhao, Y. 4D Printing of a Liquid Crystal Elastomer with a Controllable Orientation Gradient. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (47), 44774–44782. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18037>.

- (43) Kotikian, A.; Truby, R. L.; Boley, J. W.; White, T. J.; Lewis, J. A. 3D Printing of Liquid Crystal Elastomeric Actuators with Spatially Programed Nematic Order. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (10), 1706164. <https://doi.org/10.1002/adma.201706164>.
- (44) Sun, J.; Wang, Y.; Liao, W.; Yang, Z. Ultrafast, High-Contractile Electrothermal-Driven Liquid Crystal Elastomer Fibers towards Artificial Muscles. *Small Weinh. Bergstr. Ger.* **2021**, *17* (44), e2103700. <https://doi.org/10.1002/sml.202103700>.
- (45) Naciri, J.; Srinivasan, A.; Jeon, H.; Nikolov, N.; Keller, P.; Ratna, B. R. Nematic Elastomer Fiber Actuator. *Macromolecules* **2003**, *36* (22), 8499–8505. <https://doi.org/10.1021/ma034921g>.
- (46) Li, S.; Bai, H.; Liu, Z.; Zhang, X.; Huang, C.; Wiesner, L. W.; Silberstein, M.; Shepherd, R. F. Digital Light Processing of Liquid Crystal Elastomers for Self-Sensing Artificial Muscles. *Sci. Adv.* *7* (30), eabg3677. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abg3677>.
- (47) Podstawczyk, D.; Nizioł, M.; Szymczyk, P.; Wiśniewski, P.; Guiseppi-Elie, A. 3D Printed Stimuli-Responsive Magnetic Nanoparticle Embedded Alginate-Methylcellulose Hydrogel Actuators. *Addit. Manuf.* **2020**, *34*, 101275. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101275>.
- (48) Zhang, Y.; Wang, Q.; Yi, S.; Lin, Z.; Wang, C.; Chen, Z.; Jiang, L. 4D Printing of Magnetoactive Soft Materials for On-Demand Magnetic Actuation Transformation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (3), 4174–4184. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19280>.
- (49) Wu, H.; Wang, O.; Tian, Y.; Wang, M.; Su, B.; Yan, C.; Zhou, K.; Shi, Y. Selective Laser Sintering-Based 4D Printing of Magnetism-Responsive Grippers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (11), 12679–12688. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17429>.
- (50) Grinberg, D.; Siddique, S.; Le, M.-Q.; Liang, R.; Capsal, J.-F.; Cottinet, P.-J. 4D Printing Based Piezoelectric Composite for Medical Applications. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2019**, *57* (2), 109–115. <https://doi.org/10.1002/polb.24763>.
- (51) Kim, H.; Torres, F.; Villagran, D.; Stewart, C.; Lin, Y.; Tseng, T.-L. B. 3D Printing of BaTiO₃/PVDF Composites with Electric In Situ Poling for Pressure Sensor Applications. *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302* (11), 1700229. <https://doi.org/10.1002/mame.201700229>.
- (52) Deng, H.; Zhang, C.; Sattari, K.; Ling, Y.; Su, J.-W.; Yan, Z.; Lin, J. 4D Printing Elastic Composites for Strain-Tailored Multistable Shape Morphing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (11), 12719–12725. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17618>.

- (53) Piedrahita-Bello, M.; Angulo-Cervera, J. E.; Courson, R.; Molnár, G.; Malaquin, L.; Thibault, C.; Tondu, B.; Salmon, L.; Bousseksou, A. 4D Printing with Spin-Crossover Polymer Composites. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (18), 6001–6005. <https://doi.org/10.1039/D0TC01532F>.
- (54) Zhang, Y.; Josien, L.; Salomon, J.-P.; Simon-Masseron, A.; Lalevée, J. Photopolymerization of Zeolite/Polymer-Based Composites: Toward 3D and 4D Printing Applications. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3* (1), 400–409. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01170>.
- (55) Blas, H. Polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 à la surface de particules de silice mésoporeuse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009.
- (56) Bainbridge, C. W. A.; Wangsadijaya, A.; Broderick, N.; Jin, J. Living Polymer Networks Prepared by Controlled Radical Polymerization Techniques. *Polym. Chem.* **2022**, *13* (11), 1484–1494. <https://doi.org/10.1039/D1PY01692J>.
- (57) Bagheri, A.; Engel, K. E.; Bainbridge, C. W. A.; Xu, J.; Boyer, C.; Jin, J. 3D Printing of Polymeric Materials Based on Photo-RAFT Polymerization. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (3), 641–647. <https://doi.org/10.1039/C9PY01419E>.
- (58) Xu, J.; Shanmugam, S.; Fu, C.; Aguey-Zinsou, K.-F.; Boyer, C. Selective Photoactivation: From a Single Unit Monomer Insertion Reaction to Controlled Polymer Architectures. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (9), 3094–3106. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12408>.
- (59) Bagheri, A.; Ling, H.; Bainbridge, C. W. A.; Jin, J. Living Polymer Networks Based on a RAFT Cross-Linker: Toward 3D and 4D Printing Applications. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3* (6), 2921–2930. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00048>.
- (60) Zhang, B.; Zhang, W.; Zhang, Z.; Zhang, Y.-F.; Hingorani, H.; Liu, Z.; Liu, J.; Ge, Q. Self-Healing Four-Dimensional Printing with an Ultraviolet Curable Double-Network Shape Memory Polymer System. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (10), 10328–10336. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00359>.
- (61) Peng, B.; Yang, Y.; Ju, T.; Cavicchi, K. A. Fused Filament Fabrication 4D Printing of a Highly Extensible, Self-Healing, Shape Memory Elastomer Based on Thermoplastic Polymer Blends. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (11), 12777–12788. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c18618>.
- (62) Kuang, X.; Chen, K.; Dunn, C. K.; Wu, J.; Li, V. C. F.; Qi, H. J. 3D Printing of Highly Stretchable, Shape-Memory, and Self-Healing Elastomer toward Novel 4D Printing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (8), 7381–7388. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18265>.

- (63) Bodaghi, M.; Damanpack, A. R.; Liao, W. H. Triple Shape Memory Polymers by 4D Printing. *Smart Mater. Struct.* **2018**, 27 (6), 065010. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aabc2a>.
- (64) Wu, J.; Yuan, C.; Ding, Z.; Isakov, M.; Mao, Y.; Wang, T.; Dunn, M. L.; Qi, H. J. Multi-Shape Active Composites by 3D Printing of Digital Shape Memory Polymers. *Sci. Rep.* **2016**, 6 (1), 24224. <https://doi.org/10.1038/srep24224>.
- (65) Wang, J.; Wang, Z.; Song, Z.; Ren, L.; Liu, Q.; Ren, L. Biomimetic Shape–Color Double-Responsive 4D Printing. *Adv. Mater. Technol.* **2019**, 4 (9), 1900293. <https://doi.org/10.1002/admt.201900293>.

PARTIE II :

Polymérisation sous

irradiation

proche infrarouge (NIR)

INTRODUCTION	121
<i>Références</i>	<i>124</i>
CHAPITRE I : SYSTEMES D'UPCONVERSION BASES SUR L'ANNIHILATION TRIPLET-TRIPLET (TTA-UC) POUR UNE PHOTOPOLYMERISATION DANS LE PROCHE INFRAROUGE (NIR)	127
1. GENERALITES	128
2. ÉTUDE MENEÉ ET SYSTEMES ENVISAGES	133
3. ÉTUDE DÉTAILLÉE DU SYSTÈME OPTIMISÉ	139
4. CONCLUSION	154
<i>Références</i>	<i>155</i>
<i>Annexe I</i>	<i>160</i>
CHAPITRE II : LES COMPLEXES A TRANSFERT DE CHARGE (CTC) COMME AMORCEURS POUR UNE POLYMERISATION THERMIQUE INDUITE PAR IRRADIATION PROCHE INFRAROUGE (NIR)	171
1. GENERALITES	172
2. ÉTUDE MENEÉ	182
3. CONCLUSION	194
<i>Références</i>	<i>195</i>
<i>Annexe II</i>	<i>200</i>
CHAPITRE III : FORMATION <i>IN SITU</i> D'UN PHOTOSENSIBILISATEUR PROCHE-INFRAROUGE PAR COMPLEXATION DE DÉRIVÉS DE CHALCONE PAR DU FER (III) POUR UNE POLYMERISATION THERMIQUE PHOTOINDUITE.....	203
1. GENERALITES	204
2. ÉTUDE MENEÉ	205
3. CONCLUSION	221
<i>Références</i>	<i>223</i>
<i>Annexe III</i>	<i>225</i>
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	233

Introduction

Comme présenté dans la première partie de ce travail, la lumière peut être utilisée pour déclencher une réaction de polymérisation, soit par effet direct de la lumière (*i.e.* photopolymérisation) soit par effet photothermique (*i.e.* polymérisation thermique induite par irradiation). Concernant la photopolymérisation, de nombreuses réactions sont menées sous irradiation à des longueurs d'onde du domaine de l'ultraviolet (UV) et/ou du visible (généralement entre 300 et 600 nm)^{1,2}. Ceci peut être expliqué par la grande énergie apportée au système par les photons, engendrant des réactions rapides et efficaces (avec les systèmes photoamorceurs (PIS) adaptés). Cependant, les désavantages liés à l'utilisation de ces longueurs d'onde (*e.g.* faible pénétration dans la matière, risque de lésions oculaires ou cutanées...) et le développement de sources d'irradiation proche infrarouge (NIR) moins coûteuses et plus puissantes (*e.g.* LEDs de 810 et 850 nm à plus de 9 W.cm⁻²) ont permis la recherche et le développement de systèmes plus performants pouvant être polymérisés sous irradiation par une lumière rouge et infrarouge³.

Les processus de polymérisation induits par irradiation dans le (proche)infrarouge constituent donc un sujet majeur des recherches scientifiques et seront au cœur des études abordées dans cette partie. Au cours des différentes recherches citées, l'ensemble du spectre NIR a fait l'objet d'une découpe en bandes de longueurs d'onde plus étroites, appelées fenêtres optiques : de 650 à 950 nm (*i.e.* la fenêtre thérapeutique), de 1100 à 1350 nm et de 1600 à 1870 nm. D'après les mesures d'atténuation optique, une quatrième fenêtre autour 2000 nm (2080 – 2340 nm) pourrait être définie^{4,5}. Plusieurs avantages liés à l'utilisation d'une lumière rouge/NIR plutôt qu'une lumière UV/Visible peuvent être cités : une pénétration dans le matériau plus profonde (notamment dans les tissus biologiques, le sang...) et une

diffusion plus réduite (comme exemplifié par la Figure 1⁶) donnant accès à des échantillons épais et/ou chargés, une utilisation moins risquée pour le manipulateur (pas de risque de lésions oculaires et/ou cutanées) et plus sobre d'un point de vue environnemental. Cependant, ces avantages sont contrebalancés par une limitation de taille : la faible énergie des photons émis. Effectivement, un photon NIR à 900 nm possède une énergie trois fois plus faible qu'un photon UV à 300 nm, raison pour laquelle ces longueurs d'onde étaient auparavant peu utilisées dans des applications pratiques autres que celles du domaine médical. Parmi ces dernières se trouvent les approches avec une invasion minimale voire non invasives, l'imagerie médicale pour la détection d'anomalies, les thérapies photodynamiques ou photothermiques, le relargage contrôlé de médicaments et plus récemment la désinfection bactériologique⁷⁻¹¹. Depuis quelques années, grâce au développement des sources d'irradiation et de systèmes photoamorceurs plus sensibles et réactifs à ces longueurs d'onde, les applications se sont diversifiées dans les domaines du revêtement, de la photopolymérisation, de l'optique et encore de la synthèse photochimiquement assistée^{3,12-16}.

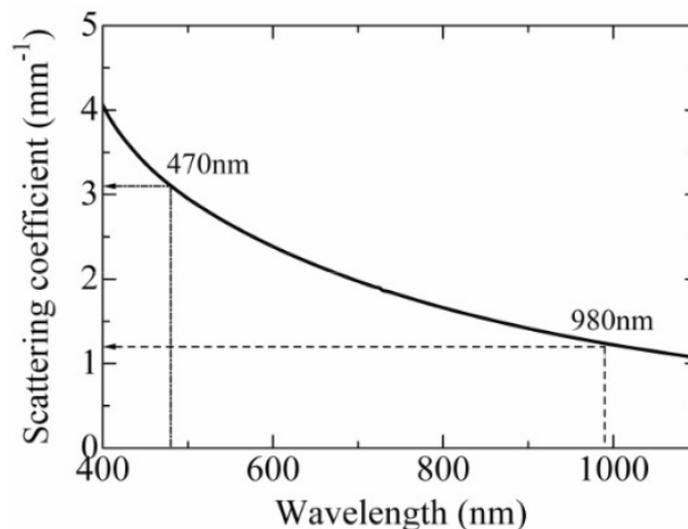


Figure 1: Évolution du coefficient de diffusion lumineuse en fonction de la longueur d'onde pour une résine composite pour le domaine dentaire⁶

Ainsi, le premier chapitre de cette partie se concentrera sur la recherche de nouveaux systèmes réactifs sous irradiation NIR (à 785 nm) et amorçant une photopolymérisation tandis que les deuxième et troisième chapitres porteront sur la polymérisation *via* l'utilisation de l'effet photothermique engendré par une irradiation à ces longueurs d'onde. Dans le but de contourner le problème de manque d'énergie des photons NIR, les systèmes recherchés dans le chapitre I se basent sur le phénomène d'UpConversion (UC) au cours duquel une irradiation de faible énergie (généralement NIR ou lumière rouge) sera convertie en une irradiation de plus haute énergie (UV/Visible). Quant à l'effet photothermique, particulièrement marqué dans le NIR, il peut être défini comme la conversion par le système de la lumière incidente en chaleur. Sur cette caractéristique a été construit le concept de polymérisation thermique induite par la lumière, qui ne fait pas intervenir d'autre concept ou réaction de photochimie que l'absorption de la lumière incidente et sur lequel porteront les chapitre II et III³.

Références

- (1) *Photoinitiators for Polymer Synthesis Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley.; Fouassier, J. P., Lalevée, J., Eds.; 2012.
- (2) *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Wiley.; Fouassier, J. P., Lalevée, J., Eds.; 2015.
- (3) Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Photoinitiators and Light Sources: Novel Developments. In *Photoinitiators*; John Wiley & Sons, Ltd, 2021; Vol. 1, pp 537–557. <https://doi.org/10.1002/9783527821297.ch15>.
- (4) Sordillo, L. A.; Pu, Y.; Pratavieira, S.; Budansky, Y.; Alfano, R. R. Deep Optical Imaging of Tissue Using the Second and Third Near-Infrared Spectral Windows. *JBO* **2014**, *19* (5), 056004. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.19.5.056004>.
- (5) Feng, Z.; Tang, T.; Wu, T.; Yu, X.; Zhang, Y.; Wang, M.; Zheng, J.; Ying, Y.; Chen, S.; Zhou, J.; Fan, X.; Zhang, D.; Li, S.; Zhang, M.; Qian, J. Perfecting and Extending the Near-Infrared Imaging Window. *Light Sci Appl* **2021**, *10* (1), 197. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00628-0>.
- (6) Uo, M.; Kudo, E.; Okada, A.; Soga, K.; Jogo, Y. Preparation and Properties of Dental Composite Resin Cured under Near Infrared Irradiation. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2009**, *22* (5), 551–554. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.22.551>.
- (7) Zhao, J.; Zhong, D.; Zhou, S. NIR-I-to-NIR-II Fluorescent Nanomaterials for Biomedical Imaging and Cancer Therapy. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6* (3), 349–365. <https://doi.org/10.1039/C7TB02573D>.
- (8) Hong, G.; Antaris, A. L.; Dai, H. Near-Infrared Fluorophores for Biomedical Imaging. *Nature Biomedical Engineering* **2017**, *1* (1), 1–22. <https://doi.org/10.1038/s41551-016-0010>.
- (9) Chen, Y.; Zhang, J.; Liu, X.; Wang, S.; Tao, J.; Huang, Y.; Wu, W.; Li, Y.; Zhou, K.; Wei, X.; Chen, S.; Li, X.; Xu, X.; Cardon, L.; Qian, Z.; Gou, M. Noninvasive in Vivo 3D Bioprinting. *Sci Adv* **2020**, *6* (23). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba7406>.
- (10) Kam, N. W. S.; O’Connell, M.; Wisdom, J. A.; Dai, H. Carbon Nanotubes as Multifunctional Biological Transporters and Near-Infrared Agents for Selective Cancer Cell Destruction. *PNAS* **2005**, *102* (33), 11600–11605. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502680102>.

- (11) Han, Q.; Lau, J. W.; Do, T. C.; Zhang, Z.; Xing, B. Near-Infrared Light Brightens Bacterial Disinfection: Recent Progress and Perspectives. *ACS Appl. Bio Mater.* **2021**, *4* (5), 3937–3961. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c01341>.
- (12) Schmitz, C.; Strehmel, B. NIR LEDs and NIR Lasers as Feasible Alternatives to Replace Oven Processes for Treatment of Thermal-Responsive Coatings. *J Coat Technol Res* **2019**, *16* (6), 1527–1541. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00197-3>.
- (13) Brömme, T.; Oprych, D.; Horst, J.; Pinto, P. S.; Strehmel, B. New Iodonium Salts in NIR Sensitized Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers. *RSC Adv.* **2015**, *5* (86), 69915–69924. <https://doi.org/10.1039/C5RA12236H>.
- (14) Bonardi, A. H.; Dumur, F.; Grant, T. M.; Noirbent, G.; Gimes, D.; Lessard, B. H.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. High Performance Near-Infrared (NIR) Photoinitiating Systems Operating under Low Light Intensity and in the Presence of Oxygen. *Macromolecules* **2018**, *51* (4), 1314–1324. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00051>.
- (15) Hong, Z.; Liang, R. IR-Laser Assisted Additive Freeform Optics Manufacturing. *Scientific Reports* **2017**, *7* (1), 7145. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07446-8>.
- (16) Balan, L.; Schneider, R.; Turck, C.; Lougnot, D.; Morlet-Savary, F. Photogenerating Silver Nanoparticles and Polymer Nanocomposites by Direct Activation in the Near Infrared <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/512579/> (accessed 2020 -10 -07). <https://doi.org/10.1155/2012/512579>.

Chapitre I : Systèmes d'UpConversion basés sur l'Annihilation Triplet-Triplet (TTA-UC) pour une photopolymérisation dans le proche infrarouge (NIR)

Bien que mentionnée depuis quelques décennies, la photopolymérisation sous irradiation proche infrarouge (NIR) reste un challenge, avec peu de rapports dans ce domaine, à cause de la faible quantité d'énergie apportée au système¹. Pour tenter de surmonter cette limitation, deux approches ont été envisagées pour induire une polymérisation par irradiation NIR² : (i) une excitation à deux photons *via* un laser femto seconde pour le déclenchement d'une photopolymérisation, technique assez limitée pour des pièces à l'échelle macroscopique par le coût du laser et des temps de polymérisation (point par point) relativement longs, et (ii) l'utilisation de matériaux luminescents par UpConversion (UC). Ce processus non-linéaire et impliquant un décalage anti-Stockes permet d'obtenir, par excitation du système sous une lumière de haute longueur d'onde donc de faible énergie (*e.g.* lumière rouge, NIR), une émission fluorescente dans une partie plus énergétique du spectre (*e.g.* lumière bleue) *via* la combinaison de l'énergie des plusieurs photons. Cette émission peut ainsi jouer le rôle d'une source d'irradiation secondaire au cœur du matériau et amorcer une photopolymérisation grâce à l'intégration de systèmes photoamorceurs « classiques » (absorbant dans l'UV/Visible)². La conception et la synthèse de nouveaux amorceurs n'étant pas nécessaire, ces polymérisations présentent une grande polyvalence et pourraient être efficaces pour des photopolymérisations en profondeur, des polymérisations radicalaires contrôlées, des synthèses de macromolécules chirales³...

1. Généralités

Les systèmes d'UpConversion peuvent être divisés en trois catégories selon les matériaux impliqués et le processus engagé⁴ : (i) absorption de deux photons cohérents (TPA), (ii) utilisation de nanoparticules (UCNPs) ou de systèmes dopés avec des ions de terres rares, souvent des lanthanides, ou plus rarement avec des métaux de transition et (iii) annihilation triplet-triplet (TTA) entre deux types de chromophores dans leurs états excités triplet. Le processus de TPA nécessite l'absorption simultanée de deux photons de faible énergie sous une irradiation obligatoirement puissante ($\sim 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) à cause d'une dépendance quadratique à l'intensité de la lumière incidente et d'une faible section efficace d'absorption ($\sim 10^4 \text{ GM}$). En conséquence, les applications accessibles par cette technique sont très restreintes^{2,4,5}. En opposition, une source d'irradiation non cohérente et de faible intensité ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ voire moins) comme des lampes au xénon ou des lasers continus peut être utilisée pour des systèmes comprenant des UCNPs ou basés sur la TTA-UC, raison pour laquelle ces procédés sont considérés comme une option plus économique, plus pratique, plus sûre (l'énergie de la lumière émise par le système est bien plus importante que la lumière incidente) et moins polluante que les sources UV/Visible usuelles^{4,6}. Ce chapitre étant consacré au processus de TTA-UC, seule une brève description des systèmes dopés avec des ions terres-rares sera faite malgré le nombre important de revues et d'articles sur leurs études⁷⁻¹⁰.

1.1 UpConversion par des systèmes dopés par des lanthanides

Les UCNPs se basent sur un procédé optique coopératif entre deux types d'éléments terre-rare *i.e.* un activateur et un sensibilisateur. Les ions lanthanides comme les ions erbium Er^{3+} ou holmium Ho^{3+} sont la plupart du temps privilégiés comme activateurs car ils présentent plusieurs avantages dont l'abondance des ions de configurations f (donc des niveaux d'énergie), une longue durée de vie des états excités luminescents ($\sim \text{ms}$) et une grande

photostabilité^{4,5,11,12}. Pour minimiser la perte d'énergie engendrée par la relaxation croisée de ces molécules (*i.e.* combinaison d'une molécule dans un état excité de haute énergie avec une molécule dans son état fondamental résultant en deux molécules dans un état excité d'énergie intermédiaire), ces ions sont introduits en très faible quantité ($< 2\%_{mol}$). Pour améliorer l'émission en Upconversion, les ions ytterbium Yb^{3+} (ou autre élément des terres-rares) sont généralement ajoutés en tant que sensibilisateur. En effet, outre une section efficace d'absorption plus large que celles des ions lanthanides utilisés en activateurs, ils présentent une transition entre leurs niveaux d'énergie résonant avec différentes transitions f – f des ions Er^{3+} , Ho^{3+} ou Tm^{3+} encore (thulium).

Ces systèmes dopés aux lanthanides se trouvent dans la plupart des technologies impliquant un décalage de longueur d'onde pour des applications médicales malgré leurs désavantages, comme des fenêtres d'excitation étroites, des faibles coefficients d'absorption et des rendements quantiques limités dans des milieux aqueux ou même organiques¹³. La luminescence de ces nanoparticules étant inhibée lors de leurs interactions avec les molécules environnantes, en particulier les molécules d'eau, leur utilisation comme sonde (*via* la diminution rapide et notable de la luminescence des NPs) a été largement étudiée en imagerie médicale¹¹. Dans des études plus récentes, ces matériaux ont été synthétisés sous forme de particule noyau-enveloppe (ils présentent alors une durée de fluorescence prolongée) ou ont pu être intégrés dans des matrices inorganiques (matrices hôtes) et utilisés dans des dispositifs optiques ou pour des applications de lutte contre la contrefaçon.

1.2 UpConversion via annihilation triplet-triplet (TTA-UC)

L'UpConversion *via* l'annihilation triplet-triplet (TTA-UC), aussi connue sous le nom de fluorescence retardée de type p, a été reportée pour la première fois dans les années 1960 par Parker et Hatchard¹⁴. Ce mécanisme s'appuie sur une paire de chromophores, le sensibilisateur noté Sen (parfois appelé donneur ou hôte) et l'annihilateur noté An (aussi appelé accepteur ou

émetteur). Le premier est responsable de l'absorption de la lumière incidente de basse énergie (de longueur d'onde λ_1), absorption au cours de laquelle il passe de son état fondamental à un état excité singulet $^1[Sen]^*$ puis se relaxe par conversion inter-système (ISC) dans un état excité triplet $^3[Sen]^*$. L'énergie du Sen dans son état triplet est ensuite transférée par transfert d'énergie triplet-triplet (TTET) à l'An. L'état triplet présentant des temps de vie relativement longs, deux molécules d'annihilateur excitées dans leur état triplet ont la possibilité temporelle de se combiner pour générer une molécule d'An dans un état excité singulet de haute énergie $^1[An]^*$ et une molécule d'An dans son état fondamental. C'est lors de la relaxation par fluorescence de ce dernier qu'une lumière de faible longueur d'onde λ_2 est produite, comme montré en Schéma 1^{4,15}.

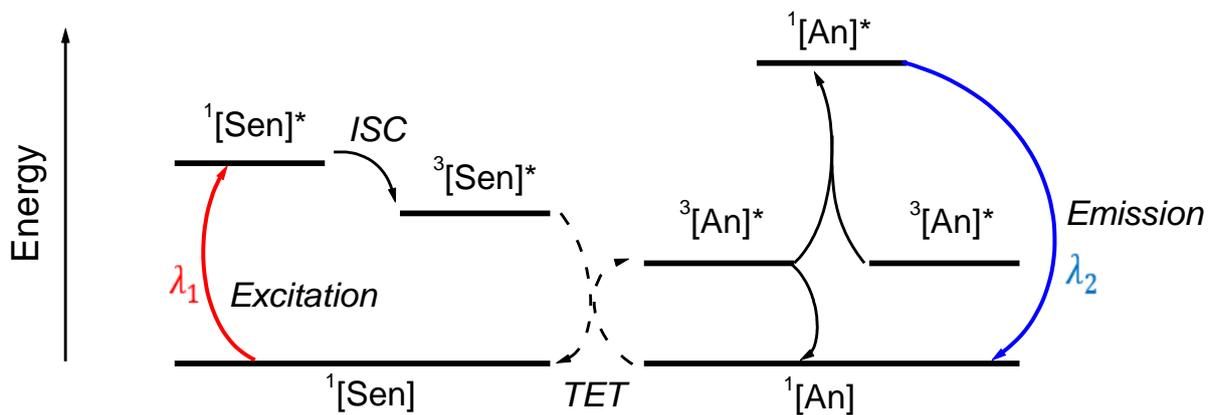


Schéma 1: Diagramme énergétique général du processus d'UpConversion par Annihilation Triplet-Triplet (TTA-UC) entre un sensibilisateur et un annihilateur

Sous irradiation constante, qui peut par ailleurs présenter une très faible densité (*i.e.* $1 - 10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), ce processus est continu et permet un procédé de TTA efficace au travers de la production d'un grand nombre d'états triplets. Pour éviter l'inhibition des états triplet et donc la perte d'efficacité du procédé de TTA-UC, les concentrations en oxygène moléculaire et en autres inhibiteurs de réaction doivent être minimisées voire éliminées. Un autre paramètre important pour un processus efficace est le degré de mobilité rotationnelle et translationnelle des Sen et An, qui doit être important pour promouvoir les transferts d'énergie

intermoléculaires. En effet, le mécanisme de transfert d'énergie non-radiatif impliqué dans ce processus est le mécanisme de Dexter : le transfert se produit alors *via* un procédé d'échange de deux électrons par le recouvrement des orbitales moléculaires du sensibilisateur et de l'annihilateur impliquées (requérant moins de 1 nm de distance entre les deux)⁴. Pour répondre à ces besoins, le sensibilisateur et l'annihilateur doivent présenter des caractéristiques spécifiques.

La plupart du temps, des structures macrocycliques conjuguées (comme des porphyrines) contenant un atome de métal lourd (*e.g.* la platine Pt ou le palladium Pd), ou dans le cas de structures sans métaux, un atome lourd (*e.g.* l'iode I, le brome Br...) sont utilisées comme sensibilisateur. Celui-ci doit présenter une bonne solubilité dans la matrice hôte et/ou le solvant mais également une section efficace d'absorption importante à la longueur d'onde d'irradiation. Pour un processus optimal, la concentration en Sen à l'état excité triplet doit être haute, ce qui nécessite un haut coefficient de conversion intersystème (ISC) et un taux de désexcitation par phosphorescence très bas. Pour finir, la différence énergétique entre les états singulet et triplet doit être assez faible et comparable à celle de l'annihilateur. Ce dernier, pour lequel des molécules polyaromatiques comme des dérivés de perylène ou d'anthracène sont généralement utilisées, fait l'objet d'une attention moins marquée que pour le Sen et est régulièrement limité aux composés commerciaux disponibles⁶. Il existe cependant certains prérequis : il ne doit pas absorber à la longueur d'onde d'irradiation et posséder un haut rendement quantique de fluorescence. De plus, le transfert d'énergie triplet-triplet jouant un rôle central dans le processus de TTA-UC, l'An doit présenter un niveau d'énergie triplet adéquat, soit de plus faible énergie que celui du Sen mais d'énergie supérieure à la moitié de celle de son état singulet. Enfin, la durée de vie de l'état triplet de l'An doit être suffisamment longue pour permettre le peuplement du niveau d'énergie avant que le processus de TTA ne se produise⁵. Un avantage souvent mis en avant de ce type de procédé est l'importance de la

surface irradiée, qui ne se limite pas aux interfaces extérieures comme sous une irradiation « classique » mais qui englobe l'intégralité du système réactionnel grâce à une irradiation au cœur de ce dernier.

Dans un premier temps, ce processus n'était considéré comme possible que dans des matrices liquides mais, après la découverte quelques années après de la possibilité de réaliser la TTA-UC dans les matériaux solides, de nouvelles applications ont pu être envisagées, notamment dans le stockage de données optiques, la détection d'oxygène, la microscopie optique haute résolution mais aussi en photovoltaïque, photocatalyse ou encore dans les dispositifs de collecte de la lumière^{12,16,17}... Parmi les applications de ce phénomène citées, des études poussées ont été réalisées dans le domaine biomédical pour l'imagerie et la détection d'anomalies (avec une visualisation non invasive et en temps réel). Ce type de système présente également un potentiel prometteur dans les appareils thermoélectriques⁴.

Ces dernières années ont été marquées par une évolution importante du processus de TTA-UC, de ses paramètres intrinsèques (et de leur compréhension) avec de nombreuses avancées dans la conception et la synthèse de nouveaux sensibilisateurs, d'émetteurs de fluorescence et de substrats à l'échelle nano- et microscopique. Certaines limitations pourraient être dépassées, comme la réduction de la désactivation de l'état excité triplet par les molécules d'oxygène dissoutes dans les milieux aqueux et/ou biologiques ou la production d'un photon bleu à partir d'une irradiation NIR (qui nécessite un grand déplacement anti-Stokes combiné avec la nécessité d'un sensibilisateur absorbant dans la fenêtre thérapeutique (700 – 900 nm))¹⁸. Pour cela, différentes stratégies ont été envisagées pour améliorer le procédé de TTA-UC ou l'intégrer dans de nouvelles structures : l'intégration et/ou l'encapsulation de chromophores donneurs/accepteurs dans des matrices nano- et microscopiques, la conception de structures auto-assemblées, l'utilisation de structures matricielles, de nanoparticules hôtes¹³. Par exemple, une étude de Moth-Poulsen et al. présente un complexe au sein duquel le

sensibilisateur et l'annihilateur sont connectés et présentant des structures à antennes pour guider le photon vers le lieu de réaction¹⁹. Ainsi, le transfert d'énergie entre les états excités pouvait être réalisé *via* deux mécanismes : à travers la collision des atomes (processus habituel) ou à travers le pont de coordination dans la molécule (qui doit être le plus court possible pour un transfert intramoléculaire efficace).

2. Étude menée et systèmes envisagés

Dans notre étude, le but étant d'accéder à des polymères épais ou à la modification post-impression 3D du polymère par augmentation du taux de conversion des fonctions réactives piégées au cœur du matériau, un système bi-composant sensibilisateur/annihilateur présentant le meilleur rendement de fluorescence a été recherché pour que, en complément d'un système photoamorceur réagissant à la lumière bleue (λ_2) émise par ce système d'Upconversion sous irradiation NIR (λ_{NIR}), une réaction de photopolymérisation soit amorcée. Le principe de l'étude est schématisé en Schéma 2.

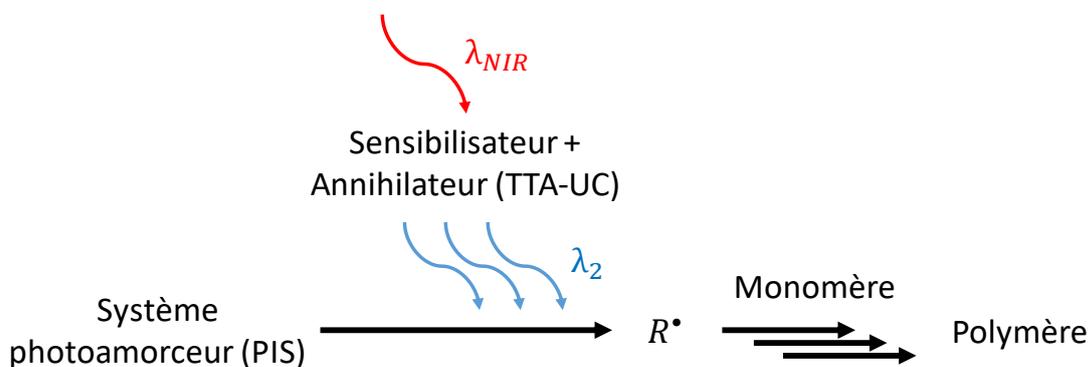


Schéma 2: Principe de la réaction chimique recherchée

Le principal challenge des systèmes étudiés réside dans le choix du sensibilisateur, sans métal lourd pour l'accès à des applications industrielles plus variées. Dans cette optique, différents composés ont été étudiés comme sensibilisateur et sont présentés en Figures 1 et 2 : deux cyanines commerciales (la 1-butyl-2-(2-[3-[2-(1-butyl-3,3-diméthyl-1,3-dihydro-indol-2-

ylidene]-diphenylamino-cyclopent-1-enyl]-vinyl)-3,3-diméthyl-3*H*-indolium tétrafluoroborate (**S2025**) et la 2-[2- [3- [2- (1,3-dihydro-1,3,3-triméthyl-2*H*-indol-2-ylidene)-éthylidene]-2-(1-phenyl-1*H*-tétrazol-5-ylsulfanyl)-1-cyclohexen-1-yl]-éthényl]-1,3,3-triméthyl-3*H*-indolium chlorure (**S0507**) et plusieurs composés synthétisés par une équipe de l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille avec laquelle nous avons collaboré sur plusieurs sujets au cours de cette thèse. Parmi ceux-ci, des dérivés de squaraine (synthétisés et étudiés pour un précédent travail de thèse, soutenu en 2019²⁰) et de bore-dipyrrrométhènes (BODIPY), deux classes de molécules présentant des absorptions dans le domaine du proche infrarouge et qui ont déjà été étudiées^{21,22}.

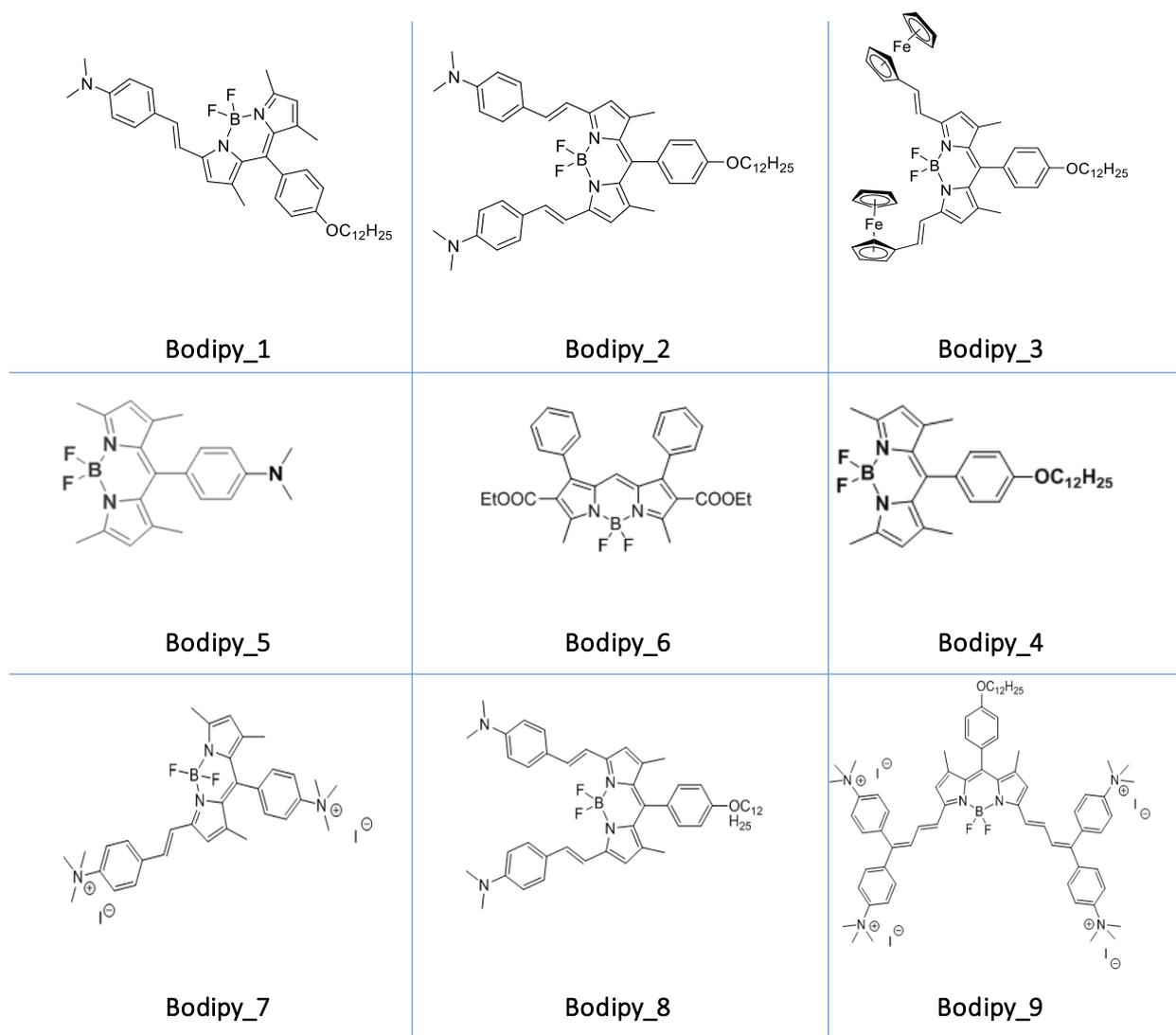


Figure 1: Structures des dérivés de bore-dipyrrrométhanes synthétisés pour ce travail et testés comme sensibilisateur

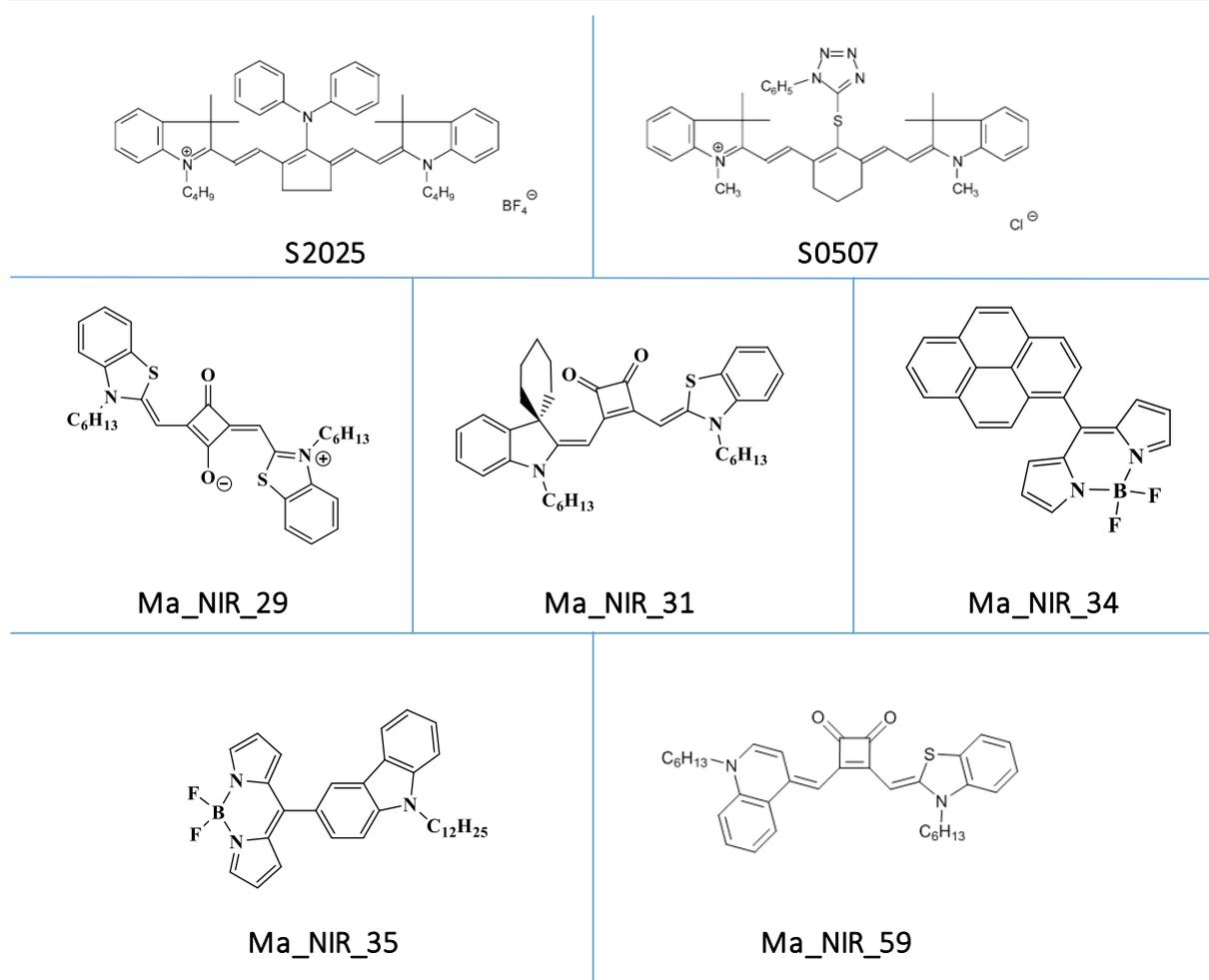


Figure 2: Structures des autres composés testés comme sensibilisateur dans les procédés de TTA-UC

En se basant sur les résultats de différents articles publiés par d'autres équipes avant le début de cette étude, le pérylène^{4,23}, un de ses dérivés (le 2,5,8,11-tetra-*tert*-butylperylène – TTBP)^{15,24} et un dérivé d'anthracène (1-Chloro-9,10-*bis*(phenylethynyl)anthracène – 1-CBPEA)^{4,6}, dont les structures chimiques sont représentées en Figure 3, ont été choisis comme annihilateur potentiel car ils présentent une fluorescence marquée dans les longueurs d'ondes du Visible (*i.e.* entre 400 et 600 nm). Ces dernières longueurs d'onde peuvent permettre l'excitation d'un photoamorceur pour déclencher la polymérisation.

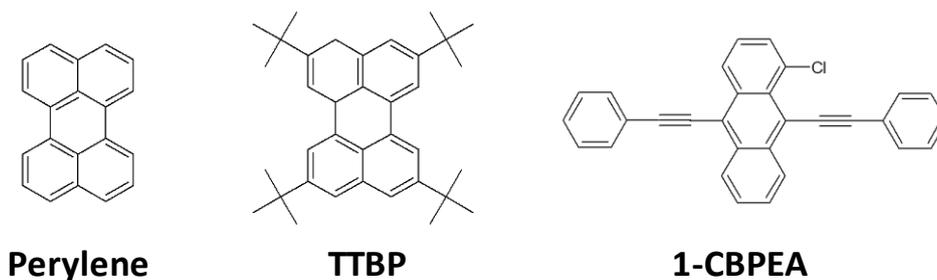


Figure 3: Structure du pérylène, du TTBP et du 1-CBPEA utilisés comme annihilateur potentiel

En ce qui concerne les systèmes photoamorceurs, deux systèmes ont principalement été étudiés : un système de type I couramment employé sous irradiation UV/Visible, l'Irgacure 784 (I784), et un système de type II comprenant de la camphorquinone (CQ) combinée avec le 4-diméthylaminobenzoate d'éthyle (EDB). Le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) a été choisi comme monomère. Les structures de ces quatre composés sont représentées en Figure 4. Toutes les expériences (*i.e.* spectroscopies d'absorption UV/Visible et d'émission, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), calorimétrie différentielle à balayage (DSC)) ont été menées dans le monomère, pour évaluer dès le début l'impact de la viscosité et des interactions entre les différents composants sur la fluorescence (et son intensité) et les capacités d'amorçage du PIS.

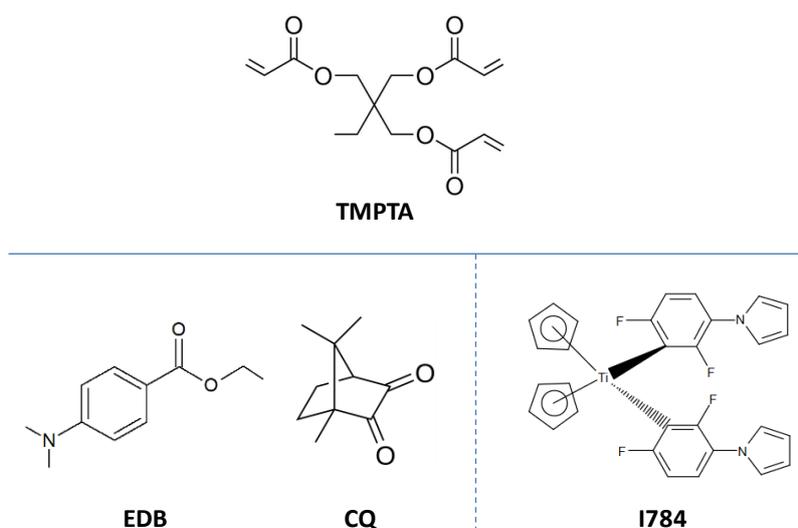


Figure 4: Structures du monomère et des systèmes photoamorceurs testés au cours de cette étude

Dans un premier temps, le but de l'étude était de déterminer quel système, *i.e.* quelle combinaison de sensibilisateur Sen, d'annihilateur An et de photoamorceur/système photoamorceur, était le plus efficace. Pour cela, les spectres d'absorption UV/Visible et de fluorescence ont été réalisés (dans des cuves optique de 10 × 10 mm en PMMA), suivi de spectres FTIR avant/après irradiation avec une diode laser à 785 nm d'échantillons placés dans des contenants circulaires, irradiation qui a d'ailleurs été enregistrée par caméra thermique.

Tableau 1: Récapitulatif d'une partie des tests préliminaires pour déterminer le meilleur système Sen/An/PIS - Chaque échantillon était composé de 0,005 %_{mol.} de Sen, 0,2 %_{mol.} de TTBP et 0,5 %_{mol.} de I784 dans du TMPTA – Pour la polymérisation, "+" indique la polymérisation de l'échantillon complet, "±" sa polymérisation partielle et "-" l'absence de polymérisation

Sensibilisateur	Emission de Fluorescence par TTA-UC	Polymérisation
Aucun	-	-
Ma_NIR_34	-	-
Ma_NIR_35	-	-
Ma_NIR_29	-	-
Ma_NIR_59	-	-
Ma_NIR_31	-	-
Bodipy 1	-	-
Bodipy 2	+	+
Bodipy 3	+	-
Bodipy 4	-	-
Bodipy 5	-	-
Bodipy 6	-	-
Bodipy 7	+	-
Bodipy 8	+	-
Bodipy 9	+	-
S2025	+	+
S0507	+	+

Des exemples de résultats obtenus pour les premiers tests de mesure de fluorescence et de passage sous irradiation sont présentés dans les Tableau 1 et Tableau 2. Le TTBP a été choisi, d'après les résultats d'une étude de Rovis et al., comme annihilateur de référence pour ces premiers tests¹⁵. De même, cet article a été la base du choix des concentrations des composés du système TTA-UC.

Après ces premiers résultats, certains sensibilisateurs ont été laissés de côté, afin de se concentrer sur ceux qui présentaient le potentiel le plus important et dont les caractéristiques seront étudiées et présentées plus en détail dans la partie suivante.

Tableau 2: Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour différents systèmes avec le S0507 (0,005 %_{mol.}) comme Sen, 0,2 %_{mol.} de An et 0,5 %_{mol.} de PIS dans du TMPTA - Pour la polymérisation, "+" indique la polymérisation de l'échantillon complet, "±" sa polymérisation partielle et "-" l'absence de polymérisation

TTBP	1-CBPEA	Perylene	I784	CQ/EDB	TMPTA	Polymérisation
✓			✓		✓	+
			✓		✓	-
✓					✓	-
	✓		✓		✓	-
		✓	✓		✓	+
✓				✓	✓	±

Un article, regroupant les données majeures les plus intéressantes obtenues au cours de ces expériences avec les sensibilisateurs conservés (S2025, S0507 et Bodipy_3 – renommé Bodipy dans l'article), a été publié dans le journal « Macromolecular Rapid Communication » et est présenté dans la partie suivante.

3. Étude détaillée du système optimisé

Near-Infrared PhotoInitiating Systems: Photothermal vs. Triplet-Triplet Annihilation - based UpConversion Polymerization

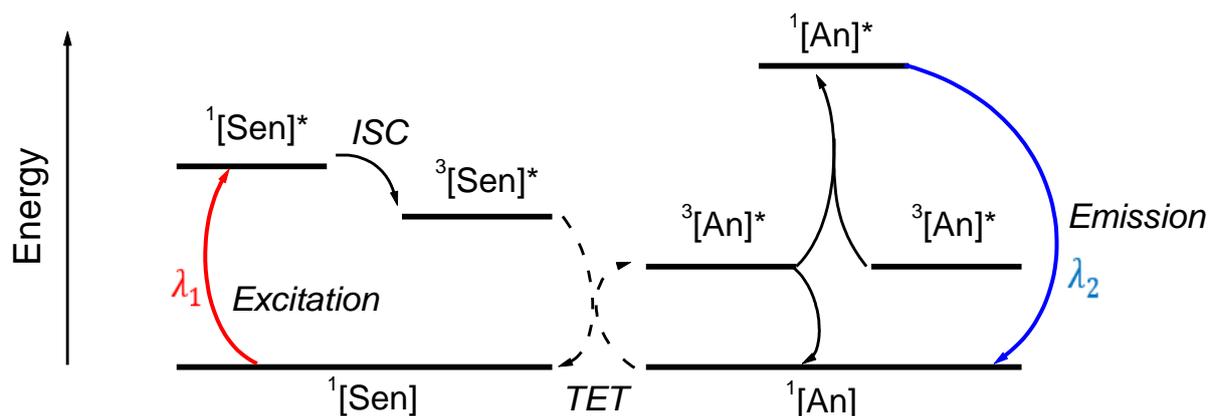
ABSTRACT: NIR light induced polymerization has attracted more and more attention in the photopolymerization field due to the possibility to use safer and more penetrating wavelengths, reducing the hazardousness. Here, a novel perspective for the Free Radical Polymerization (FRP) of acrylate-based monomers based on Triplet-Triplet Annihilation UpConversion (TTA-UC) is proposed, avoiding the introduction of heavy metals, usually required in the TTA processes. Thermal imaging experiments and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy have been respectively used to record the temperature during NIR irradiation and measure the reactive function conversion. The competition between the TTA-UC and the NIR photothermal activation was investigated to compare the relative efficiency of both NIR processes. In view of the results obtained by the different methods, the photothermal effect seems to get the upper hand over the photoactivation of the system.

Near-Infrared (NIR) induced processes is one of the major research subjects since decades. The development of NIR lasers and LEDs technologies has triggered the possibility to replace the commonly used UV-Visible light in photochemistry. Indeed, a large part of reaction exploited until now relies on this range of wavelengths, i.e. 300 – 500 nm, because of the great amount of energy brought to the system. Nonetheless, problems of user's safety (skin and eyes damages)²⁵ as well as the environmental concerns induced by the use of UV light can be overcome by the use of Near-Infrared light. Through various studies^{7,26}, the NIR range has been finally subclassed into three different categories, called windows: the first one, called the

biological transparency window², covers the 650 to 950 nm range, then at 1100 to 1350 nm comes the second window and finally the third one from 1600 to 1870 nm²⁷. A fourth one centered at 2200 nm seems to emerge according to the optical attenuation measurements but this point is still under discussion as the sensitivity of the detectors still needs to be improved²⁷. All these windows offer, at different scales, a deeper light penetration than visible light in materials, especially in biological tissues in which minimal absorption is observed. These advantages make that Near-Infrared light is more and more widely study, in many research fields such as coatings²⁸, photopolymerization²⁹⁻³¹, optics³², photochemically assisted synthesis³³ and in medical applications. Notably, NIR light is a powerful tool that can be advantageously used for bioprinting while applying a minimally invasive or non-invasive approach³⁴. NIR light can also be used for tissue imaging (detection of abnormalities)^{7,26,27,35}, for photodynamic therapy³⁶ or for controlled drug release³⁷. In this study, the focus will be made on the first NIR window (with an irradiation centered at 785 nm) as a powerful tool for photopolymerization.

Triplet-Triplet Annihilation (TTA), rare-earth ion (lanthanide) Upconversion (UC) and Two-Photon Absorption (TPA) constitutes the three main Upconversion processes known at present⁴. TTA-UC is based on nonlinear anti-Stokes shift process. Indeed, the TTA bimolecular mechanism, known since the beginning of the 1960s³⁸, is based on the emission of a photon at a higher energy than the energy of the incident photon. This process requires two different species: the sensitizer (also called the donor) which absorbs the incident light and the annihilator (or acceptor) which emits at a shorter wavelength. The generally accepted mechanism for the process, presented in Scheme 1, can be decomposed into the following steps: first of all, the sensitizer, in the ground state ($^1[\text{Sen}]$), is excited by a long-irradiation wavelength to the singlet excited state ($^1[\text{Sen}]^*$) and converted by Intersystem Crossing (ICS) into a triplet excited state

($^3[\text{Sen}]^*$). Then, through a Triplet Energy Transfer (TET), the annihilator ($^1[\text{An}]$) is pumped to its triplet excited state ($^3[\text{An}]^*$). Finally, two annihilators triplets populate the first singlet excited state, which is at a higher energy than the singlet excited state of the sensitizer. Finally, the $^1[\text{An}]^*$ returns to its ground state through a radiative transition process. Remarkably, the generated light can be used to activate in depth an appropriate photoinitiator.



Scheme 1: General energetic diagram of the Triplet-Triplet Annihilation Upconversion (TTA-UC) mechanism between the sensitizer (Sen) and the annihilator (An)¹⁵

TTA-UC has been extensively regarded for its possibility to generate a blue light (short wavelength) upon irradiation with a less energetic light (e.g. at long wavelength such as the NIR light). Another great advantage of this chemistry is the generation of an in-deep light, increasing the size of the irradiated area, from the surface to the whole reaction vial. TTA-UC can be found in a wide range of applications including solar energy conversion^{19,39}, optical and electrical devices, polymeric materials⁵.

Concerning the chemical compounds involved in TTA-UC when applied to photopolymerization, the sensitizer needs to have a sufficient solubility in the solvent/monomer used, should be carefully selected to greatly absorb around the emission wavelength of the irradiation source and should exhibit a small energy gap between the singlet and the triplet excited state, as well as an efficient Intersystem Crossing (ISC)⁴. To the best of our knowledge,

a large majority of the sensitizers reported in the literature contains heavy metals such as palladium (Pd), platinum (Pt) but also zinc (Zn) among others^{1,4,12-9}. This might be considered as a brake on development in polymer chemistry, as this type of chemistry doesn't have a lot of industrial prospects and is still underrepresented in applications. But a new trend consisting in developing a metal-free system is a key factor for a potential transfer to the polymer industry. A few studies devoted to this topic have already been reported in the literature (as exemplified with 2,4,5,7-tetraiodo-6-hydroxy-3-fluorone (TIHF) or BODIPY-derivatives structure)^{21,22,40}. As the main advantages, these organic compounds are more cost-efficient and environmentally benign compared to the "traditional" metalated sensitizers. Furthermore, organic compounds can easily be chemically modified so that their absorption bands can be finely tuned to perfectly fit with the emission wavelength of the irradiation sources.

As previously mentioned for the sensitizer, the annihilator needs to meet some requirements: the triplet excited state should be energetically-higher to that of the sensitizer's one to maximize the anti-Stokes shift. The efficiency of the initiation step of the polymerization relies on its fluorescence quantum yield which have to be high and to recover the absorption band of the photoinitiator. Choice of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds (PAHs) as annihilator is commonly done in the literature, and anthracenes or tetracenes can be cited as the most common structures^{4,15,18,19}.

As mentioned before, Near-Infrared (NIR) light has attracted much attention as it offers a deeper light penetration into the materials and constitutes a safer alternative to the UV light. Moreover, the lack of energy of the NIR light which is frequently mentioned as an obstacle for its utilization in photopolymerization can be directly overcome by the TTA-UC principle itself. In this work, a combination of sensitizer and annihilator which can be used as an efficient NIR-to-blue Upconversion system and which does not contain heavy metals is proposed. Structures

of the chemicals employed in these experiments are presented in the Chart 1 and in the Chart 2. Two Photoinitiating Systems (PISs) have been tested: a generally used Type I photoinitiator⁴¹, Irgacure 784 (**I784**), and a Type II photoinitiator⁴¹, camphorquinone (**CQ**) combined with ethyl 4-dimethylaminobenzoate (**EDB**). Concerning the annihilators, three molecules have been chosen based on the literature: 2,5,8,11-tetra-*tert*-butylperylene (**TTBP**)^{15,24}, 1-Chloro-9,10-*bis*(phenylethynyl)anthracene (**1-CBPEA**)^{4,6} and perylene^{4,23}. The results presented here are focused on three different sensitizers: 1-butyl-2-(2-[3-[2-(1-butyl-3,3-dimethyl-1,3-dihydro-indol-2-ylidene)-diphenylamino-cyclopent-1-enyl]-vinyl]-3,3-dimethyl-3*H*-indolium tetrafluoroborate (**S2025**), 2-[2-[3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2*H*-indol-2-ylidene)-ethylidene]-2-(1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-ylsulfanyl)-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3*H*-indolium chloride (**S0507**) and a Bodipy derivative. This latter has been synthesised following the pathway described in «Annexe I (placed at the end of the chapter) ».

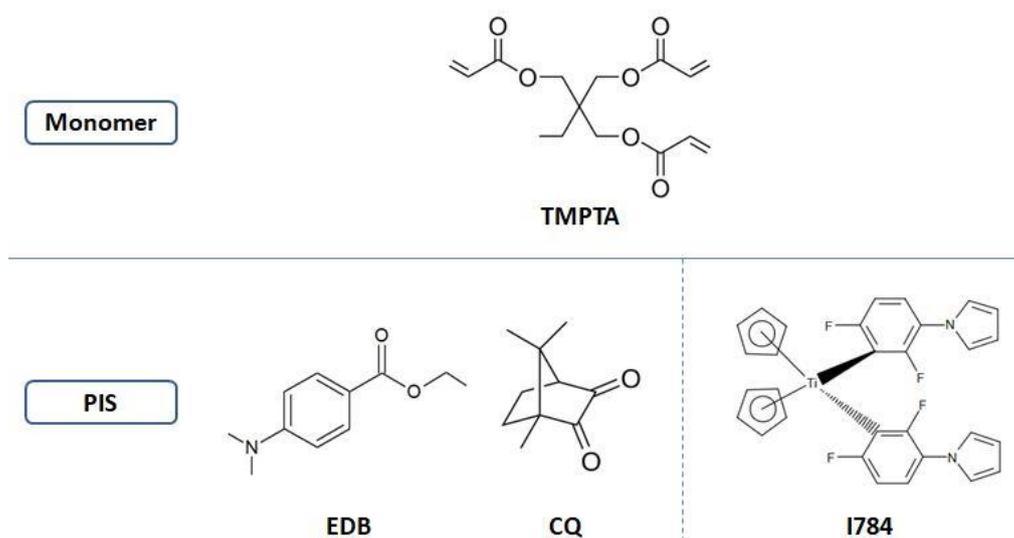


Chart 1: Monomer and photoinitiating systems used in this study

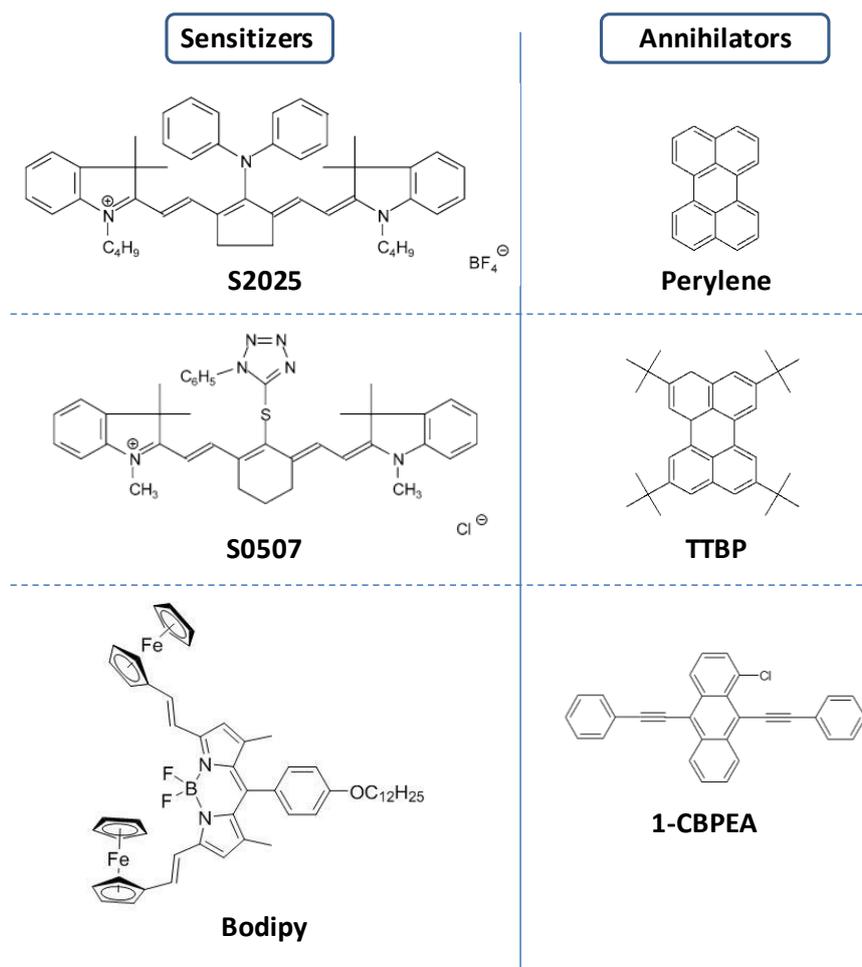


Chart 2: Sensitizers and annihilators investigated in this work

The first tests realized during this study consisted in irradiating different photoinitiating systems composed of a combination of sensitizers and annihilators, as well as one of the two PISs in the trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) selected as the benchmark monomer. No storage inhibitors are introduced in the system. Monitoring of the polymerization kinetics was performed by Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR) combined with a thermal imaging camera. Polymerization experiments were carried out upon irradiation of the samples with a laser diode at 785 nm ($I_0 = 2.5 \text{ W/cm}^2$). To get a deeper insight into the system's characteristics, absorption and emission spectra of the systems were also measured. The different absorption spectra obtained for the different systems are presented in «Annexe I» (See Figures S1 to S4), even though there are quite saturated due to the dimension of the cuvettes

used for the analyses. The purpose of presenting them is to underline the two different absorption bands, the first one below 500 nm caused by the photoinitiating system and the second one above 680 nm due to the presence of the sensitizer. Emission spectra of the different systems made with S2025 as the sensitizer for an excitation at 785 nm are presented in Figure 1. No emission is detected for the Figure 1 (curve 5) as no annihilator has been introduced in the reactional system. This can be considered as a first proof that the annihilator is necessary to generate light through TTA-UC. Emission spectra of the systems with S0507 and Bodipy are presented in «Annexe I», Figures S3 and S4.

A picture of a sample took during an experiment upon excitation @785 nm is also shown in the Figure 2.A. A scheme detailing what is observed in the Figure 2.A is presented in the Figure 2.B. Notably, presence of a blue emission upon irradiation at 785 nm is clearly detected in the Figure 2.A.

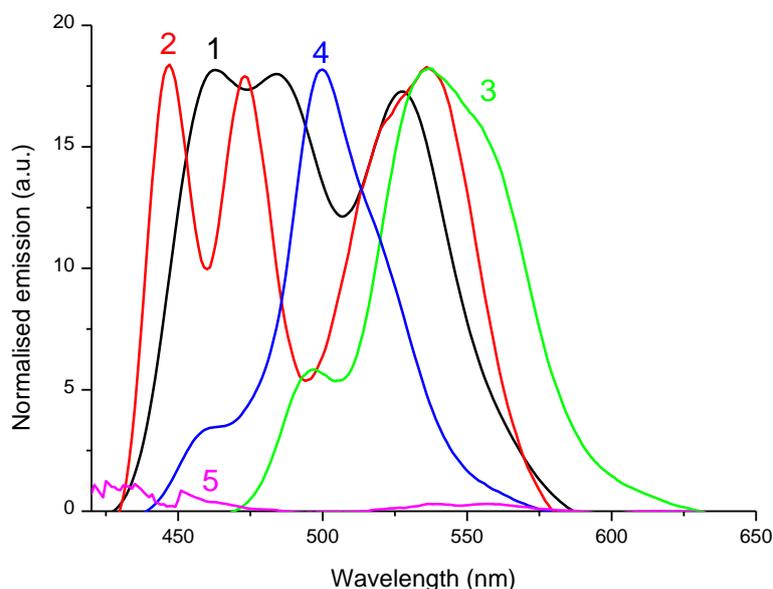


Figure 1: Visible emission spectra (in PMMA optic cuvette of 10 × 10 mm) of 0.5×10^{-3} %mol. S2025 in TMPTA with (1) 0.2 %mol TTBP, 0.28 %mol I784; (2) 0.2 %mol. Perylene, 0.28 %mol I784; (3) 0.2 %mol 1-CBPEA, 0.28 %mol I784; (4) 0.2 %mol TTBP, 1.8 %mol CQ, 1.5 %mol EDB; (5) 0.28 %mol I784

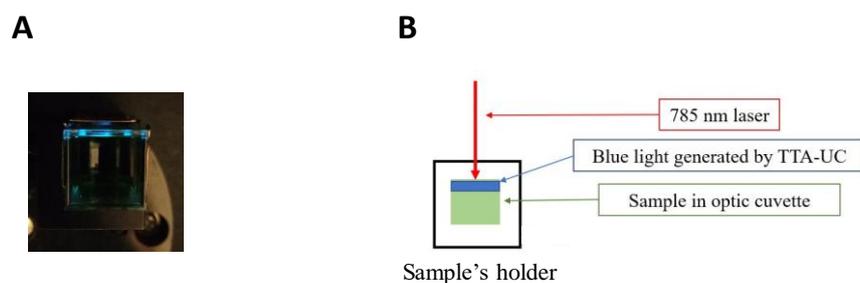


Figure 2: (A) Picture of a sample made of 0.5×10⁻³ %mol. S2025, 0.2 %mol. TTBP, 0.28 %mol. I784 in TMPTA, taken under a 785 nm irradiation (irradiated by the top of the sample); (B) Simplified scheme of the sample environment when the picture was taken

At this point, several preliminary conclusions can be established in addition to the very promising initial results, i.e. the observation of a blue light generated by TTA-UC. The wavelengths of emission's peaks are in agreement with the literature, i.e. around 500 nm for the TTBP¹⁵, 445 nm for the perylene²¹ and around 500 nm for the 1-CBPEA²². First of all, most of the photoinitiating systems examined in this work are appropriated for photoinitiation due to the good agreement between their respective absorptions and that of the emitted light originating from TTA-UC and generated by the different sensitizer/annihilator couples examined in this work (See Figures S1 to S4). Conversely, the CQ/EDB system has a narrow and slightly blue-shifted absorption band compared to that of the other systems comprising I784 (See curves 1 and 4 in Figure S3 or S4). The only exception is observed for the 1-CBPEA, for which a red-shifted emission is detected compared to that of the other annihilators and which make the emitted light of this annihilator less appropriate for photoinitiation with regards to the absorption of the different photoinitiating systems (Figure 1, curve 3). As a reminder, the camphorquinone absorbs between 425 and 495 nm with a maximum at 470 nm⁴² whereas the I784 absorbs between 360 and 500 nm with two maximums at 380 and 470 nm. If the different annihilators only slightly differ by the absorption spectra, on the opposite, major differences can be found concerning their emission spectra. To illustrate this, TTBP seems to be a more appropriate annihilator than perylene as the generated light is brighter. A possible

explanation to this phenomenon is the difference in the energy level of the two excited states caused by the *tert*-butyl substituent groups. The last observation is that, for S2025 and Bodipy derivative before normalization, a higher emission peak is measured when the two-component system CQ/EDB is used, which can be explained by the fact that there is no absorption of the emitted light by the PIS (i.e. CQ is characterized by a lower absorption coefficient than I784).

In a second step, irradiation of the different photoinitiating systems with a laser diode at 785 nm was performed. Each irradiation has been recorded by the thermal imaging camera. The maximum temperature reached by the systems and the physical description of the polymer after irradiation are summarized in the Table 1. The formulations were in laminate in order to significantly reduce the oxygen inhibition and preserve as far as possible the excited state of the TTA-UC system. By combining the temperatures reached with the absorption/emission spectra, the FTIR data and visual observations, TTBP or perylene and I784 could be selected as the most efficient annihilator and photoinitiator respectively. Indeed, none of the three formulations containing CQ/EDB has shown any double bond conversion and as suggested before, the anthracene derivative does not fully match with the PIS tested.

Table 1: Maximum temperatures reached by the different systems in TMPTA during irradiation with a laser diode at 785 nm, 2.5W/cm² and recorded by Thermal Imaging Camera and their polymerization state after irradiation (“+” indicates the polymerization of the entire formulation, “±” partly polymerized and “-” its absence of polymerization).

Entry	System			T _{max} (°C)	Polymerization state after irradiation
1	S2025	TTBP	CQ/EDB	152	-
2			/	158	-
3		Perylene	I784	>200	+
4				166	±
5				155	±
6		/	/	148	-

7	S0507	TTBP	CQ/EDB	122	±
8			/	137	-
9			1784	153	+
10		Perylene		149	+
11		1-CBPEA		108	-
12		/	/	142	-
13	Bodipy	TTBP	CQ/EDB	70	-
14			/	N.D.	-
15			1784	77	-
16		Perylene		72	-
17		1-CBPEA		66	-
18		/	/	82	-
19	/	TTBP	1784	21	-
20		Perylene		24	-
21		1-CBPEA		27	-

N.D.: not determined.

Then, regarding the sensitizer, similar results, i.e. temperatures and physical states of the samples after irradiation, are obtained for S2025 and S0507 in terms of polymerization and temperatures reached by the samples (see Table 1, entries 1 to 12). Conversely, the Bodipy derivative proved to be inefficient irrespective of the annihilator and the PIS introduced (see Table 1, entries 13 to 18). Concerning the system in its integrity, the entries 3,4,5 compared to the entry 2 of the Table 1 prove that the three components, i.e. the sensitizer, the annihilator and the PI, are necessary to initiate the polymerization. This observation can also be based on the entries 9 and 10 compared to the entry 8 of Table 1. These results are confirmed by comparing the FTIR spectra before/after irradiation (See Figure 3.A and 3.B) and an example of thermal imaging recorded during an irradiation (Figure 3.C.) is presented in the Figure 3 using S0507. The totality of these results can be found in the Figure S5 and S6.

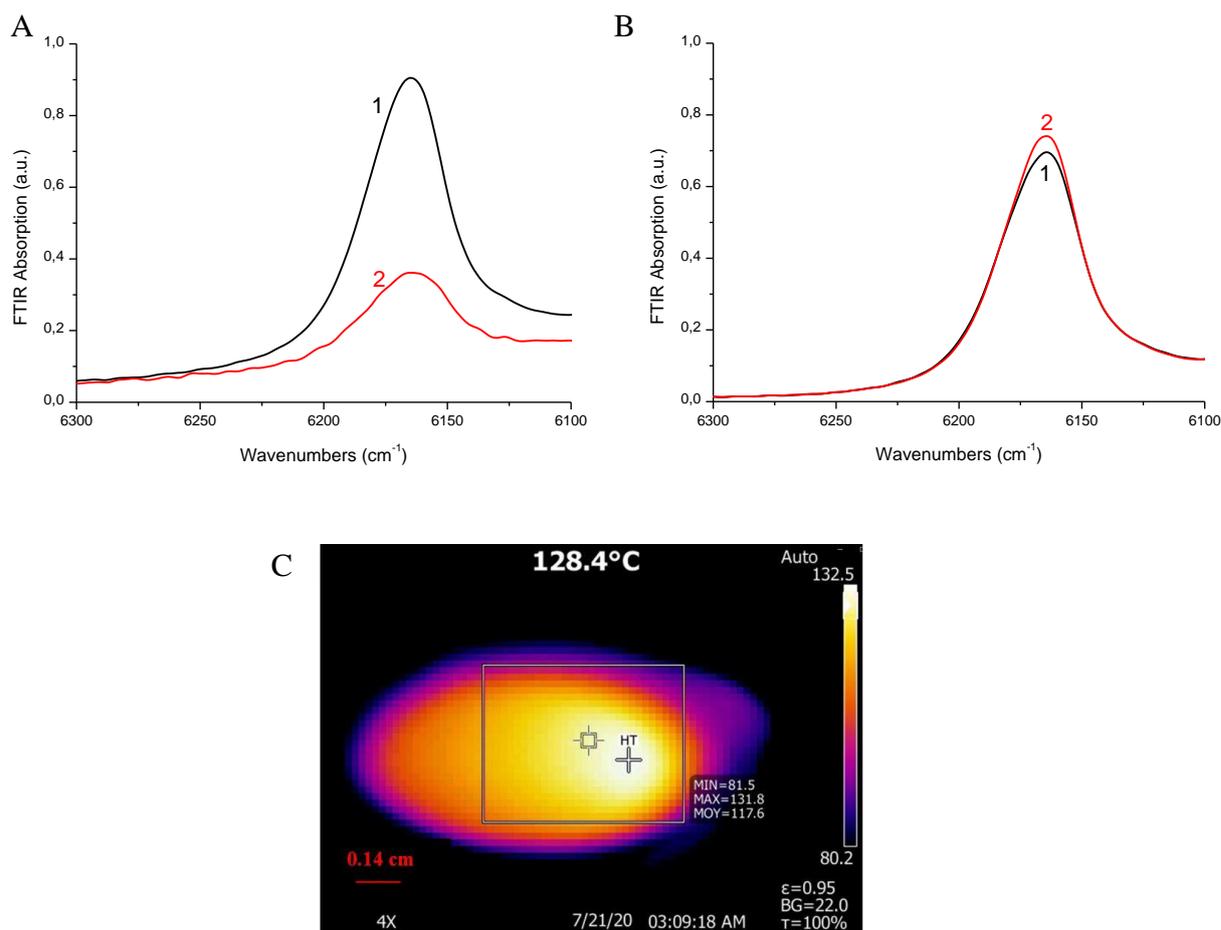


Figure 3: (A), (B): FTIR Spectra measured before (1) and after (2) 5 min of irradiation with a laser diode at 785 nm, 2.5 W/cm², RT, laminate. (A) 0.5.10⁻³ %mol. S2025, 0.2 %mol. TTBP, 0.28 %mol. I784 in TMPTA; (B) 0.5×10⁻³ %mol. Bodipy, 0.2 %mol. TTBP, 1.8 %mol. CQ, 1.5 %mol. EDB. (C) Example of thermal imaging experiment during irradiation of formulation (0.5×10⁻³ %mol. S0507, 0.2 %mol. Perylene 0.28 %mol. I785 in TMPTA) placed in a 5 mL mold.

Considering the high temperatures systematically reached by the polymerized samples (see Table 1, entries 3-4-5-9-10 and Figure 3.C.), a second series of samples without annihilator or PIS have been formulated to confirm that the blue light observed and generated by Triplet-Triplet Annihilation Upconversion was responsible of the polymerization. Actually, if the temperature doesn't exceed 100°C, no change in the viscosity or the physical state of the formulations could be observed, suggesting that a photothermal effect also plays a major role. As none of the formulation containing the Bodipy derivative as the sensitizer could show promising results, the rest of the study was focused on S2025 and S0507. Table 2 summarizes

the maximum temperatures reached during a 5 min irradiation at 785 nm and the physical state of the sample after irradiation.

Table 2: Maximum temperatures reached by the different systems in TMPTA during irradiation with a laser diode at 785 nm, 2.5W/cm² and recorded by Thermal Imaging Camera and their state after irradiation (“+” indicates the polymerization of the entire formulation, “±” of only a part and “-” its absence)

Entry	System		T _{max} (°C)	State after irradiation	
1	S2025	TTBP	1784	>200	+
2		/	/	158	-
3		/	1784	>200	+
4	S0507	TTBP	1784	153	±
5		/	/	150	-
6		/	1784	174	±

Emission spectra of the systems have also been measured and the results are presented in «Annexe I» (Figure S7). They corroborate the visual observations: a blue-light could be clearly emitted when both the sensitizer (S2025 or S0507) and the annihilator (TTBP) were present in the formulation. The intensity difference of the emitted light, for the systems with and without I784, when S2025 was used as the sensitizer, is qualitatively quite huge and can be explained by the direct absorption of a part of the emitted light by the photoinitiator.

The polymerization, or its beginning, under Near-Infrared irradiation of the systems without TTBP (See Table 2, entries 3 and 6) confirmed that the sensitizer has also a heater effect, corroborated by the temperatures reached by the sensitizers alone (See Table 1, entries 6,12 and 18). To guarantee this fact and in order to have a better idea of the critical temperature, samples were placed in the oven less than 8 minutes at 100, 150 and 180°C. Simple visual observations (See Figure 4.A) and pictures of the samples before and after heating in the oven (Figure 4.B and C) are shown in Figure 4.

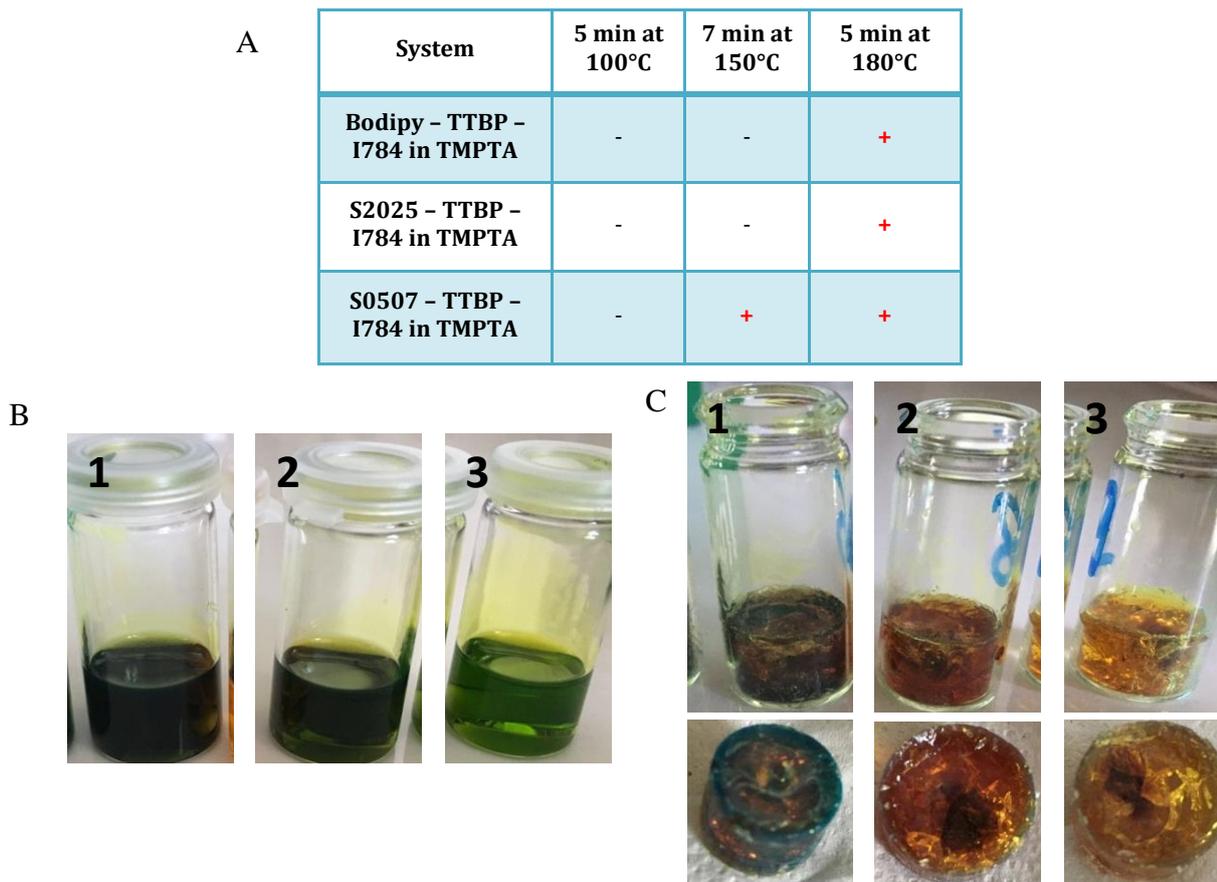


Figure 4: (A) Visual observations of the physical state of the different systems in TMPTA after few minutes in oven (+ indicates the polymerization of the entire formulation and - its absence). (B), (C): Pictures of formulation containing (1) $5 \cdot 10^{-3}$ %mol. Bodipy 3, 0.2 %mol. TTBP, 0.28 %mol. I784, (2) $5 \cdot 10^{-3}$ %mol. S2025, 0.2 %mol. TTBP, 0.28 %mol. I784 and (3) $5 \cdot 10^{-3}$ %mol. S0507, 0.2 %mol. TTBP, 0.28 %mol. I784 in TMPTA (B) before and (C) after five minutes at 180°C

At this point, it seems that the Triplet-Triplet Annihilation Upconversion occurs under Near-Infrared irradiation (see Figure 3.A., Figure S5.B. and S6), but this phenomenon strongly competes with the thermal effect of the sensitizer (see Figure 4.C. and Table 2, entries 3,6).

To be even more precise about the photothermal initiation, Differential Scanning Calorimetry (DSC) experiments have been carried out in order to simulate the thermal polymerization without light; the results are presented in the Figure 5. TMPTA has also been tested alone: its decomposition begins after 180°C (See Figure S9) and could influence the polymerization realised in the test Figure 4. Nevertheless, the decomposition's temperatures of the system with and without sensitizers reveal to be weaker than the TMPTA's one, suggesting

the role of the photothermal effect. The theoretical enthalpy value for a complete conversion of the acrylate's double bonds ($\Delta H_{theor} = 78.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$)⁴³ has been used to calculate the conversions in reactive functions obtained by thermal process. Therefore, for the system without sensitizer, 54% of the reactive functions of the monomer has been converted, whereas 49 and 46% of conversions could be determined with S0507 and S2025, respectively. Considering that, due to its trifunctional character, reaching 100% of acrylate function conversion is impossible, these conversions are relatively high, confirming the photothermal effect.

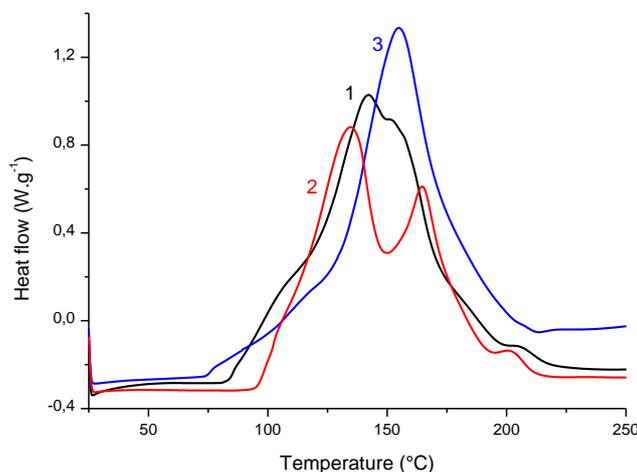


Figure 5: Thermal polymerization experiments (heat flow vs heating temperature) between 25°C and 250 °C, heating rate: 10°C/min, under N₂, in TMPTA. (1) 0.28 %mol. I784; (2) 0.5×10⁻³ %mol. S2025, 0.2 %mol. TTBP, 0.28 %mol. I784.; (3) 0.5×10⁻³ %mol. S0507, 0.2 %mol. TTBP, 0.28 %mol. I784.

The second information noticed in the DSC tests was the temperatures at which the polymerization began. As lower temperatures than those reached during irradiation (see Table 1 or 2) have been determined (see Figure 5), an uncertainty about the major phenomenon involved in the polymerization process persists and the thermal effect can't be ruled out.

Conclusion:

This study presents promising results in the field of heavy metal-free Triplet-Triplet Annihilation UpConversion systems as a source of blue light while exciting the systems with a

Near-Infrared irradiation. Polymerization has even been performed in some cases, with S2025 or S0507 as the sensitizers. Nevertheless, the temperatures reached during irradiation and the results obtained by DSC suggest that the photothermal effect prevail the TTA-UC effect, more specifically for the S2025.

Experimental part:

All commercial chemicals were selected with the highest purity available and used as received. 1-Butyl-2-(2-[3-[2-(1-butyl-3,3-dimethyl-1,3-dihydro-indol-2-ylidene)]-diphenylamino-cyclopent-1-enyl]-vinyl)-3,3-dimethyl-3*H*-indolium tetrafluoroborate (**S2025**) and 2-[2-[3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2*H*-indol-2-ylidene)-ethylidene]-2-(1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-ylsulfanyl)-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3*H*-indolium chloride (**S0507**), purchased from Few Chemicals, and the Bodipy derivative, whose the synthesis pathway is available in «Annexe I», were used as Upconversion sensitizers. Concerning the annihilators, 2,5,8,11-tetra-*tert*-butylperylene (**TTBP**), was received from Sigma Aldrich, as trimethylolpropane triacrylate (**TMPTA**). The two other annihilators, 1-Chloro-9,10-*bis*(phenylethynyl)anthracene (**1-CBPEA**) and perylene, were acquired from TCI chemicals, with the camphorquinone (**CQ**). Ethyl 4-dimethylaminobenzoate (**EDB**) and Irgacure 784 (**I784**) were purchased respectively from Lambson Ltd and BASF.

The percentage of Upconversion sensitizers and annihilators were calculated from the monomer content (in molar). The percentages of the different Photoinitiators/ Photoinitiator systems were calculated in weight from the monomer content but expressed in this paper in molar percentage for constancy.

For the polymerization experiments, a Thorlabs laser diode was used to irradiate the sample placed in a 5mL mold at 785 nm, 2.5 W.cm⁻² during 5 min, at room temperature (RT)

and in laminate which just means with a piece of polypropylene at the top of the formulation. The temperature reached by the samples has been recorded during the irradiation time thanks to an infrared thermal imaging camera Fluke TiX500. Infrared absorption spectra have been acquired before and after irradiation using a Jasco 6600 Fourier Transform Infrared spectrometer (FTIR). The acrylate bands of interest ($6100 - 6250 \text{ cm}^{-1}$) were compared before and after irradiation to confirm the polymerization. A Jasco V730 spectrophotometer has been used to measure the absorbance of the formulation (in PMMA optic cuvette of $10 \times 10 \text{ mm}$) in the visible – NIR region (between approximately 400 and 1100 nm) with a scan speed of $400 \text{ nm}/\text{min}$. The emission spectra have been measured by a spectrofluorimeter Jasco FP-6200 under irradiation at 785 nm . A Mettler-Toledo DSC 1 differential scanning calorimeter has been employed to thermally polymerize the formulations placed in an aluminium $100 \mu\text{L}$ crucible, from 25 to $500 \text{ }^\circ\text{C}$ with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ under nitrogen flow ($100 \text{ mL}/\text{min}$).

4. Conclusion

Pour conclure, le phénomène d'UpConversion par Annihilation Triplet-triplet, dont le principe a été expliqué en introduction de ce chapitre, a été observé dans certains des systèmes étudiés, bien que les sensibilisateurs choisis ne comportaient pas d'atome de métal lourd, mais n'a pas été assez puissant pour déclencher, à lui seul, la polymérisation. Pour compléter ces travaux, il aurait pu être judicieux d'approfondir les relations structurelles et les interactions entre les sensibilisateurs et les annihilateurs selon les niveaux d'énergie de chacun, afin d'optimiser le procédé de TTA-UC. Cependant, la découverte de l'effet photothermique dans ces sensibilisateurs est un point très intéressant et a été étudié à la suite de ce travail.

Références

- (1) Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Photoinitiators and Light Sources: Novel Developments. In *Photoinitiators*; John Wiley & Sons, Ltd, 2021; Vol. 1, pp 537–557. <https://doi.org/10.1002/9783527821297.ch15>.
- (2) Chen, Z.; Wang, X.; Li, S.; Liu, S.; Miao, H.; Wu, S. Near-Infrared Light Driven Photopolymerization Based On Photon Upconversion. *ChemPhotoChem* **2019**, 3 (11), 1077–1083. <https://doi.org/10.1002/cptc.201900007>.
- (3) Zou, X.; Zhu, J.; Hu, P.; Liu, R. Methods to Evaluate Near-Infrared Photoinitiating Systems for Photopolymerisation Reactions Assisted By Upconversion Materials. *ChemPhotoChem* **2021**, 5 (10), 915–919. <https://doi.org/10.1002/cptc.202100086>.
- (4) Dou, Q.; Jiang, L.; Kai, D.; Owh, C.; Loh, X. J. Bioimaging and Biodetection Assisted with TTA-UC Materials. *Drug Discovery Today* **2017**, 22. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2017.04.003>.
- (5) Zhou, J.; Liu, Q.; Feng, W.; Sun, Y.; Li, F. Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (1), 395–465. <https://doi.org/10.1021/cr400478f>.
- (6) Zhao, J.; Ji, S.; Guo, H. Triplet–Triplet Annihilation Based Upconversion: From Triplet Sensitizers and Triplet Acceptors to Upconversion Quantum Yields. *RSC Adv.* **2011**, 1 (6), 937–950. <https://doi.org/10.1039/C1RA00469G>.
- (7) Zhao, J.; Zhong, D.; Zhou, S. NIR-I-to-NIR-II Fluorescent Nanomaterials for Biomedical Imaging and Cancer Therapy. *J. Mater. Chem. B* **2018**, 6 (3), 349–365. <https://doi.org/10.1039/C7TB02573D>.
- (8) Naczynski, D. J.; Tan, M. C.; Zevon, M.; Wall, B.; Kohl, J.; Kulesa, A.; Chen, S.; Roth, C. M.; Riman, R. E.; Moghe, P. V. Rare-Earth-Doped Biological Composites as in Vivo Shortwave Infrared Reporters. *Nature Communications* **2013**, 4 (1), 2199. <https://doi.org/10.1038/ncomms3199>.
- (9) Liu, X.; Yan, C.-H.; Capobianco, J. A. Photon Upconversion Nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (6), 1299–1301. <https://doi.org/10.1039/C5CS90009C>.
- (10) Chen, G.; Qiu, H.; Prasad, P. N.; Chen, X. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (10), 5161–5214. <https://doi.org/10.1021/cr400425h>.

- (11) Guo, S.; Xie, X.; Huang, L.; Huang, W. Sensitive Water Probing through Nonlinear Photon Upconversion of Lanthanide-Doped Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (1), 847–853. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10192>.
- (12) Simon, Y. C.; Weder, C. Low-Power Photon Upconversion through Triplet–Triplet Annihilation in Polymers. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (39), 20817–20830. <https://doi.org/10.1039/C2JM33654E>.
- (13) Ahmad, W.; Wang, J.; Li, H.; Ouyang, Q.; Wu, W.; Chen, Q. Strategies for Combining Triplet–Triplet Annihilation Upconversion Sensitizers and Acceptors in a Host Matrix. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *439*, 213944. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213944>.
- (14) Parker, C. A.; Hatchard, C. G. Sensitised Anti-Stokes Delayed Fluorescence. *Proc. Chem. Soc. Lond.* **1962**, *14*, 386–387.
- (15) Ravetz, B. D.; Pun, A. B.; Churchill, E. M.; Congreve, D. N.; Rovis, T.; Campos, L. M. Photoredox Catalysis Using Infrared Light via Triplet Fusion Upconversion. *Nature* **2019**, *565* (7739), 343–346. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0835-2>.
- (16) Singh-Rachford, T. N.; Lott, J.; Weder, C.; Castellano, F. N. Influence of Temperature on Low-Power Upconversion in Rubbery Polymer Blends. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (33), 12007–12014. <https://doi.org/10.1021/ja904696n>.
- (17) Islangulov, R. R.; Lott, J.; Weder, C.; Castellano, F. N. Noncoherent Low-Power Upconversion in Solid Polymer Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (42), 12652–12653. <https://doi.org/10.1021/ja075014k>.
- (18) Nishimura, N.; Gray, V.; Allardice, J. R.; Zhang, Z.; Pershin, A.; Beljonne, D.; Rao, A. Photon Upconversion from Near-Infrared to Blue Light with TIPS-Anthracene as An Efficient Triplet-Triplet Annihilator. *ACS Materials Lett.* **2019**, *acsmaterialslett.9b00287*. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00287>.
- (19) Gray, V.; Börjesson, K.; Dzebo, D.; Abrahamsson, M.; Albinsson, B.; Moth-Poulsen, K. Porphyrin–Anthracene Complexes: Potential in Triplet–Triplet Annihilation Upconversion. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (34), 19018–19026. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06298>.
- (20) Bonardi, A.-H. Development of New Photoinitiating Systems for Mild Irradiation Conditions: From near UV to NIR Systems. These soutenuue, Mulhouse, 2019.
- (21) Chen, Y.; Zhao, J.; Xie, L.; Guo, H.; Li, Q. Thienyl-Substituted BODIPYs with Strong Visible Light-Absorption and Long-Lived Triplet Excited States as Organic Triplet

- Sensitizers for Triplet–Triplet Annihilation Upconversion. *RSC Adv.* **2012**, 2 (9), 3942–3953. <https://doi.org/10.1039/C2RA01064J>.
- (22) Wu, W.; Guo, H.; Wu, W.; Ji, S.; Zhao, J. Organic Triplet Sensitizer Library Derived from a Single Chromophore (BODIPY) with Long-Lived Triplet Excited State for Triplet–Triplet Annihilation Based Upconversion. *J. Org. Chem.* **2011**, 76 (17), 7056–7064. <https://doi.org/10.1021/jo200990y>.
- (23) Hoseinkhani, S.; Tubino, R.; Meinardi, F.; Monguzzi, A. Achieving the Photon Up-Conversion Thermodynamic Yield Upper Limit by Sensitized Triplet–Triplet Annihilation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 (6), 4020–4024. <https://doi.org/10.1039/C4CP03936J>.
- (24) Sasaki, Y.; Amemori, S.; Kouno, H.; Yanai, N.; Kimizuka, N. Near Infrared-to-Blue Photon Upconversion by Exploiting Direct S–T Absorption of a Molecular Sensitizer. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5 (21), 5063–5067. <https://doi.org/10.1039/C7TC00827A>.
- (25) Moseley, H. Ultraviolet and Laser Radiation Safety. *Physics in Medicine and Biology* **1994**, 39 (11), 1765–1799. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/39/11/001>.
- (26) Hong, G.; Antaris, A. L.; Dai, H. Near-Infrared Fluorophores for Biomedical Imaging. *Nature Biomedical Engineering* **2017**, 1 (1), 1–22. <https://doi.org/10.1038/s41551-016-0010>.
- (27) Sordillo, L. A.; Pu, Y.; Pratavieira, S.; Budansky, Y.; Alfano, R. R. Deep Optical Imaging of Tissue Using the Second and Third Near-Infrared Spectral Windows. *JBO* **2014**, 19 (5), 056004. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.19.5.056004>.
- (28) Schmitz, C.; Strehmel, B. NIR LEDs and NIR Lasers as Feasible Alternatives to Replace Oven Processes for Treatment of Thermal-Responsive Coatings. *J Coat Technol Res* **2019**, 16 (6), 1527–1541. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00197-3>.
- (29) Brömme, T.; Oprych, D.; Horst, J.; Pinto, P. S.; Strehmel, B. New Iodonium Salts in NIR Sensitized Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers. *RSC Adv.* **2015**, 5 (86), 69915–69924. <https://doi.org/10.1039/C5RA12236H>.
- (30) Noirbent, G.; Xu, Y.; Bonardi, A.-H.; Duval, S.; Gigmes, D.; Lalevée, J.; Dumur, F. New Donor-Acceptor Stenhouse Adducts as Visible and Near Infrared Light Polymerization Photoinitiators. *Molecules* **2020**, 25 (10), 2317. <https://doi.org/10.3390/molecules25102317>.
- (31) Bonardi, A. H.; Dumur, F.; Grant, T. M.; Noirbent, G.; Gigmes, D.; Lessard, B. H.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. High Performance Near-Infrared (NIR) Photoinitiating Systems Operating under Low Light Intensity and in the Presence of Oxygen.

- Macromolecules* **2018**, *51* (4), 1314–1324.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00051>.
- (32) Hong, Z.; Liang, R. IR-Laser Assisted Additive Freeform Optics Manufacturing. *Scientific Reports* **2017**, *7* (1), 7145. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07446-8>.
- (33) Balan, L.; Schneider, R.; Turck, C.; Lougnot, D.; Morlet-Savary, F. Photogenerating Silver Nanoparticles and Polymer Nanocomposites by Direct Activation in the Near Infrared <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/512579/> (accessed 2020 -10 -07).
<https://doi.org/10.1155/2012/512579>.
- (34) Chen, Y.; Zhang, J.; Liu, X.; Wang, S.; Tao, J.; Huang, Y.; Wu, W.; Li, Y.; Zhou, K.; Wei, X.; Chen, S.; Li, X.; Xu, X.; Cardon, L.; Qian, Z.; Gou, M. Noninvasive in Vivo 3D Bioprinting. *Sci Adv* **2020**, *6* (23). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba7406>.
- (35) Chance, B.; Anday, E.; Nioka, S.; Zhou, S.; Hong, L.; Worden, K.; Li, C.; Murray, T.; Ovetsky, Y.; Pidikiti, D.; Thomas, R. A Novel Method for Fast Imaging of Brain Function, Non-Invasively, with Light. *Opt. Express, OE* **1998**, *2* (10), 411–423.
<https://doi.org/10.1364/OE.2.000411>.
- (36) Kam, N. W. S.; O'Connell, M.; Wisdom, J. A.; Dai, H. Carbon Nanotubes as Multifunctional Biological Transporters and Near-Infrared Agents for Selective Cancer Cell Destruction. *PNAS* **2005**, *102* (33), 11600–11605.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0502680102>.
- (37) Chen, G.; Qiu, H.; Prasad, P. N.; Chen, X. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (10), 5161–5214.
<https://doi.org/10.1021/cr400425h>.
- (38) Parker, C. A.; Hatchard, C. G. Sensitized Anti-Stokes Delayed Fluorescence. *Proc. Chem. Soc. Lond.* **1962**, *14*, 386–387.
- (39) Olivier, J.-H.; Bai, Y.; Uh, H.; Yoo, H.; Therien, M. J.; Castellano, F. N. Near-Infrared-to-Visible Photon Upconversion Enabled by Conjugated Porphyrinic Sensitizers under Low-Power Noncoherent Illumination. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (22), 5642–5649.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b03199>.
- (40) Chen, H.-C.; Hung, C.-Y.; Wang, K.-H.; Chen, H.-L.; Fann, W. S.; Chien, F.-C.; Chen, P.; Chow, T. J.; Hsu, C.-P.; Sun, S.-S. White-Light Emission from an Upconverted Emission with an Organic Triplet Sensitizer. *Chem. Commun.* **2009**, No. 27, 4064–4066.
<https://doi.org/10.1039/B905572J>.
- (41) Tehfe, M.-A.; Dumur, F.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Gigmès, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Design of New Type I and Type II Photoinitiators Possessing Highly Coupled

Pyrene–Ketone Moieties. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (7), 2313–2324.
<https://doi.org/10.1039/C3PY21079K>.

- (42) Rueggeberg, F. A.; Giannini, M.; Arrais, C. A. G.; Price, R. B. T. Light Curing in Dentistry and Clinical Implications: A Literature Review. *Braz Oral Res* **2017**, *31* (suppl 1), e61.
<https://doi.org/10.1590/1807-3107BOR-2017.vol31.0061>.
- (43) McCurdy, K. G.; Laidler, K. J. Thermomechanical Studies of Some Acrylate and Methacrylate Polymerizations in Emulsion Systems. *Can. J. Chem.* **1964**, *42* (4), 818–824. <https://doi.org/10.1139/v64-121>.

Annexe I

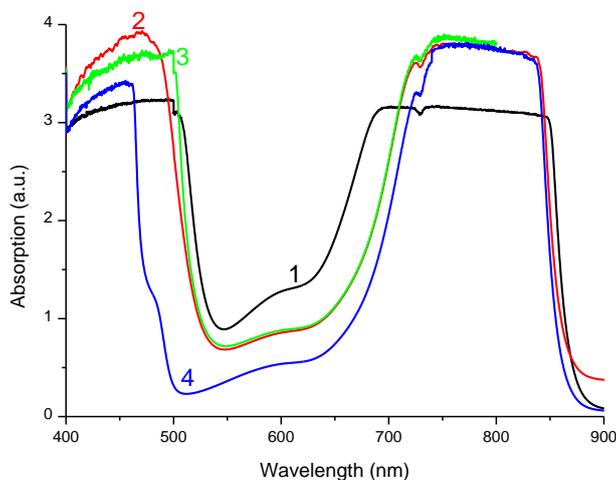


Figure S1: Visible-to-NIR absorption spectra (in PMMA optic cuvette of 10×10 mm) of 0.5×10^{-3} %mol. S2025 in TMPTA with (1) 0.2 %mol. TTBP, 0.28 %mol I784; (2) 0.2 %mol. Perylene, 0.28 %mol I784; (3) 0.2 %mol. 1-CBPEA, 0.28 %mol I784; (4) 0.2 %mol. TTBP, 1.8 %mol. CQ, 1.5 %mol. EDB

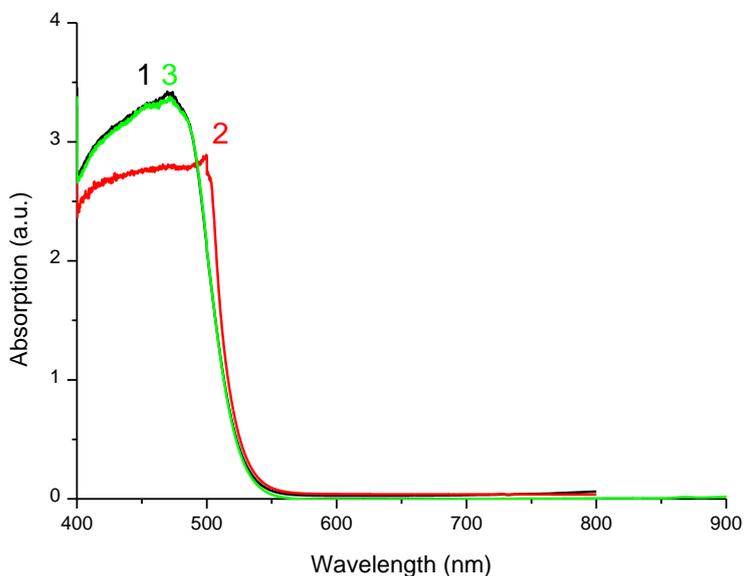


Figure S2: Visible-to-NIR absorption spectra of (1) 0.2 %mol. TTBP, 0.28 %mol I784; (2) 0.2 %mol. 1-CBPEA, 0.28 %mol I784; (3) 0.2 %mol. Perylene, 0.28 %mol I784 in TMPTA

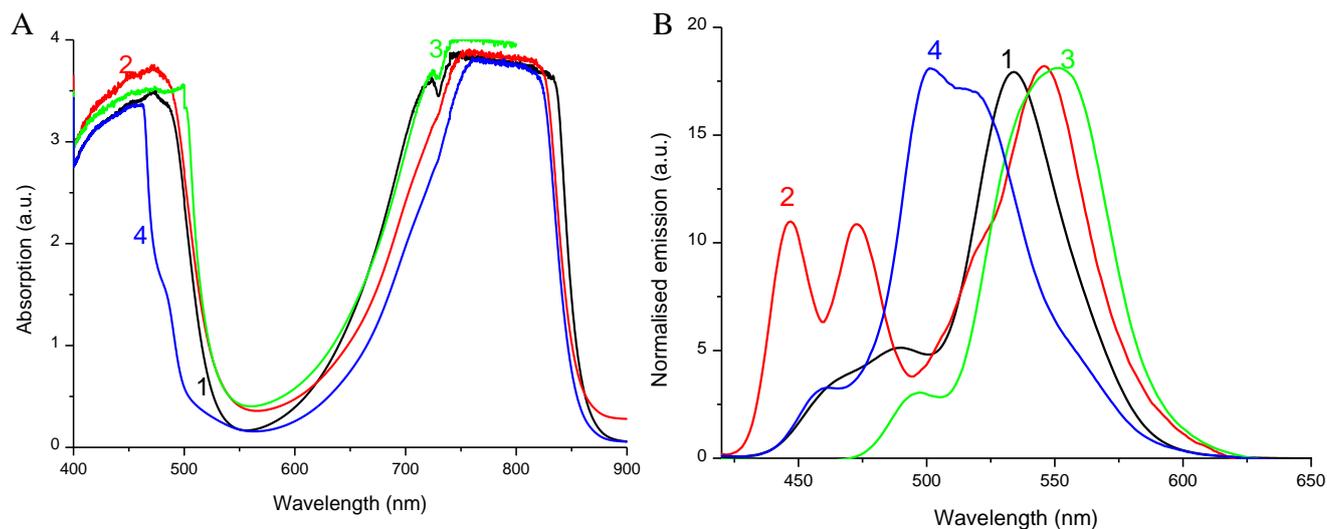


Figure S3: (A) Visible-to-NIR absorption spectra and (B): Visible-to-NIR emission spectra (in PMMA optic cuvette of 10×10 mm, excitation wavelength at 785nm) of 0.5×10^{-3} %mol S0507 in TMPTA with (1) 0.2 %mol. TTBP, 0.28 %mol I784; (2) 0.2 %mol. Perylene, 0.28 %mol I784; (3) 0.2 %mol. 1-CBPEA, 0.28 %mol I784; (4) 0.2 %mol. TTBP, 1.8 %mol. CQ, 1.5 %mol. EDB

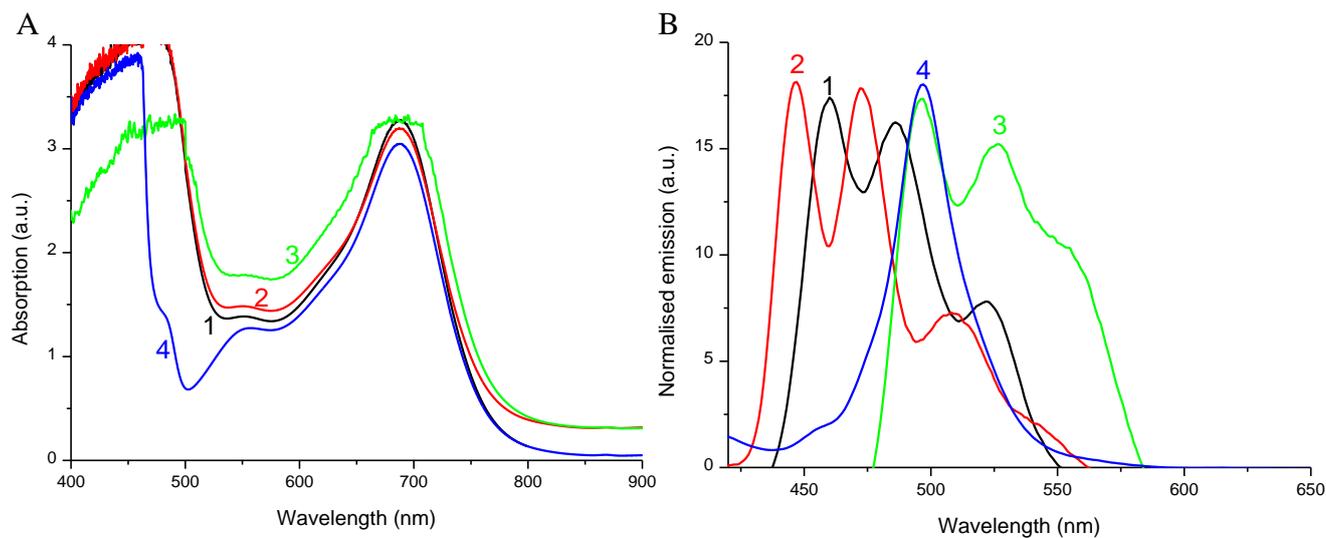


Figure S4: (A) Visible-to-NIR absorption spectra and (B) Visible emission spectra (in PMMA optic cuvette of 10×10 mm, excitation wavelength at 785nm) of 0.5×10^{-3} %mol Bodipy 3 in TMPTA with (1) 0.2 %mol. TTBP, 0.28 %mol I784; (2) 0.2 %mol. Perylene, 0.28 %mol I784; (3) 0.2 %mol. 1-CBPEA, 0.28 %mol I784; (4) 0.2 %mol. TTBP, 1.8 %mol. CQ, 1.5 %mol. EDB

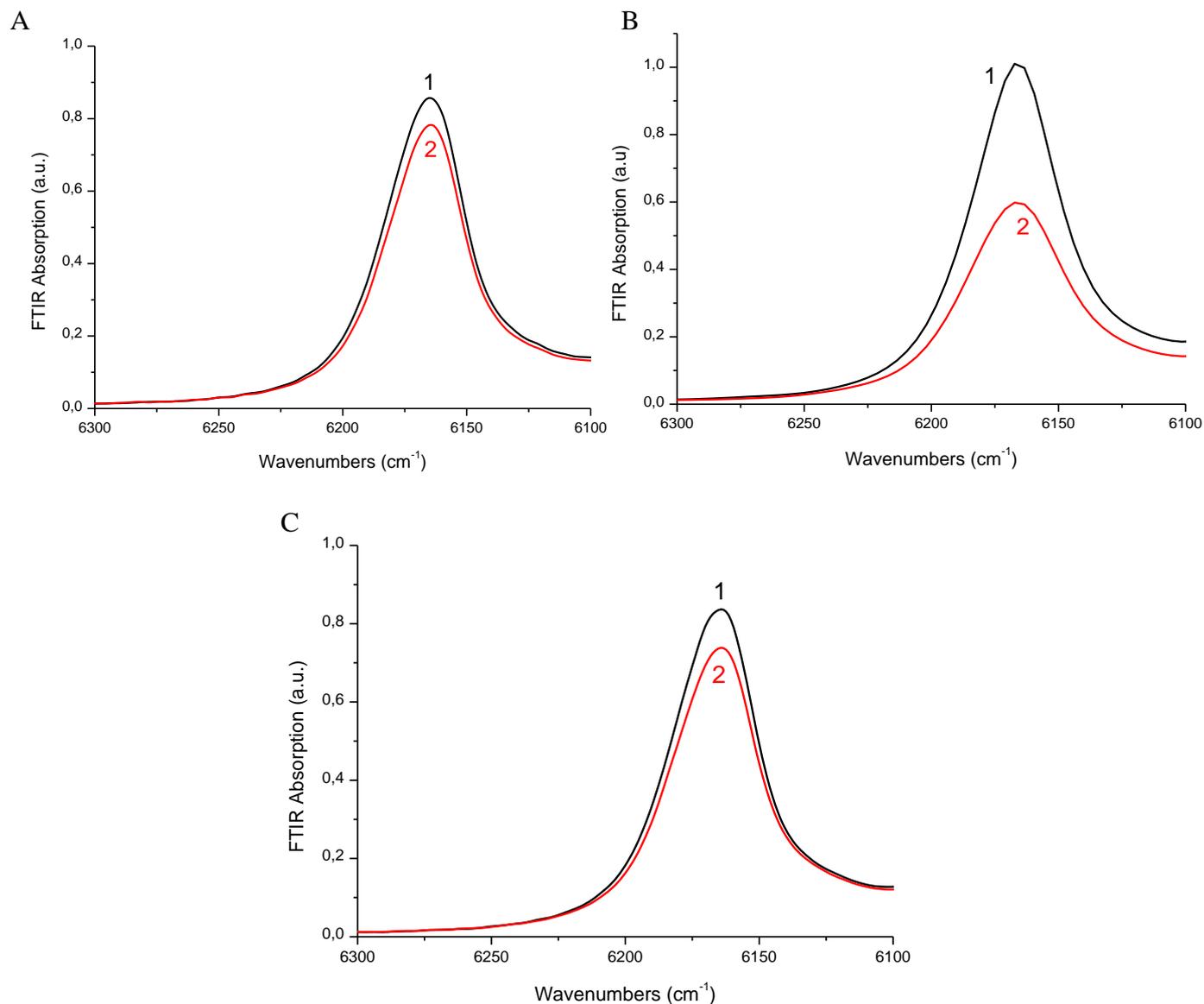


Figure S5: FTIR Spectra measured before (1) and after (2) 5 min of irradiation with a laser diode at 785 nm, 2.5 W/cm², RT, laminate for systems containing 0.5×10^{-3} %mol S2025 in TMPTA with (A) 0.2 %mol. Perylene, 0.28 %mol I784; (B) 0.2 %mol. 1-CBPEA, 0.28 %mol I784; (C) 0.2 %mol. TTBP, 1.8 %mol. CQ, 1.5 %mol. EDB

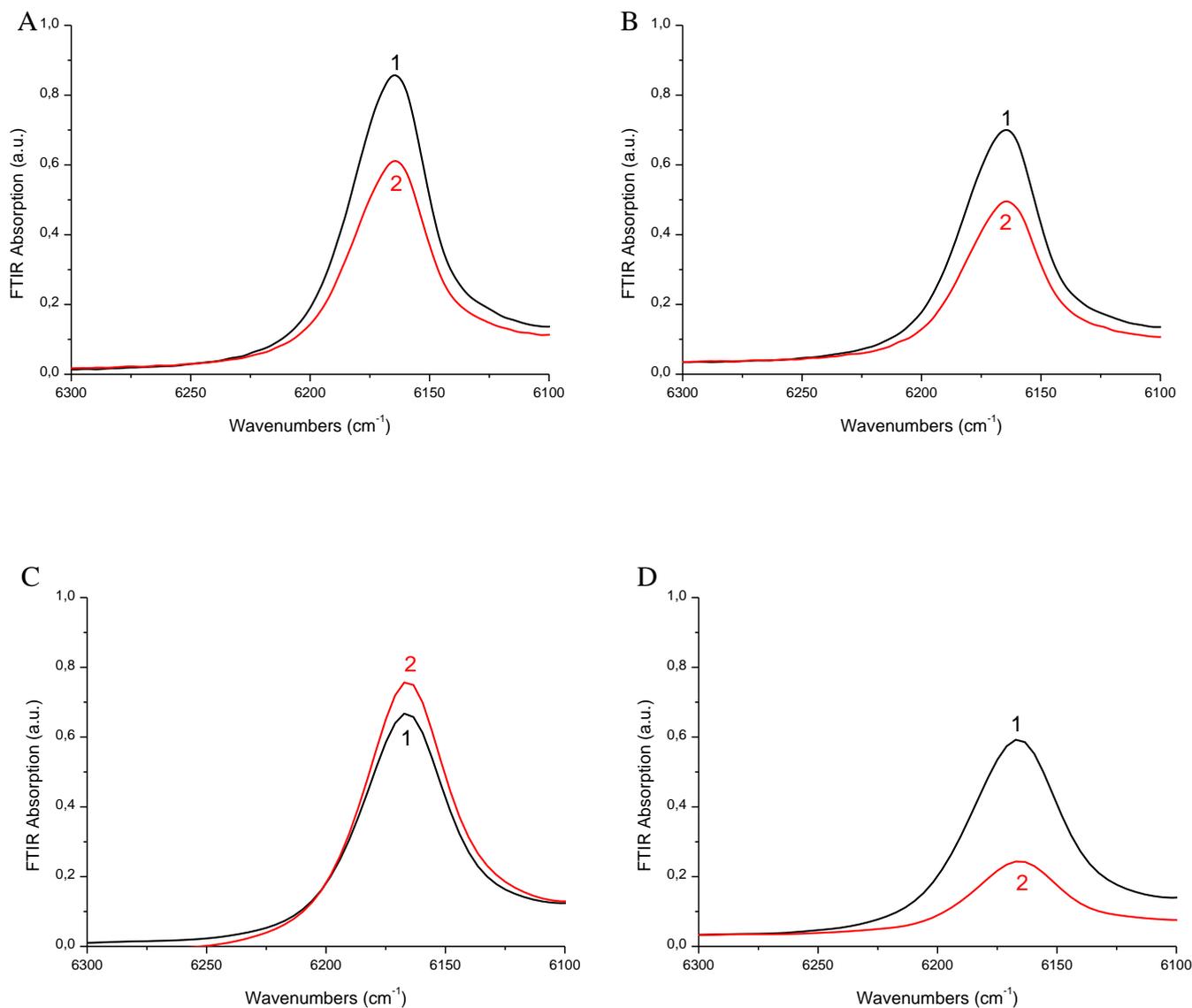


Figure S6: FTIR Spectra measured before (1) and after (2) 5 min of irradiation with a laser diode at 785 nm, 2.5 W/cm², RT, laminate for systems containing 0.5×10^{-3} %mol S0507 in TMPTA with (A) 0.2 %mol. TTBP, 0.28 %mol I784; (B) 0.2 %mol. Perylene, 0.28 %mol I784; (C) 0.2 %mol. 1-CBPEA, 0.28 %mol I784; (D) 0.2 %mol. TTBP, 1.8 %mol. CQ, 1.5 %mol. EDB

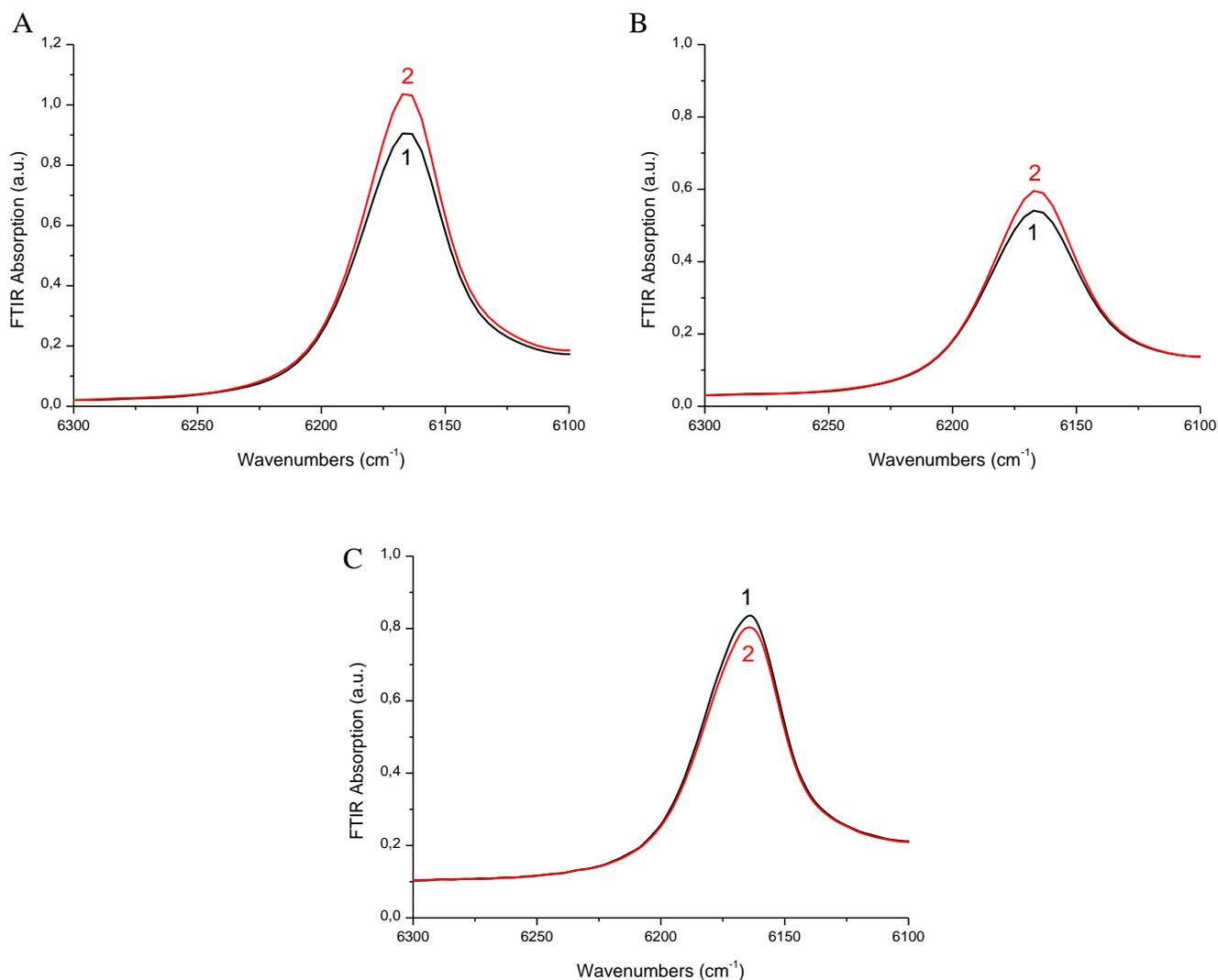


Figure S7: FTIR Spectra measured before (1) and after (2) 5 min of irradiation with a laser diode at 785 nm, 2.5 W/cm², RT, laminate for systems containing 0.5 × 10⁻³ %mol Bodipy in TMPTA with (A) 0.2 %mol TTBP, 0.28 %mol I784; (B) 0.2 %mol Perylene, 0.28 %mol I784; (C) 0.2 %mol 1-CBPEA, 0.28 %mol I784

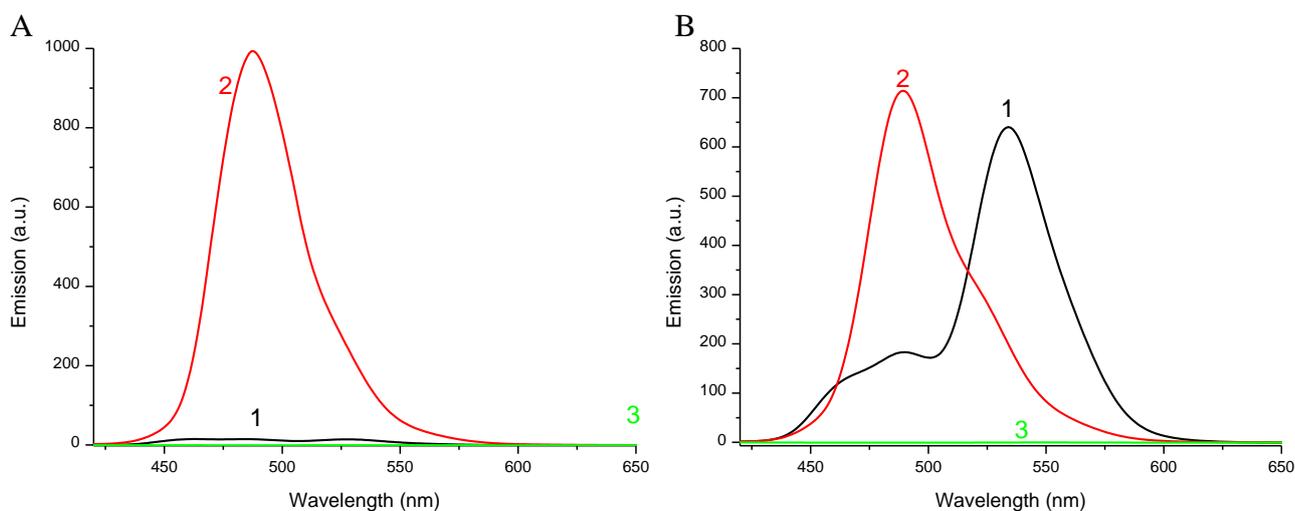


Figure S8: Visible emission spectra (in PMMA optic cuvette of 10 x 10 mm, excitation wavelength at 785nm) of (A) $0.5 \times 10^{-3} \%_{\text{mol}}$ S2025 in TMPTA with (1) 0.2 $\%_{\text{mol}}$. TTBP, 0.28 $\%_{\text{mol}}$ I784; (2) 0.2 $\%_{\text{mol}}$. TTBP; (3) 0.28 $\%_{\text{mol}}$ I784; (B) $0.5 \times 10^{-3} \%_{\text{mol}}$ S0507 in TMPTA with (1) 0.2 $\%_{\text{mol}}$. TTBP, 0.28 $\%_{\text{mol}}$ I784; (2) 0.2 $\%_{\text{mol}}$. TTBP; (3) 0.28 $\%_{\text{mol}}$ I784

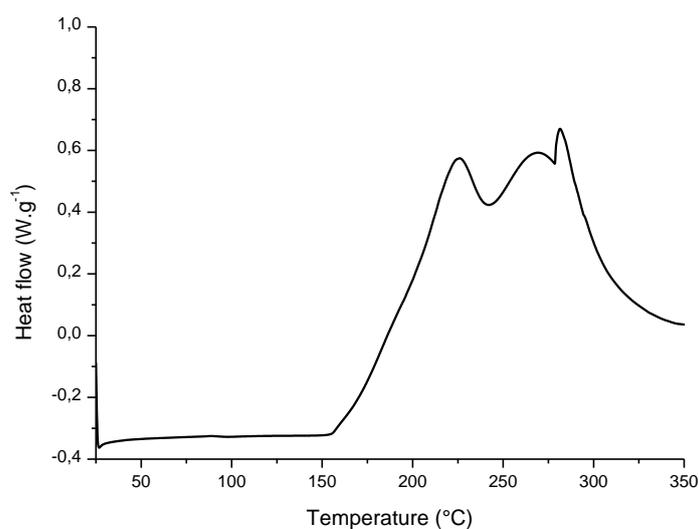


Figure S9: Thermal polymerisation experiments (heat flow vs heating temperature) between 25°C and 250 °C, heating rate: 10°C/min, under N₂, of TMPTA

• Synthesis of BODIPY

All reagents and solvents were purchased from Aldrich, TCI, Fluorochem or Alfa Aesar and used as received without further purification. Mass spectroscopy was performed by the Spectropole of Aix-Marseille University. ESI mass spectral analyses were recorded with a 3200 QTRAP (Applied Biosystems SCIEX) mass spectrometer. The HRMS mass spectral analysis

was performed with a QStar Elite (Applied Biosystems SCIEX) mass spectrometer. Elemental analyses were recorded with a Thermo Finnigan EA 1112 elemental analysis apparatus driven by the Eager 300 software. ^1H and ^{13}C NMR spectra were determined at room temperature in 5 mm o.d. tubes on a Bruker Avance 400 spectrometer of the Spectropole: ^1H (400 MHz) and ^{13}C (100 MHz). The ^1H chemical shifts were referenced to the solvent peaks: DMSO (2.49 ppm), CDCl_3 (7.26 ppm) and the ^{13}C chemical shifts were referenced to the solvent peaks: DMSO (49.5 ppm), CDCl_3 (77.0 ppm), respectively. All photoinitiators were prepared with analytical purity up to accepted standards for new organic compounds (>98%), which were checked by high field NMR analysis.

- Synthesis of 10-(4-(dodecyloxy)phenyl)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4/4,5/4-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinine

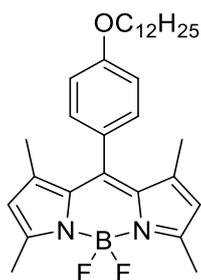


Chart S1: Chemical structure of 10-(4-(dodecyloxy)phenyl)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4/4,5/4-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinine

This compound was synthesized by adapting a procedure previously reported in the literature¹. 4-Dodecyloxybenzaldehyde (25.0 mmol, 7.26 g) and 2,4-dimethylpyrrole (57.0 mmol, 5.0 mL) were dissolved in 750 mL of dry CH_2Cl_2 (stabilized with Ethanol) in a round-bottom flask and degassed with bubbling of argon for 10 min. Five drops of trifluoroacetic acid (TFA) were added to the reaction mixture, and the resulting mixture was stirred in the dark for 12 hours under a nitrogen atmosphere and at room temperature. After the complete consumption of the aldehyde (which was confirmed by TLC), the solvent was removed under reduced pressure and the product was used in the second step without purification. The product and 2,3-dichloro-5,6-

dicyano-1,4-benzoquinone (25.0 mmol, 5.68 g) were dissolved in 100 mL CH₂Cl₂. The mixture was stirred for 5 min. at room temperature. 24 mL Triethylamine and 22 mL of boron trifluoride diethyl etherate were added dropwise to the mixture. The mixture was stirred at room temperature for 1 hour. The solution was extracted several times with water and the organic phases were combined, dried over magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure. The residue was filtered on a plug of silicagel using pentane as the eluent. The solution was dried under reduced pressure to obtain a dark brown crystalline solid (7.32 g, 57% yield). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 5.97 (s, 2H), 4.00 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.55 (s, 6H), 1.87 – 1.76 (m, 2H), 1.51 – 1.45 (m, 2H), 1.44 (s, 6H), 1.37 – 1.26 (m, 16H), 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 160.08, 155.55, 143.52, 142.35, 132.22, 129.59, 129.38, 127.17, 121.39, 115.56, 115.29, 68.54, 32.24, 29.98, 29.93, 29.77, 29.67, 29.59, 26.40, 23.02, 15.02, 14.77, 14.52, 14.34; HRMS (ESI MS) m/z: theor: 509.3509 found: 509.3512 ([M+H]⁺ detected).

• Synthesis of [(1*E*)-2-[5-[[5-[(1*E*)-2-ferrocenylethenyl]-3-methyl-2*H*-pyrrol-2-ylidene-κ*N*](4-iodophenyl)methyl]-4-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl-κ*N*]ethenyl]ferrocenato]difluoroboron (Bodipy)

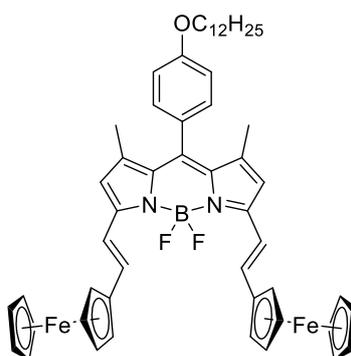


Chart S2: Chemical structure of Bodipy

10-(4-(Dodecyloxy)phenyl)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-4*A*,5*A*-dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinine (0.51 g, 1.0 mmol, M = 508.50 g/mol, 1 eq.) and ferrocene-carboxaldehyde (0.64 g, 3.0 mmol, M = 214.04 g/mol, 3 eq.) was added in 20 mL of ethanol. 2

mL of piperidine were added to the solution and the solution was heated under reflux overnight. After the complete consumption of 10-(4-(dodecyloxy)phenyl)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-5H-4*l*,5*l*-dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinine (which was confirmed by TLC), the solution was cooled to room temperature and was filtered. The crude product was purified by column chromatography using dichloromethane to obtain a dark blue crystalline solid (0.52 g, 58% yield).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.33 (d, $J = 16.1$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J = 16.1$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.55 (s, 2H), 4.64 (s, 4H), 4.43 (s, $J = 1.5$ Hz, 4H), 4.19 (s, $J = 4.1$ Hz, 10H), 4.02 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.88 – 1.79 (m, 2H), 1.49 (s, 6H), 1.37 – 1.25 (m, 18H), 0.90 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 160.10, 152.69, 141.81, 137.91, 136.51, 133.89, 130.11, 127.90, 117.74, 117.64, 115.41, 82.76, 70.83, 70.13, 68.67, 68.55, 32.38, 30.12, 30.10, 30.06, 30.03, 29.91, 29.81, 29.74, 26.54, 23.14, 15.26, 14.57, 14.50; HRMS (ESI MS) m/z : theor: 900.3387 found: 900.3383 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ detected).

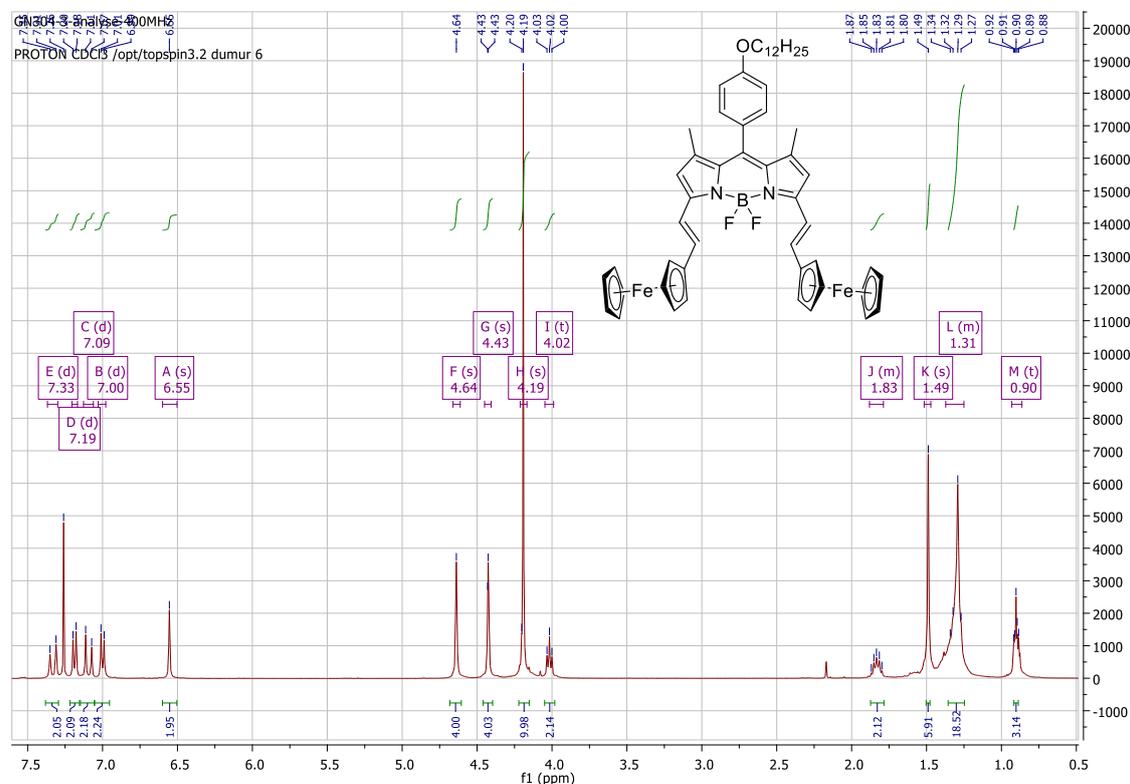


Figure S10: ^1H NMR spectrum of Bodipy

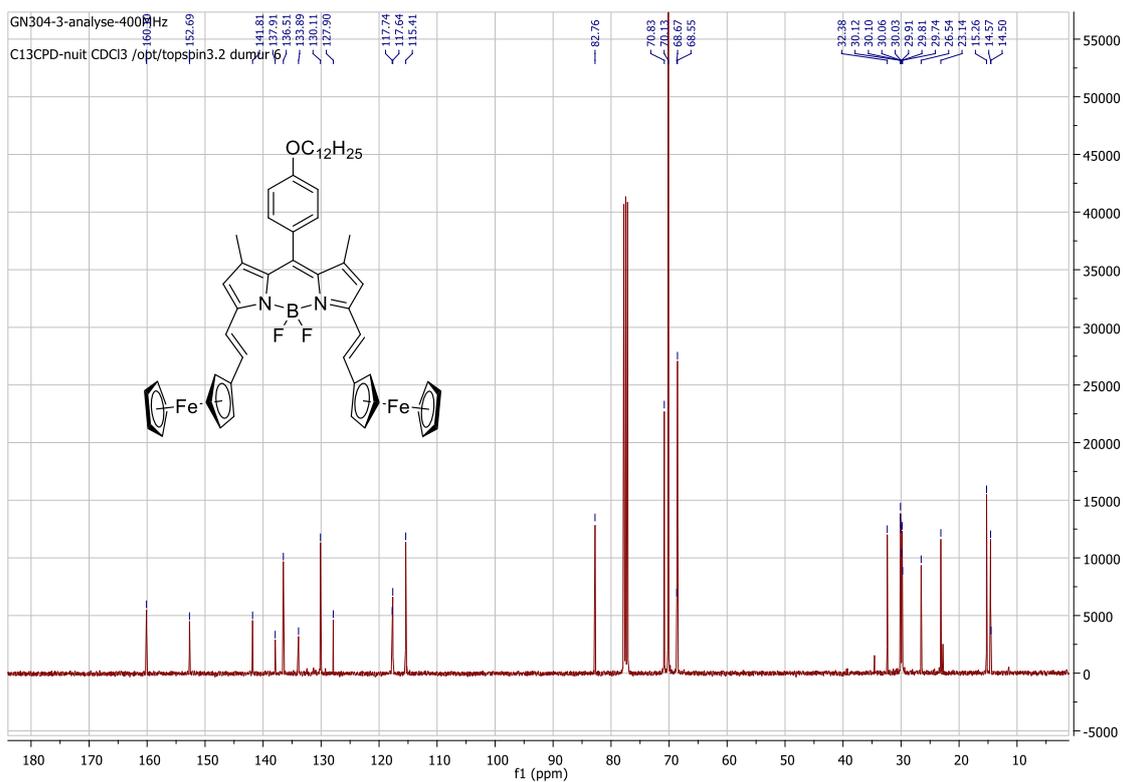


Figure S11: ^{13}C NMR spectrum of Bodipy

Références

- (1) Donuru, V. R.; Vegesna, G. K.; Velayudham, S.; Meng, G.; Liu, H. Deep-Red Emissive Conjugated Poly(2,6-BODIPY-Ethynylene)s Bearing Alkyl Side Chains. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2009**, 47 (20), 5354–5366. <https://doi.org/10.1002/pola.23585>.

Chapitre II : Les Complexes à Transfert de Charge (CTC) comme amorceurs pour une polymérisation thermique induite par irradiation proche infrarouge (NIR)

C'est un fait avéré et connu que la photopolymérisation sous lumière rouge/proche infrarouge (NIR) produit de manière assez efficace de la chaleur, en quantité d'autant plus importante lorsque des molécules absorbant dans l'infrarouge et capables de convertir l'énergie photonique en énergie thermique (par dégradation) sont intégrées au système réactionnel. Ces molécules, *i.e.* des photosensibilisateurs, sont généralement incluses dans la famille des colorants (ou chromophores), même si elles présentent une absorption étendue dans le proche infrarouge ($\lambda > 750 \text{ nm}$).

Lors du chapitre précédent, un effet photothermique, *i.e.* une augmentation importante de la température engendrée par irradiation NIR, a pu être constaté par certains des systèmes et plus particulièrement certains des sensibilisateurs d'Upconversion étudiés. Dans une optique de polymérisation d'échantillons épais sous irradiation dans le proche infrarouge (NIR), le potentiel de ces molécules pour décomposer des amorceurs thermiques, ici des complexes à transfert de charge (CTC), et ainsi amorcer la réaction a été évalué. La première partie de ce chapitre comprend donc une brève description des différentes classes de photosensibilisateurs et des complexes à transfert de charge tandis que la deuxième partie sera centrée sur les expériences menées sur les systèmes les plus prometteurs, avec notamment la présentation d'un article intitulé « Near-Infrared –induced photothermal decomposition of Charge Transfer Complexes : A new way to initiate thermal polymerization » publié dans le journal « Journal of Polymer Science ».

1. Généralités

1.1 Les photosensibilisateurs

Depuis des temps préhistoriques, l'Homme a toujours été fasciné par les couleurs. Parmi les molécules colorées se distinguent les colorants et les pigments. D'après les définitions de l'ETAD (« Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers »), un colorant est une substance organique très colorée ou fluorescente, apportant une couleur à un substrat dans lequel elle est solubilisée *via* une absorption sélective de la lumière tandis qu'un pigment est défini comme une particule solide (in)organique colorée, blanche, noire ou fluorescente, la plupart du temps non affectée physiquement ou chimiquement par le substrat ou le milieu environnant (dans lequel elle est insoluble). Un pigment impacte la couleur de l'objet entier par une absorption lumineuse spécifique ou par la dispersion de la lumière reçue¹. Les composés colorés ont longtemps été limités aux molécules naturelles extraites des plantes, des arbres, des minerais et même de certains insectes et mollusques (*e.g.* carbonate de calcium dans le charbon, les chromophores présents dans la malachite, l'orpiment, la lapis-lazuli...). Cependant, au travers des siècles, seule une douzaine des molécules colorées naturelles a pu être utilisée dans des applications pratiques, mettant en évidence la grande instabilité de ces molécules et la nécessité de composés synthétiques possédant de meilleures propriétés (ainsi qu'une plus grande reproductibilité). Ces derniers ont été largement développés à partir de la première révolution industrielle (début du XVIII^e siècle) avec par exemple la synthèse de nombreux pigments (bleu de Prusse, le vert de Paris...)^{2,3}. C'est à cette même époque que la première synthèse d'un colorant, nommé la mauvéine et dont la structure est présentée en Figure 1, a été réalisée de manière fortuite par William Perkin en 1856, entraînant de nombreuses autres études dans le domaine des colorants. Malgré ces découvertes, les recherches concernant la corrélation entre la structure des composés et leurs

propriétés photochimiques ne prennent leur essor qu'à la fin du XIX^e siècle, grâce au chimiste allemand F. Kekulé qui postule sur la théorie de la valence des atomes de carbone et leur capacité à former des liaisons simples ou multiples. Il décrit également la structure du benzène, les précédentes recherches étant menées sans connaître la structure de base des amines aromatiques impliquées³. Ces découvertes ont dans un premier temps mené à la synthèse de deux molécules colorées naturelles, l'Alizarine et l'Indigo, avant de permettre la découverte et la synthèse de nombreux autres chromophores (*e.g.* à base de xanthène, de phénothiazines, de sulfure...). Ce terme de « chromophore », introduit en même temps que ceux de « chromogène » et « auxochrome » dans une théorie formulée par O. Witt, définit un groupement d'atomes, la plupart du temps inclut dans un système conjugué, responsable de l'absorption de lumière et donc de la couleur du colorant si les longueurs d'ondes absorbées se situent dans le domaine du visible. La molécule comprenant un ou plusieurs chromophore(s), vue de manière colorée ou non, est appelée chromogène. En complément de chromophore(s), un auxochrome peut être ajouté au chromogène : il s'agit d'un groupe fonctionnel d'atomes rattaché au chromophore et capable de modifier ses propriétés optiques, que ce soit en termes de longueurs d'onde absorbées (avec un décalage vers des longueurs d'onde plus grandes) ou d'intensité d'absorption⁴. Ainsi, un chromogène qui apparaissait initialement peu voire non coloré peut ensuite être coloré après ajout de substituants auxochromes comme un hydroxyle $-OH$, un amino $-NH_2$ ou un carboxylate $-COO^-$.

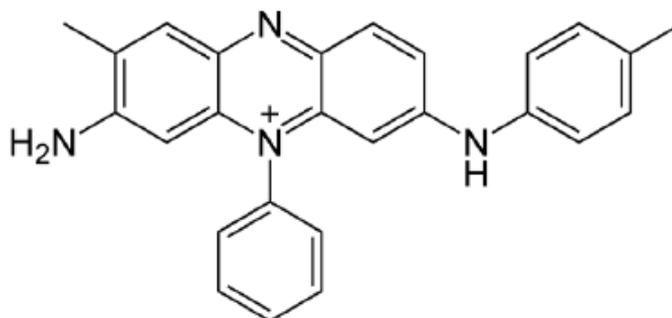


Figure 1: Structure chimique de la mauvéine

La théorie de Witt a été le premier pas vers l'explication de la coloration et/ou de l'absorption de la lumière au travers de la structure chimique des colorants et a permis la mise en évidence de l'importance des chaînes conjuguées et, par la suite, du phénomène de résonance^{5,6}. Ce phénomène, amplifié par la présence des groupes auxochromes, s'appuie notamment sur la distinction entre les différents types de liaisons (*e.g.* covalentes, simples ou multiples...) et les transitions électroniques (et non par le déplacement d'atomes) au sein de la molécule pour mettre en relation l'absorption lumineuse et la présence de groupement(s) chromophore et/ou auxochrome (et leur positionnement dans la molécule). Ces recherches ont également mené à l'application méthodique de principes de mécanique quantique pour la détermination des structures des molécules plutôt que leur déduction à partir d'observations expérimentales⁷. Ces principes stipulent notamment que l'absorption est possible lorsqu'un atome ou une molécule possède plusieurs niveaux d'énergie, faisant intervenir la notion d'orbitales moléculaires liantes σ et π , non liante n et anti-liantes σ^* et π^* représentées en Schéma 1.

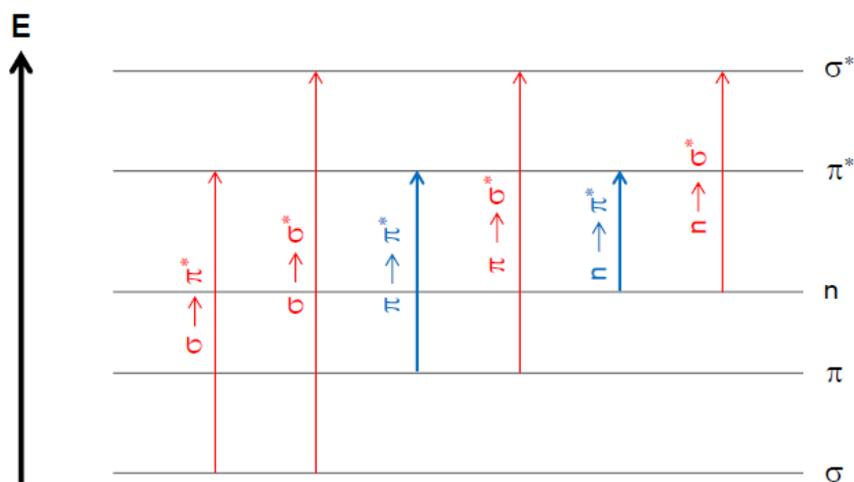


Schéma 1: Représentation schématique des transitions observables entre les orbitales liantes, non liante et anti-liantes en fonction de leurs niveaux d'énergie

Parmi les six transitions électroniques possibles, les deux plus fréquentes dans les photosensibilisateurs sont les transitions $n\pi^*$, symétriquement interdites et qui présentent donc

de faibles coefficients d'extinction molaire (qui reflètent la probabilité faible) et font intervenir des excitations localisées, et les transitions $\pi\pi^*$, symétriquement autorisées donc présentant un haut coefficient et qui peuvent se produire entre des orbitales fortement délocalisées⁸.

Depuis ces découvertes, et basés sur des chromogènes dont la plupart ont été découverts au cours des précédents siècles, de nombreux chromophores ont été synthétisés avec comme critères généraux, quels que soient les domaines d'applications finaux (*e.g.* art, textile, alimentaire, chimie...), la qualité et la non-toxicité du produit, la rentabilité de la synthèse et la protection de l'environnement. Selon la classification du « Colour Index Classification », les colorants peuvent être différenciés selon leurs applications finales ou selon leurs structures chimiques. C'est à partir de ce deuxième système de classification que les principales familles de photosensibilisateurs absorbant les lumières rouges ou dans le (proche) infrarouge (*i.e.* 700 – 2000 nm) ont été définies⁹ : les complexes métalliques, les molécules push-pull, les polyméthines, les dérivés de cyanines, les composés avec des groupements –azo... Les propriétés optiques et électroniques de ces molécules reposent sur la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie (LUMO), différence qui doit être la plus faible possible pour absorber dans les hautes longueurs d'onde ($< 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)¹⁰. Le décalage des spectres d'absorption et d'émission vers le rouge/NIR résulte notamment de la diminution de cette différence d'énergie qui peut par ailleurs être réalisée en jouant sur plusieurs facteurs : la longueur de la conjugaison des systèmes, l'alternance de la longueur des liaisons (*via* leur multiplicité) et les transferts de charge donneur-accepteur intramoléculaires^{10,11}. Par soucis de clarté, seules les principales classes de photosensibilisateurs seront présentées plus en détails dans la suite de ce travail.

Les cyanines et leurs dérivés

Les cyanines sont définies dans le système IUPAC comme des « colorants synthétiques de formule générale $R_2N[CH = CH]_nCH = N^+R_2R_2N^+ = CH[CH = CH]_nNR_2$ dans lesquels l'azote et le système conjugué sont intégrés dans un hétérocycle, comme un imidazole, une pyridine, un pyrrole, une quinoléine et un thiazole *e.g.*»¹². Les cyanines sont donc formées à partir d'atomes d'azote reliés par une chaîne polyméthine. En fonction des structures chimiques et des substituants $R_1 - R_4$ (Figure 2.1), de nombreux types de cyanines, dont certains sont donnés en exemple en Figure 2, peuvent être différenciés¹³. La taille du pont polyméthine reliant les groupements azotés (définis par la valeur de n , Figure 2), la présence de substituants électrodonneurs ou électroaccepteurs permet de contrôler les propriétés optiques de ces composés, même si ces derniers présentent tous un important coefficient d'extinction molaire⁹.

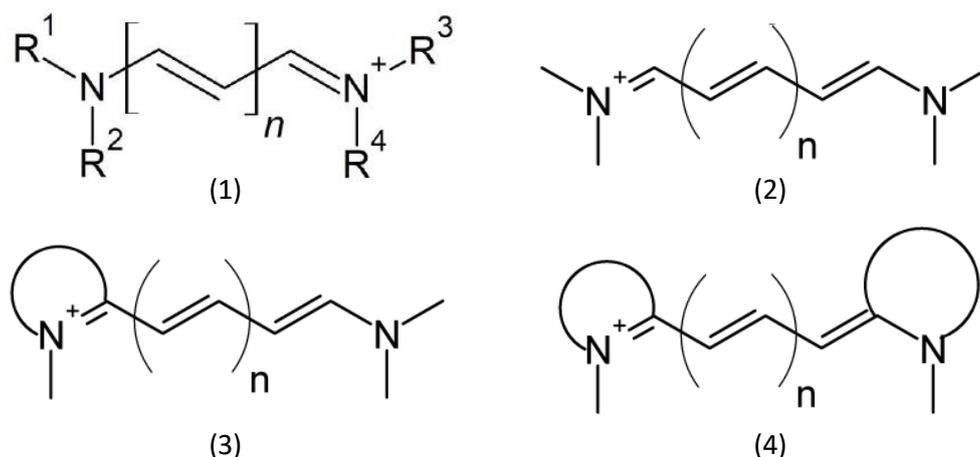


Figure 2: Structures générales de cyanines non substituée (1), à chaînes ouvertes (2), à chaînes fermées (4) et d'hémicyanine (3)

Diverses catégories de cyanines sont régulièrement étudiées parmi lesquelles les phtalocyanines, les naphthalocyanines et les squaraines dont les structures sont présentées en Figure 3^{9,14}. Les phtalocyanines, dont la synthèse n'est pas considérée comme compliquée (avec de bons rendements), comportent des macrocycles conjugués pouvant contenir différents métaux ou métalloïdes (désigné par la lettre M dans la Figure 3)¹⁵. Les longueurs d'onde

absorbées par les phtalocyanines et les naphthalocyanines peuvent, *via* la modification chimique des structures de celles-ci, être contrôlées entre 650 et 800 nm (un premier décalage bathochrome est observé entre les phtalo- et naphthalocyanines)¹⁰. Quant à elles, les squaraines, qui étaient originellement étudiées pour des cellules photovoltaïques puis en électrophotographie (*i.e.* xérogaphie), comportent un motif chargé de type carboxylate au centre du chromophore, accentuant la délocalisation des électrons.

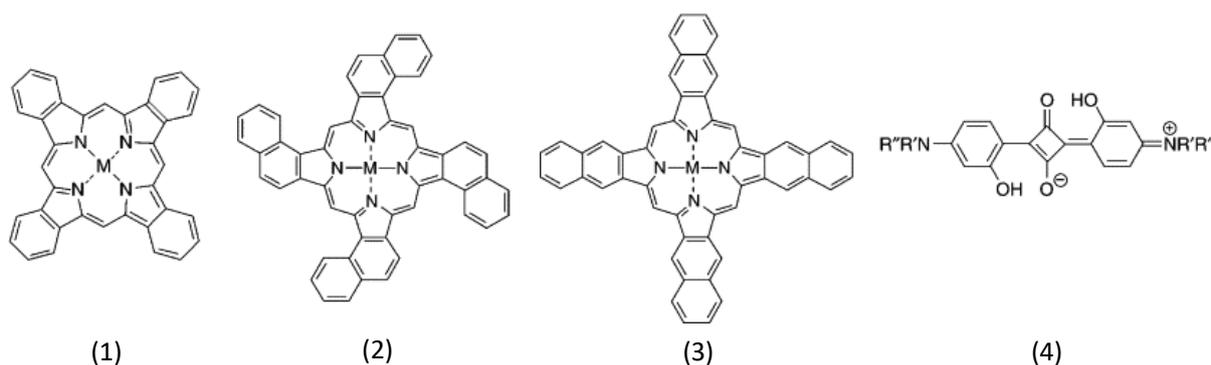


Figure 3: Structures générales d'une phtalocyanine (1), de la 1,2-naphthalocyanine (2), de la 2,3-naphthalocyanine (3) et d'une squaraine (4)¹⁰

Les pyrrométhènes et les BODIPYs

Les pyrrométhènes (synthétisés à partir de la fin des années 1980) et les bore-dipyrrrométhènes (BODIPY), dérivant du 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene, peuvent être perçus comme des dérivés de cyanines, plus particulièrement de cyanines cycliques. Les structures, dont celle des pyrrométhènes est présentée en Figure 4, sont basées sur une fluoroboration de deux groupes pyrroles liés par une chaîne conjuguée.

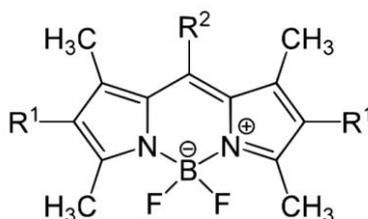


Figure 4: Structure générale d'un pyrrométhène

Les stratégies de conception des différents BODIPYs absorbant dans les hautes longueurs d'onde et possédant un haut rendement quantique de fluorescence passent par l'extension de la longueur de conjugaison des systèmes, la diminution de l'énergie de résonance, l'introduction de cycles rigides et fusionnés ou encore la substitution par des groupes à fort potentiel électrodonneur¹¹. Par exemple, une faible modification de leur structure, avec un changement de substitution en position méso, α ou β du groupe BF_2 au sein du cycle BODIPY, permet l'optimisation de leurs propriétés optiques (*e.g.* fluorescence)¹⁶.

Ces molécules présentent une bonne photostabilité ainsi que de grands coefficients d'extinction molaire dans la région visible/NIR. De plus, elles sont relativement indifférentes à la physicochimie de leur environnement (*e.g.* la polarité, le pH) et peu sensibles aux phénomènes d'auto-agrégation en solution. Ces caractéristiques ont été à l'origine de l'approfondissement des recherches les concernant durant les deux dernières décennies et placent les BODIPYs comme des structures de base idéales pour des matériaux fluorescents et/ou utilisés en optoélectronique, imagerie médicale, ou comme biocapteurs^{17,18}. Les BODIPYs ont par ailleurs démontré leur efficacité, plus importante parfois que celles des rhodamines qui faisaient jusqu'alors office de référence dans le domaine des lasers¹⁹.

Les molécules push-pull

Les molécules push-pull, dont la structure générale donnée en Figure 5, comprennent des groupements donneur (présentant une HOMO de haute énergie) et accepteur (présentant une LUMO de basse énergie) d'électrons séparés par un système conjugué π (ou plus rarement par un système non-conjugué σ). Ces molécules sont de plus en plus étudiées pour la possibilité de décaler les longueurs d'onde d'absorbance vers le rouge ou le proche infrarouge *via* un choix judicieux de groupements donneur et accepteur d'électrons entre lesquels se produit un transfert de charge intramoléculaire^{11,20}.

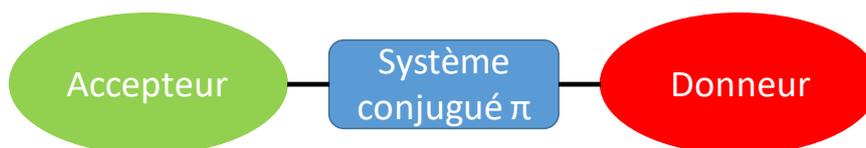


Figure 5: Structure générale d'une molécule push-pull

Typiquement, les diarylamines, les thiophènes ou les fluorènes sont choisis comme groupes donneur tandis que des hétérocycles sont principalement retenus comme groupe accepteur. Le choix du système conjugué intermédiaire va également impacter les propriétés finales de la molécule, notamment la longueur d'onde d'absorption maximale, *via* son influence sur les propriétés de transfert de charge intramoléculaire^{11,21}.

Les colorants présentant une forte absorbance dans la région du proche infrarouge peuvent en réalité être utilisés comme agents photothermiques puisque l'énergie photonique absorbée est convertie, à des degrés plus ou moins importants et en complément d'une émission radiative, en chaleur²². En plus de posséder des bonnes propriétés d'absorption dans les gammes d'irradiation d'intérêt, ces molécules doivent également posséder une grande efficacité de conversion photothermique et, malgré tout, une bonne photostabilité. Parmi ces dernières se trouvent les photosensibilisateurs à base de métal et d'oxydes de métal, à base de carbone (notamment avec l'intégration assez répandue de nanotubes de carbone) et les photosensibilisateurs organiques présentés précédemment²³.

1.2 Les complexes à transfert de charge (CTC)

Comme précisé au début de ce chapitre, les complexes à transfert de charge (CTC), aussi appelés complexes donneur-accepteur d'électrons, ont été choisis comme amorceurs thermiques pour la polymérisation des systèmes étudiés. Les CTC donneur-accepteur sont connus depuis de nombreuses années, avec le premier système tétrathiafulvalène (TTF) /

tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) découvert en 1973 par Ferraris et al.²⁴. Depuis, d'autres systèmes mono- (faisant intervenir des transferts intramoléculaires) ou bi-composants (étudiés dans ce chapitre), majoritairement utilisés dans le domaine de la photopolymérisation, ont été mis au point (*e.g.* morpholine/brome, morpholine/dioxyde de soufre, amine/iode, systèmes à trois composants à base de titanocène), même s'il faut attendre les années 1990 et les travaux de Yagci et al. pour des avancées majeures²⁵⁻³⁰.

Dans cette étude, des amines et un sel d'iodonium ont été choisis comme donneurs et accepteur d'électron. Ce choix a été motivé par des précédentes études menées au sein du groupe de recherche qui prouvaient l'efficacité de l'utilisation de CTC formés à partir de diverses phosphines, amines *N*-aromatiques (*e.g.* indoles, pyrroles) et sels d'iodonium, de sulfonium ou encore de pyridium alkoxylé, en tant qu'amorceurs thermiques, que photoamorceurs ou qu'amorceurs pour du dual cure (Partie I – Chapitre I)³¹⁻³⁵. D'autres avantages ont également motivés ce choix : ces systèmes bi-composants sont formés *in-situ* à partir de composés sans métaux et commercialement disponibles, ils ne nécessitent donc pas de synthèse spécifique comme les amorceurs thermiques classiques ; de plus, contrairement à ces derniers, ils présentent une grande stabilité thermique, une émission réduite de composés organiques volatils (COV), une toxicité plus faible pour les manipulateurs ainsi qu'une meilleure solubilité dans les monomères acrylates. Ces systèmes bi-composants sont donc formés à partir de l'échange d'électron entre le composé donneur, riche en électrons et possédant un faible potentiel d'ionisation (*i.e.* un agent réducteur, un nucléophile), *via* son orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et le composé accepteur, pauvre en électron mais présentant une forte affinité avec ces derniers (*i.e.* un agent oxydant, un électrophile), *via* son orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie (LUMO)³⁶. Les CTC, à cause de leur interaction non directionnelle et de très faible énergie, sont sensibles aux variations de température, de solvant ou de concentration de leur milieu. De l'échange

réversible entre les états fondamentaux de ces structures résulte un complexe présentant une différence d'énergie $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ plus faible que la différence d'énergie de ces mêmes niveaux sans complexation. Ce complexe, dont la formation en solution repose sur l'équilibre $Donneur + Accepteur \rightleftharpoons [Donneur - accepteur]_{CTC}$, présente par ailleurs une nouvelle bande d'absorption dans l'UV/Visible, en général issu du déplacement bathochrome de bande(s) d'absorption des composés séparés. D'autres propriétés notables comme le moment dipolaire, la solubilité ou encore la conductivité sont impactées par la formation d'un tel complexe (par rapport à ses composants pris séparément)^{35,36}. Sous thermo- ou photolyse, ces complexes ont la capacité de générer des radicaux, utilisés en synthèse organique ou depuis plus récemment, en polymérisation³³ :



Trois facteurs importants sont à prendre en compte lors du choix des amines comme groupements donneur pour des CTC³² : (i) le caractère non-plan de la structure de l'atome d'azote riche en électrons (pour ne pas gêner l'approche du seul d'onium) et (ii) un caractère donneur renforcé par la localisation des électrons pour une formation facilitée du CTC, ainsi que (iii) la présence de cycles aromatiques (et *N*-aromatiques) riches en électrons et présentant de bonnes propriétés de solubilité dans le(s) monomère(s). En ce qui concerne les capacités d'amorçage thermique des CTC, la variation dans la structure des amines entraînent des variations dans la température d'amorçage et dans les taux de conversion atteignables. Il a été démontré précédemment que les CTC qui possèdent des bonnes propriétés de photoamorçage présentent également, à partir des mêmes amines les constituant, des températures d'amorçage thermique plus faibles (< 150 °C), prouvant leur capacité à amorcer une photo- ou thermopolymérisation. Comme pour les composés donneurs, les accepteurs doivent montrer certaines propriétés, notamment une LUMO localisée, raison pour laquelle tous les sels d'onium

ne favorisent pas la formation du CTC. Le contre-anion montre également son importance dans la formation du CTC *via* la gêne stérique qu'il peut engendrer³¹.

Finalement, il a été montré, expérimentalement mais également théoriquement avec le calcul et la visualisation des orbitales moléculaires frontières, qu'avec différentes substitutions des accepteurs ou des donneurs, la formation et les propriétés (*e.g.* les longueurs d'onde absorbées) du CTC peuvent être modulées. Par exemple, la présence de groupes électro-attracteurs sur les cycles aromatiques du composé donneur ou la substitution de l'anion (*e.g.* par un atome de fluor) entraînent, respectivement, une diminution de l'absorption de la lumière visible et donc des propriétés de photoamorçage et un appauvrissement électronique de la structure, favorisant la formation du CTC³¹. Certains CTC montrent également une résistance accrue à l'inhibition par l'oxygène, ce qui les rend particulièrement attrayant pour des applications comme les revêtements^{37,38}. Au travers des différents articles, un challenge reste régulièrement cité : la préparation de composites à base de fibres de carbone par des procédés de photopolymérisation

2. Étude menée

En se basant sur les résultats précédemment obtenus dans les systèmes bi-composants pour l'Upconversion par annihilation triplet-triplet (TTA-UC), les deux cyanines S0507 et S2025 ont été intégrées à des systèmes complexes à transfert de charge/monomère afin d'induire, sous irradiation infrarouge, une thermopolymérisation, comme montré dans le Schéma 2.

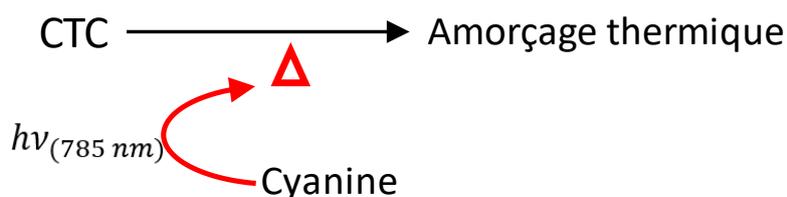


Schéma 2: Principe de l'amorçage de la polymérisation des systèmes étudiés

L'article découlant de ce travail présente les principaux résultats, les différentes techniques de caractérisation ainsi que l'application consécutive de ces systèmes pour la mise au point de composites. Ce dernier point a notamment été possible grâce à l'utilisation d'une lumière proche infrarouge, pénétrant plus dans le système et possédant un bon rendement de conversion de l'énergie photolytique en énergie thermique.

Near-Infrared induced photothermal decomposition of Charge Transfer Complexes: a new way to initiate thermal polymerization

ABSTRACT: A new approach for the Near-Infrared induced free radical photopolymerization (FRP) of (meth)acrylate-based polymers through the use of Charge Transfer Complex (CTC) is proposed. This challenging strategy is based on Near-Infrared sensitizers (e.g. cyanines) which act as very efficient heat generator (heater) upon NIR irradiation, allowing the activation of CTC in-situ formed between an electron rich *N*-aromatic amine and an iodonium salt used as an electron acceptor. The thermal ability of the different systems to initiate a polymerization upon thermal activation has been investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and their behaviors upon NIR irradiation have been examined by thermal imaging experiments. The role of cyanines has also been highlighted by spectrophotometry as well as Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometry. Finally, to highlight the huge potential of the proposed approach, these systems have been tested on glass and carbon fibres prepreps to the composite's development.

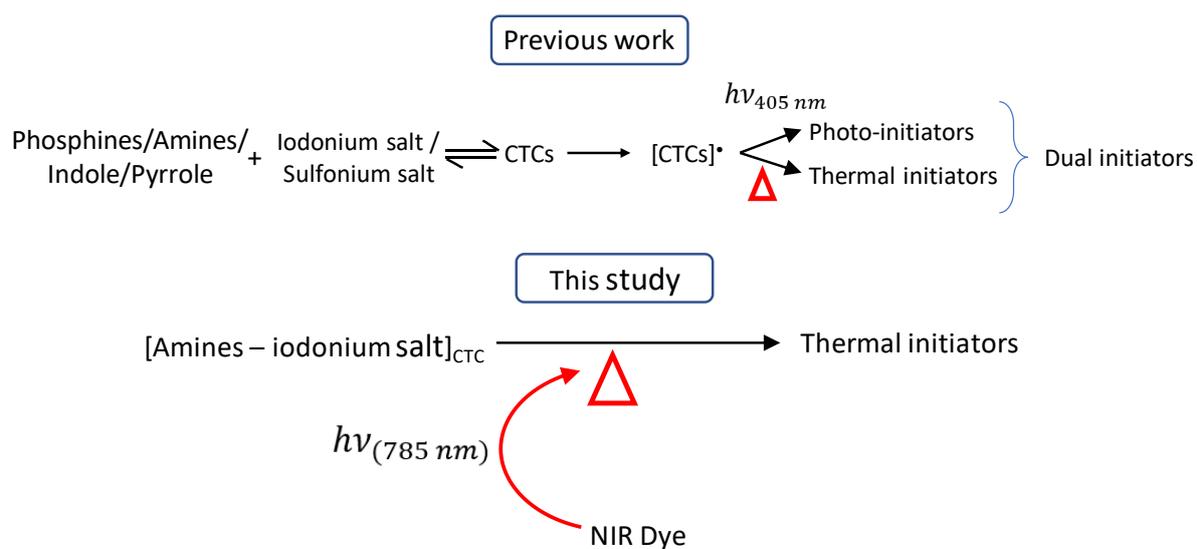
Polymers can be found almost in every material used in our daily life so that the development of safer, environmentally friendly and more efficient initiating systems are actively researched. In this field, Charge Transfer Complexes (CTC) between *N*-aromatic

amines (donors) and iodonium/sulfonium salts (acceptor) constitute an efficient strategy to design thermal-, photo- or duals initiators i.e. activable under both thermal and photochemical stimuli (Scheme 1)^{32,33,39}. Their high stabilities, their lower hazards and their *in-situ* formations establish them as ideal alternatives to the classical free radical polymerization (FRP) initiators. Indeed, FRP initiators usually contain peroxides (O–O) or azo (N=N) compounds, which are well-known for being unstable and to present a poor stability in resins. CTCs also constitute a versatile approach for the design of photoinitiating systems as a careful selection of both the donor and the acceptor allow to efficiently tune the absorption maximum as well as the molar extinction coefficient. Lastly, near-infrared wavelengths have been regarded as an appropriate spectral range for initiating a polymerization process as these long wavelengths offer a deeper light penetration than UV light^{15,40}. As a result of this, the scope of application of photopolymerization has been revolutionized, giving access to the unprecedented polymerization of thick samples⁴¹. Parallel to this, NIR light is also safer than UV light for manipulators, addressing the safety concerns that have come to the forefront about the use of UV light sources.

Nevertheless, considering the NIR light is less energetic than UV light, initiating systems that are activated in this spectral range have also to be extremely reactive in order to overcome the low energy provided by the system. At present, two distinct strategies have been developed in the literature concerning the use of NIR light for photoinitiation. First, by combining a NIR photosensitizer with the appropriate additives, the FRP of acrylates could be efficiently promoted¹⁵. Second, due to the heat released by excitation of a NIR dye, the decomposition of a thermal initiator could be controlled, inducing the polymerization⁴⁰. Aim of this study is therefore to conjugate the beneficial effects of a NIR irradiation, enabling to use NIR sensitizer as heaters with those of the CTCs which can be highly reactive initiating systems (See Scheme 1). Especially, the challenge in this work consisted in the initiation of a

polymerization process while providing a minimum of energy to the system, what can be achieved while selecting NIR light sources for irradiation. The two cyanines selected for this work have been chosen for their ability to act as NIR heaters. Notably, their capacities to reach elevated temperature upon photoexcitation and thus to induce a thermal polymerization have been demonstrated in previous works^{40,42-44}.

Based on these requirements, two NIR sensitizers were selected, namely S2025 and S0507. To form the Charge Transfer Complexes, 1,3-phenylenediamine (PDA), *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine (DMPT) and *N,N*,3,5-tetramethylaniline (TMA) were selected as representative amines and bis-(4-*tert*-butylphenyl)-iodonium hexafluorophosphate (Iod) as the electron acceptor. Chemical structures of the different compounds used in this study are presented in the Chart 1.



Scheme 1: Previous [Phosphines/ Amines/ Indole/ Pyrrole - Iodonium/Sulfonium Salt] CTC proposed as dual initiators and newly approach for the thermal initiator through a NIR irradiation

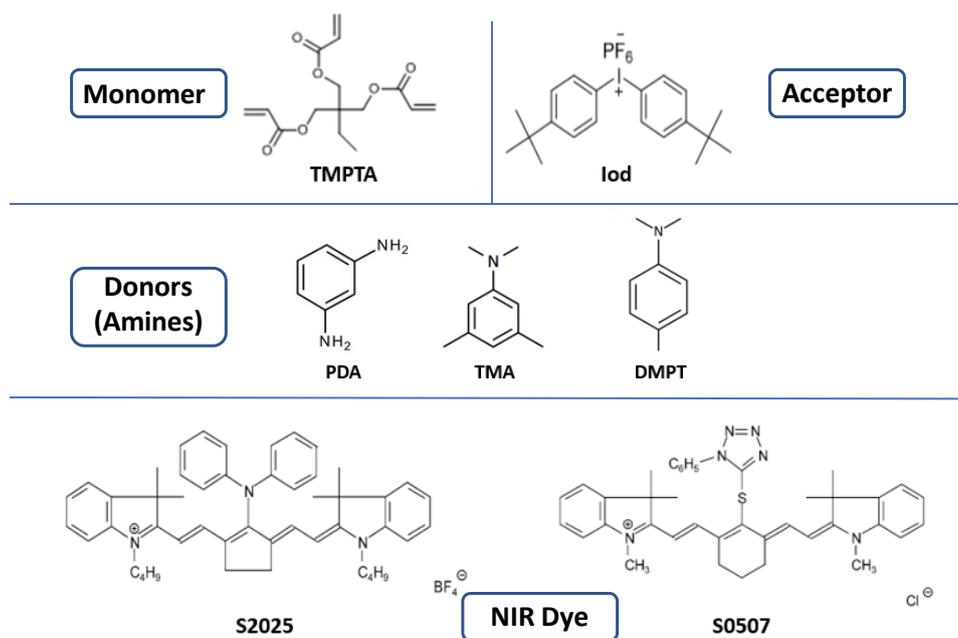


Chart 1: Main Chemical Compounds used in this study

The first step of this study consisted in comparing the polymerization results obtained with different CTC-based systems containing or not a NIR sensitizer. Different characterization methods were combined to have a full picture. Notable, the monomer conversion was monitored by FTIR measurements. The FTIR spectra collected before and after irradiation with a laser diode at 785 nm ($I_0 = 2.5 \text{ W/cm}^2$) are presented in the Figure 1A and 1B and illustrate the crucial role of S2025 in the polymerization initiated by the [PDA – Iod]_{CTC} in TMPTA. Indeed, a huge difference of the absorption intensity can be noted for the acrylate peak at 6160 cm^{-1} for the system containing the NIR sensitizer whereas only a weak difference could be found before and after irradiation for the resins without NIR sensitizer. A final acrylate function conversion of 72 % could be calculated for the system containing the NIR sensitizer, against only 28 % without it.

A similar calculation could be made for a second initiating system presented in the Figure S1 in Annex (S2025 – TMA – Iod in TMPTA) and that differs from the former one by the choice of the amine (TMA instead of PDA). Even if the conversion obtained with this

second initiating system still comprising S2025 as the NIR dye was only of 35 % for the reactive function, no conversion could be observed for the CTC system alone in TMPTA. This conclusion is reinforced by the physical state and the aspect of the samples after irradiation: while the TMPTA resin containing the [PDA-Iod]_{CTC} system remained liquid after irradiation, the same resin containing S2025 was totally cured (See Figure 1C) due to an efficient polymerization process.

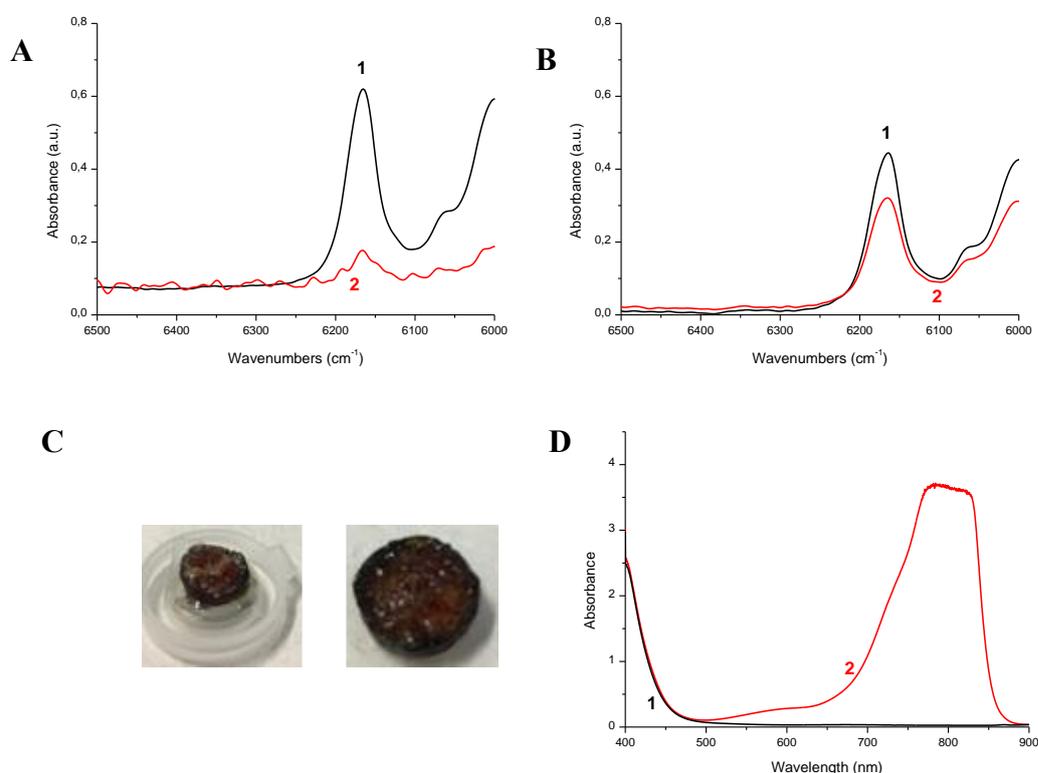


Figure 1: A, B: FTIR Spectra measured before (1) and after (2) 5 min of irradiation with a laser diode at 785 nm, 2.5 W/cm², RT, laminate. A: 0,005 %mol. S2025 + 2 %wt. PDA + 2 %wt. Iod in TMPTA; B: 2 %wt. PDA + 2 %wt. Iod in TMPTA. C: Pictures of formulation containing 0,005 %mol. S2025 + 2 %wt. PDA + 2 %wt. Iod in TMPTA after irradiation. D: Visible to NIR absorption spectra (in PMMA optic cuvette of 10 x 10 mm) of 2 %wt. PDA + 2 %wt. Iod in TMPTA without (1) and with 0,005 %mol. S2025 (2)

Comparison of the visible to NIR absorption spectra of the S2025/PDA/Iod and PDA/Iod systems definitely established that the cyanine S2025 was the only compound capable of absorbing and generating heat upon excitation with an incident NIR light at 785 nm (See Figure 1D). Similar conclusions in terms of absorption can be formulated when the second N-

aromatic amine (TMA) was used to form the CTC. Besides, with this second CTC, lower acrylate function conversions were determined. To completely remove any other mechanism than the photothermal decomposition of the CTC leading to the polymerization, tests have been done for the formulation containing only the cyanine and the iodonium salt in the monomer (in the same proportion). The different results are presented in Annex (Figure S1 and S2) and clearly show that Charge Transfer Complex has to be formed, i.e. the donor part has to be present in the monomer, to initiate the polymerization.

In a second step, the thermal initiation properties of the charge transfer complexes have been explored by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the main data of these measurements are gathered in the Table 1A (the DSC traces are available in Annex; Figure S3). As interesting finding, it can be noted that two CTC systems, namely [DMPT – Iod]_{CTC} and [TMA – Iod]_{CTC} have to be heated at least at 80 °C to activate the CTC and at 105 °C to properly initiate the polymerization.

The conversions in reactive functions have been calculated, based on the theoretical enthalpy value for a complete conversion of the acrylate's double bonds ($\Delta H_{theor} = 78.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Conversions of 63, 70 and 80 % could be respectively determined for the PDA, TMA and DMPT-based systems. These conversions are relatively high, considering that a trifunctional monomer has been used in this work. Indeed, due to the multifunctionality of TMPTA, a complete monomer conversion is not possible, reactive acrylate functions remaining inaccessible in the polymer network or isolated without partners to react.

Table 1: A. Integrated Enthalpies and corresponding Peak Temperature for the CTCs used as Thermal Initiating Systems in TMPTA (DSC acquisition in Supporting Information); B. Maximum temperatures reached by the different systems in TMPTA during irradiation with a diode laser at 785 nm, 2.5 W/cm² and recorded by Thermal Imaging Camera

A	System	ΔH (J/g)	T _{beginning} (°C) peak	T _{max} (°C) peak	B	System	T _{max} (°C)
	[PDA - Iod] _{CTC}	499	95	128		S2025 - [PDA - Iod] _{CTC}	126
	[TMA - Iod] _{CTC}	556	75	105		[PDA - Iod] _{CTC}	32
	[DMPT - Iod] _{CTC}	635	72	105		S2025 - [TMA - Iod] _{CTC}	184
						[TMA - Iod] _{CTC}	25

To determine the exact temperature reached by the considered systems during NIR irradiation, an infrared thermal imaging camera has been used. An example of the temperature profile reached at the surface of a formulation is proposed in Figure 2. As shown in this Figure, only the irradiated area is heated upon NIR light exposure offering a possibility of a spatial control for the photothermal reaction. The temperatures reached by the different systems are summarized in the Table 1B. Two conclusions emerge from these different experiments: (i) the NIR sensitizer generate a great amount of heat as differences of almost 100 °C for [PDA–Iod]_{CTC} and more than 150 °C for [TMA–Iod]_{CTC} can be noticed between the systems with and without NIR sensitizer, and (ii) the heat reached by the system upon photoexcitation is sufficient to exceed the CTC’s activation temperature so that the polymerization could be efficiently initiated. Finally, to evidence the versatility of our system, a methyl methacrylate-based (MMA-based) system was also used instead of the acrylate monomer (TMPTA).

To attest the broadness of applicability of our CTC-based systems, all of them have also been tested on glass and carbon fibers preregs. Actually, composite materials present strengthened mechanical properties as well as an extended durability compared to the pure polymer^{45,46}. These new initiating systems composed of NIR sensitizer dispersed into a CTC-based resin offer the great advantage of being present in a unique formulation, reducing the

preparation time and making it easier to apply on the wanted surface compared to systems based on classical thermal initiator (e.g. peroxides) which are not stable in the monomer.

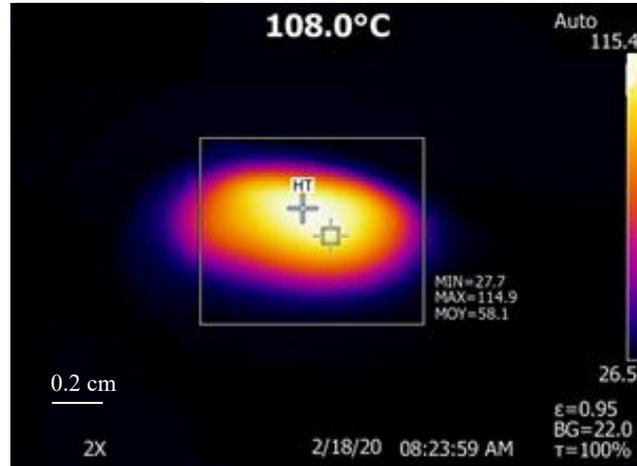


Figure 2: Example of thermal imaging experiment during irradiation of formulation (S2025 – [PDA – Iod]_{CTC} in TMPTA) placed in a 5 mL cork

A previous work has demonstrated that it was possible to use CTC on preregs with a 405 nm irradiation³² but the present work is, to the best of our knowledge, the first attempt that a CTC is activated with a NIR light source. Few milliliters of formulation were dropped off on preregs, previously sliced. The different irradiation times and results to cure the composites for two types of CTCs are gathered in the Table 2. Remarkably, fast curing of the preregs are always obtained with the proposed approach (in less than 240 s; Table 2).

Table 2: Maximum temperatures reached by the different systems during irradiation with a laser diode at 785 nm, 2.5W/cm² on two types of support and recorded by Thermal Imaging Experiments.

System	Irradiation time (s)	Result on preregs
0.005 % _{mol.} S2025 + 1 % _{wt.} [PDA-Iod] _{CTC} in MMA-based system on glass fibers preregs	206	
0.005 % _{mol.} S2025 + 1 % _{wt.} [PDA-Iod] _{CTC} in MMA-based system on carbon fibers preregs	240	
0.005 % _{mol.} S2025 + 1 % _{wt.} [TMA-Iod] _{CTC} in MMA-based system on glass fibers preregs	180	
0.005 % _{mol.} S2025 + 1 % _{wt.} [TMA-Iod] _{CTC} in MMA-based system on carbon fibers preregs	180	

Different experiments done for the three CTC systems in TMPTA based preregs can be found in the following Table 3; in all cases efficient curing were observed upon NIR light. Systems composed of a CTC formed with DMPT and the different CTC-based systems in which S2025 has been replaced by S0507 have been added to show the versatility of the proposed approach. Several conclusions can be drawn: first of all, MMA monomer can be used as a benchmarked resin to obtain tack free composites. Secondly, the irradiation time do not change in function of the preregs, which can entail that the NIR wavelength efficiency is not strongly affected by material's absorbance (glass vs. carbon fibers – Table 2). Moreover, the temperature reached for the different fibers tested are rather similar for MMA based systems (Table 2). Finally, the system containing PDA needed a longer irradiation time than TMA system to decompose and initiate a polymerization. This can be assigned to the higher decomposition

temperature of [PDA – Iod]_{CTC}, requiring more time for the appropriate temperature to be reached.

Table 3: Maximum temperatures reached by the different systems in TMPTA based glass fibers preregs during irradiation with a laser diode at 785 nm, 2.5 W/cm²; recorded by Thermal Imaging Camera (cyanine introduced in 0.005 %_{mol.} and CTC in 2 %_{wt.}).

System	T _{max} (°C) on glass fibres preregs
S2025 - [TMA - Iod] _{CTC}	119
S2025 - [PDA - Iod] _{CTC}	152
S2025 - [DMPT] - Iod] _{CTC}	142
S0507 - [TMA - Iod] _{CTC}	102

Conclusion:

The results obtained with S2025 and S0507, combined with Charge Transfer Complexes between Iod and TMA/PDA/DMPT suggest that a Near-Infrared induced thermal polymerization of both acrylate and methacrylate monomers can be achieved. A new way to polymerize in depth opaque sample without peroxide is proposed here through the photothermal activation of *in-situ* stable CTCs. The role of S2025/S0507 has been highlighted as no polymerization is observed when the system does not contain cyanines. Complementary work will be performed in order to completely control the amount of heat released by the system, avoiding monomers and polymers degradation. For bigger samples, irradiation sources should be adapted in a way to increase the spot area. But the results obtained on glass and carbon fibres preregs are promising for industrial applications, especially for composites. The use of this concept in 3D printing can also be examined in forthcoming works.

Experimental part:

All commercial chemicals were selected with the highest purity available and used as received. 1-Butyl-2-(2-[3-[2-(1-butyl-3,3-dimethyl-1,3-dihydro-indol-2-ylidene)]-diphenylamino-cyclopent-1-enyl]-vinyl)-3,3-dimethyl-3H-indolium tetrafluoroborate (S2025) and 2-[2-[3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)-ethylidene]-2-(1-phenyl-1H-tetrazol-5-ylsulfanyl)-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium chloride (S0507), purchased from Few Chemicals, were used as NIR sensitizers. CTCs systems were composed of an iodonium salt, bis-(4-*tert*-butylphenyl)iodonium hexafluorophosphate (Iod) from Lambson Ltd, and *N*-aromatic amines. For those latter and based on previous works, 1,3-phenylenediamine (PDA), *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine (DMPT) were received from TCI and *N,N*,3,5-tetramethylaniline (TMA) was purchased from Alfa Aesar. Two monomers have been tested as benchmarked polymerizable systems: trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) and a methyl methacrylate (MMA-based) monomer received from Sigma Aldrich.

The percentages of the different chemicals involved in the charge transfer complexes were calculated from the monomer content (in weight). The percentage of NIR sensitizers were calculated from the monomer content (in molar).

For the polymerization experiments, a Thorlabs laser diode was used to irradiate the sample placed in a 5 mL cork at 785 nm, $2.5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ during 5 min, at room temperature (RT) and under air. The temperature reached by the samples has been recorded during the irradiation time thanks to an infrared thermal imaging camera Fluke TiX500. Infrared absorption spectra have been acquired before and after irradiation using a Jasco 6600 Fourier Transform Infrared spectrometer (FTIR). The acrylate bands of interest ($6100 - 6250 \text{ cm}^{-1}$) were compared before and after irradiation to confirm the polymerization. A Jasco V730 spectrophotometer has

been used to measure the absorption of the formulation (placed in plastic cell) in the visible – NIR region (between approximately 400 and 1100 nm) with a scan speed of 400 nm/min.

3. Conclusion

Au travers de ces expériences, il a été démontré qu'une thermopolymérisation induite sous irradiation proche infrarouge était possible, tout en utilisant des amorceurs thermiques, formés *in-situ*, plus stables et moins dangereux que les amorceurs thermiques classiques. Cette technique de polymérisation peut par ailleurs permettre la conception de composites à base de fibre de carbone, matériaux recherchés mais difficilement accessibles en photopolymérisation pure à cause de la faible pénétration de la lumière dans les fibres.

L'approche de la formation *in situ* des amorceurs pour une polymérisation sous irradiation proche infrarouge a été approfondie dans le troisième et dernier chapitre de cette partie, avec d'autres composés que les CTC.

Références

- (1) *Definitions of a dye and a pigment | Colour Index*. <https://colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment> (accessed 2022-05-16).
- (2) Skelton, H. A Colour Chemist's History of Western Art. *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* **1999**, 29 (1), 43–64. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1999.tb00127.x>.
- (3) Gordon, P. F.; Gregory, P. The Development of Dyes. In *Organic Chemistry in Colour*; Gordon, P. F., Gregory, P., Eds.; Springer Study Edition; Springer: Berlin, Heidelberg, 1987; pp 1–22. https://doi.org/10.1007/978-3-642-82959-8_1.
- (4) Auxochrome. *HiSoUR Art Culture Histoire*, 2018.
- (5) Bury, C. R. Auxochromes and Resonance. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57 (11), 2115–2117. <https://doi.org/10.1021/ja01314a021>.
- (6) Willstätter, R.; Piccard, J. Über Die Farbsalze von Wurster. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, 41 (1), 1458–1475. <https://doi.org/10.1002/cber.190804101267>.
- (7) Brooker, L. G. S. Absorption and Resonance in Dyes. *Rev. Mod. Phys.* **1942**, 14 (2–3), 275–293. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.14.275>.
- (8) *Photoinitiators for Polymer Synthesis Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley.; Fouassier, J. P., Lalevée, J., Eds.; 2012.
- (9) Fabian, J.; Nakazumi, H.; Matsuoka, M. Near-Infrared Absorbing Dyes. *Chem. Rev.* **1992**, 92 (6), 1197–1226. <https://doi.org/10.1021/cr00014a003>.
- (10) Kim, S.-H.; Son, Y.-A. 18 - Near-Infrared Dyes. In *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*; Clark, M., Ed.; Woodhead Publishing Series in Textiles; Woodhead Publishing, 2011; Vol. 1, pp 588–603. <https://doi.org/10.1533/9780857093974.2.588>.
- (11) Qian, G.; Wang, Z. Y. Near-Infrared Organic Compounds and Emerging Applications. *Chem. – Asian J.* **2010**, 5 (5), 1006–1029. <https://doi.org/10.1002/asia.200900596>.
- (12) Bonardi, A.-H. Development of New Photoinitiating Systems for Mild Irradiation Conditions: From near UV to NIR Systems. These soutenue, Mulhouse, 2019.
- (13) Ziarani, G. M.; Moradi, R.; Lashgari, N.; Kruger, H. G. Chapter 8 - Cyanine Dyes. In *Metal-Free Synthetic Organic Dyes*; Ziarani, G. M., Moradi, R., Lashgari, N., Kruger, H. G., Eds.; Elsevier, 2018; pp 127–152. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815647-6.00008-X>.
- (14) Rawling, T.; McDonagh, A. Ruthenium Phthalocyanine and Naphthalocyanine Complexes: Synthesis, Properties and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251 (9), 1128–1157. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.09.011>.

- (15) Bonardi, A. H.; Dumur, F.; Grant, T. M.; Noirbent, G.; Gigmes, D.; Lessard, B. H.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. High Performance Near-Infrared (NIR) Photoinitiating Systems Operating under Low Light Intensity and in the Presence of Oxygen. *Macromolecules* **2018**, *51* (4), 1314–1324. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00051>.
- (16) Chinna Ayya Swamy, P.; Sivaraman, G.; Priyanka, R. N.; Raja, S. O.; Ponnuvel, K.; Shanmugpriya, J.; Gulyani, A. Near Infrared (NIR) Absorbing Dyes as Promising Photosensitizer for Photo Dynamic Therapy. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *411*, 213233. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213233>.
- (17) Ziarani, G. M.; Moradi, R.; Lashgari, N.; Kruger, H. G. Chapter 5 - BODIPY Dyes. In *Metal-Free Synthetic Organic Dyes*; Ziarani, G. M., Moradi, R., Lashgari, N., Kruger, H. G., Eds.; Elsevier, 2018; pp 95–107. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815647-6.00005-4>.
- (18) Bañuelos-Prieto, J.; Arbeloa, F.; López, T. A.; Martínez, V.; Arbeloa, I. L. BODIPY Laser Dyes Applied in Sensing and Monitoring Environmental Properties. In *Chromic Materials, Phenomena and Their Technological Applications*; 2012; pp 641–677.
- (19) Bañuelos Prieto, J.; López Arbeloa, F.; Martínez Martínez, V.; Arbeloa López, T.; López Arbeloa, I. Photophysical Properties of the Pyrromethene 597 Dye: Solvent Effect. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (26), 5503–5508. <https://doi.org/10.1021/jp0373898>.
- (20) Redon, S.; Eucat, G.; Ipuay, M.; Jeanneau, E.; Gautier-Luneau, I.; Ibanez, A.; Andraud, C.; Bretonnière, Y. Tuning the Solid-State Emission of Small Push-Pull Dipolar Dyes to the Far-Red through Variation of the Electron-Acceptor Group. *Dyes Pigments* **2018**, *156*, 116. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.049>.
- (21) Noirbent, G.; Dumur, F. Recent Advances on Nitrofluorene Derivatives: Versatile Electron Acceptors to Create Dyes Absorbing from the Visible to the Near and Far Infrared Region. *Materials* **2018**, *11* (12), 2425. <https://doi.org/10.3390/ma11122425>.
- (22) Song, X.; Chen, Q.; Liu, Z. Recent Advances in the Development of Organic Photothermal Nano-Agents. *Nano Res.* **2015**, *8* (2), 340–354. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0620-y>.
- (23) Zhao, Y.; Dunn, A.; Lin, J.; Shi, D. Chapter 13 - Photothermal Effect of Nanomaterials for Efficient Energy Applications. In *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications*; Wang, X., Chen, X., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2019; pp 415–434. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814497-8.00013-8>.

- (24) Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V.; Perlstein, J. H. Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *93* (3), 948–949. <https://doi.org/10.1021/ja00784a066>.
- (25) Ghosh, P.; Pal, G. Photopolymerization of Methyl Methacrylate Using a Morpholine–Sulfur Dioxide Charge-Transfer Complex as the Photoinitiator. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1998**, *36* (12), 1973–1979. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19980915\)36:12<1973::AID-POLA1>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19980915)36:12<1973::AID-POLA1>3.0.CO;2-P).
- (26) Natsume, B.; Nishikawa, N.; Kaneda, T.; Sakata, Y.; Misumi, S.; Enoki, T.; Inokuchi, H. Synthesis of 2,7-Bis(Dimethylamino)-Pyrene and -Tetrahydropyrene and Electrical Conductivities of Their Ct Complexes. *Chem. Lett.* **1981**, *10* (5), 601–604. <https://doi.org/10.1246/cl.1981.601>.
- (27) Ohtsuki, A.; Lei, L.; Tanishima, M.; Goto, A.; Kaji, H. Photocontrolled Organocatalyzed Living Radical Polymerization Feasible over a Wide Range of Wavelengths. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (16), 5610–5617. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02617>.
- (28) Padon, K. S.; Scranton, A. B. A Mechanistic Investigation of a Three-Component Radical Photoinitiator System Comprising Methylene Blue, N-Methyldiethanolamine, and Diphenyliodonium Chloride. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38* (11), 2057–2066. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000601\)38:11<2057::AID-POLA140>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000601)38:11<2057::AID-POLA140>3.0.CO;2-5).
- (29) Hizal, G.; Emiroglu, S. E.; Yagci, Y. Photoinitiated Radical Polymerization Using Charge Transfer Complex of N-Ethoxy-p-Cyanopyridinium Salt and 1,2,4-Trimethoxybenzene. *Polym. Int.* **1998**, *47* (4), 391–392. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199812\)47:4<391::AID-PI114>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199812)47:4<391::AID-PI114>3.0.CO;2-#).
- (30) Hizal, G.; Yağci, Y.; Schnabel, W. Charge-Transfer Complexes of Pyridinium Ions and Methyl- and Methoxy-Substituted Benzenes as Photoinitiators for the Cationic Polymerization of Cyclohexene Oxide and Related Compounds. *Polymer* **1994**, *35* (11), 2428–2431. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90783-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90783-8).
- (31) Garra, P.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Becht, J.-M.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Charge Transfer Complexes as Pan-Scaled Photoinitiating Systems: From 50 Mm 3D Printed Polymers at 405 Nm to Extremely Deep Photopolymerization (31 Cm). *Macromolecules* **2018**, *51* (1), 57–70. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02185>.
- (32) Wang, D.; Arar, A.; Garra, P.; Graff, B.; Lalevée, J. Charge Transfer Complexes Based on Various Amines as Dual Thermal and Photochemical Polymerization Initiators: A

- Powerful Tool for the Access to Composites. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58* (6), 811–823. <https://doi.org/10.1002/pol.20190248>.
- (33) Garra, P.; Caron, A.; Al Mousawi, A.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Yagci, Y.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Photochemical, Thermal Free Radical, and Cationic Polymerizations Promoted by Charge Transfer Complexes: Simple Strategy for the Fabrication of Thick Composites. *Macromolecules* **2018**, *51* (19), 7872–7880. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01596>.
- (34) Wang, D.; Garra, P.; Fouassier, J. P.; Graff, B.; Yagci, Y.; Lalevée, J. Indole-Based Charge Transfer Complexes as Versatile Dual Thermal and Photochemical Polymerization Initiators for 3D Printing and Composites. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (36), 4991–5000. <https://doi.org/10.1039/C9PY00878K>.
- (35) Garra, P.; Fouassier, J. P.; Lakhdar, S.; Yagci, Y.; Lalevée, J. Visible Light Photoinitiating Systems by Charge Transfer Complexes: Photochemistry without Dyes. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *107*, 101277. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101277>.
- (36) Lima, C. G. S.; de M. Lima, T.; Duarte, M.; Jurberg, I. D.; Paixão, M. W. Organic Synthesis Enabled by Light-Irradiation of EDA Complexes: Theoretical Background and Synthetic Applications. *ACS Catal.* **2016**, *6* (3), 1389–1407. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02386>.
- (37) Wang, D.; Kaya, K.; Garra, P.; Fouassier, J.-P.; Graff, B.; Yagci, Y.; Lalevée, J. Sulfonium Salt Based Charge Transfer Complexes as Dual Thermal and Photochemical Polymerization Initiators for Composites and 3D Printing. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (34), 4690–4698. <https://doi.org/10.1039/C9PY00913B>.
- (38) Li, J.; Zhang, X.; Nie, J.; Zhu, X. Visible Light and Water-Soluble Photoinitiating System Based on the Charge Transfer Complex for Free Radical Photopolymerization. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2020**, *402*, 112803. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112803>.
- (39) Wang, D.; Garra, P.; Lakhdar, S.; Graff, B.; Fouassier, J. P.; Mokbel, H.; Abdallah, M.; Lalevée, J. Charge Transfer Complexes as Dual Thermal and Photochemical Polymerization Initiators for 3D Printing and Composites Synthesis. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (3), 561–570. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00244>.
- (40) Bonardi, A.-H.; Bonardi, F.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Noirbent, G.; Grant, T. M.; Fouassier, J.-P.; Dumur, F.; Lessard, B. H.; Gimes, D.; Lalevée, J. Photoinduced Thermal Polymerization Reactions. *Macromolecules* **2018**, *51* (21), 8808–8820. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01741>.

- (41) Garra, P.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Dumur, F.; Gignes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Photopolymerization Processes of Thick Films and in Shadow Areas: A Review for the Access to Composites. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (46), 7088–7101. <https://doi.org/10.1039/C7PY01778B>.
- (42) Strehmel, B.; Schmitz, C.; Kütahya, C.; Pang, Y.; Drewitz, A.; Mustroph, H. Photophysics and Photochemistry of NIR Absorbers Derived from Cyanines: Key to New Technologies Based on Chemistry 4.0. *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 415–444. <https://doi.org/10.3762/bjoc.16.40>.
- (43) Schmitz, C.; Halbhuber, A.; Keil, D.; Strehmel, B. NIR-Sensitized Photoinitiated Radical Polymerization and Proton Generation with Cyanines and LED Arrays. *Prog. Org. Coat.* **2016**, *100*, 32–46. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.02.022>.
- (44) Shindy, H. A. Fundamentals in the Chemistry of Cyanine Dyes: A Review. *Dyes Pigments* **2017**, *145*, 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.029>.
- (45) Vasiliev, V. V.; Morozov, E. V. Introduction. In *Advanced Mechanics of Composite Materials and Structures (Fourth Edition)*; Vasiliev, V. V., Morozov, E. V., Eds.; Elsevier, 2018; pp xvii–xxv. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102209-2.00022-0>.
- (46) Vassilopoulos, A. P. The History of Fiber-Reinforced Polymer Composite Laminate Fatigue. *Int. J. Fatigue* **2020**, *134*, 105512. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.105512>.

Annexe II

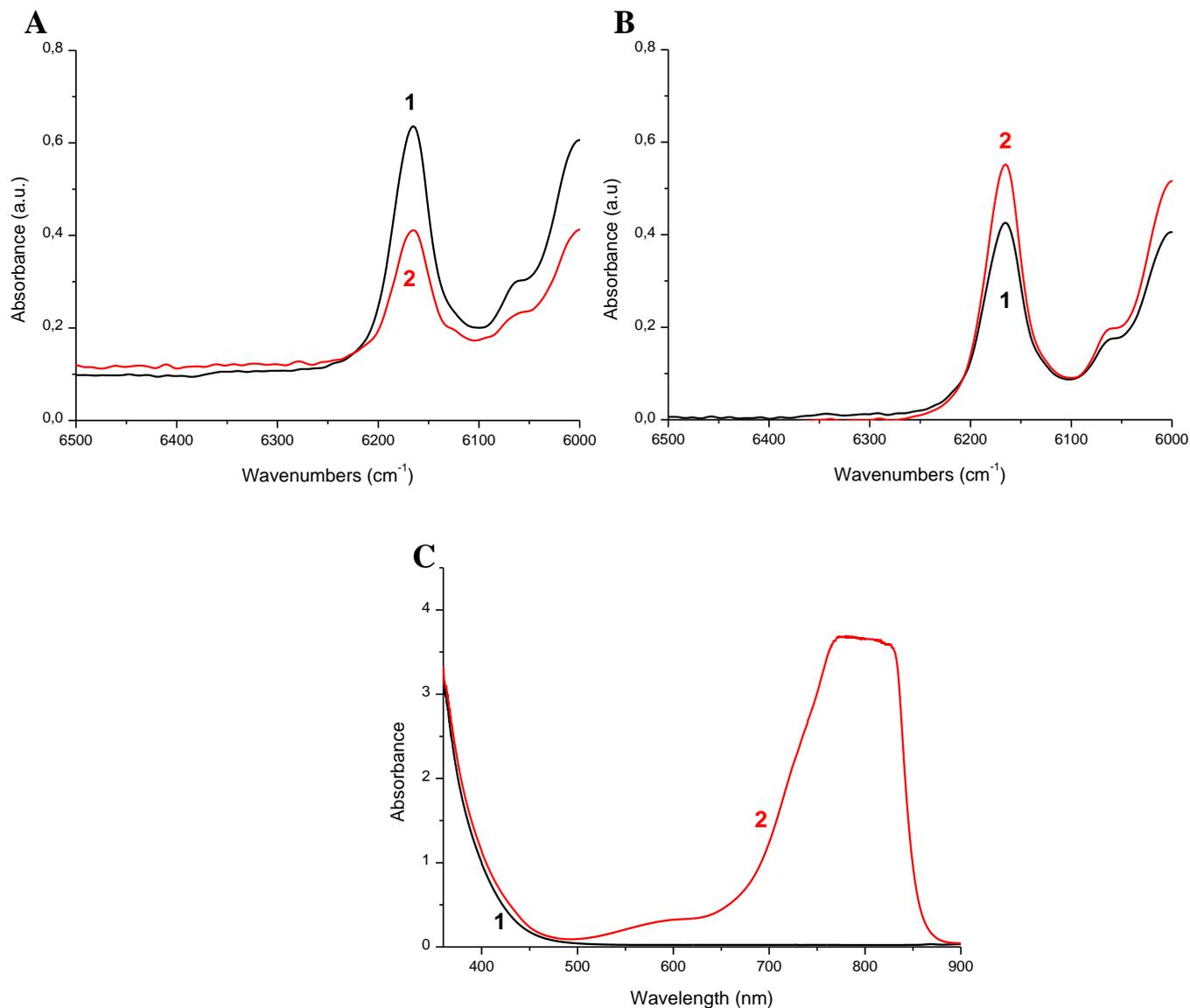


Figure S1: A, B: FTIR spectra measured before (1) and after (2) 5 min of irradiation with a laser diode at 785 nm, 2.5 W/cm², RT, laminate. A: 0,005 %_{mol.} S2025 + 2 %_{wt.} TMA + 2 %_{wt.} lod in TMPTA; B: 2 %_{wt.} TMA + 2 %_{wt.} lod in TMPTA. C: Visible to NIR absorption spectra (in plastic cell) of 2 %_{wt.} TMA + 2 %_{wt.} lod in TMPTA without (1) and with 0,005 %_{mol.} S2025 (2)

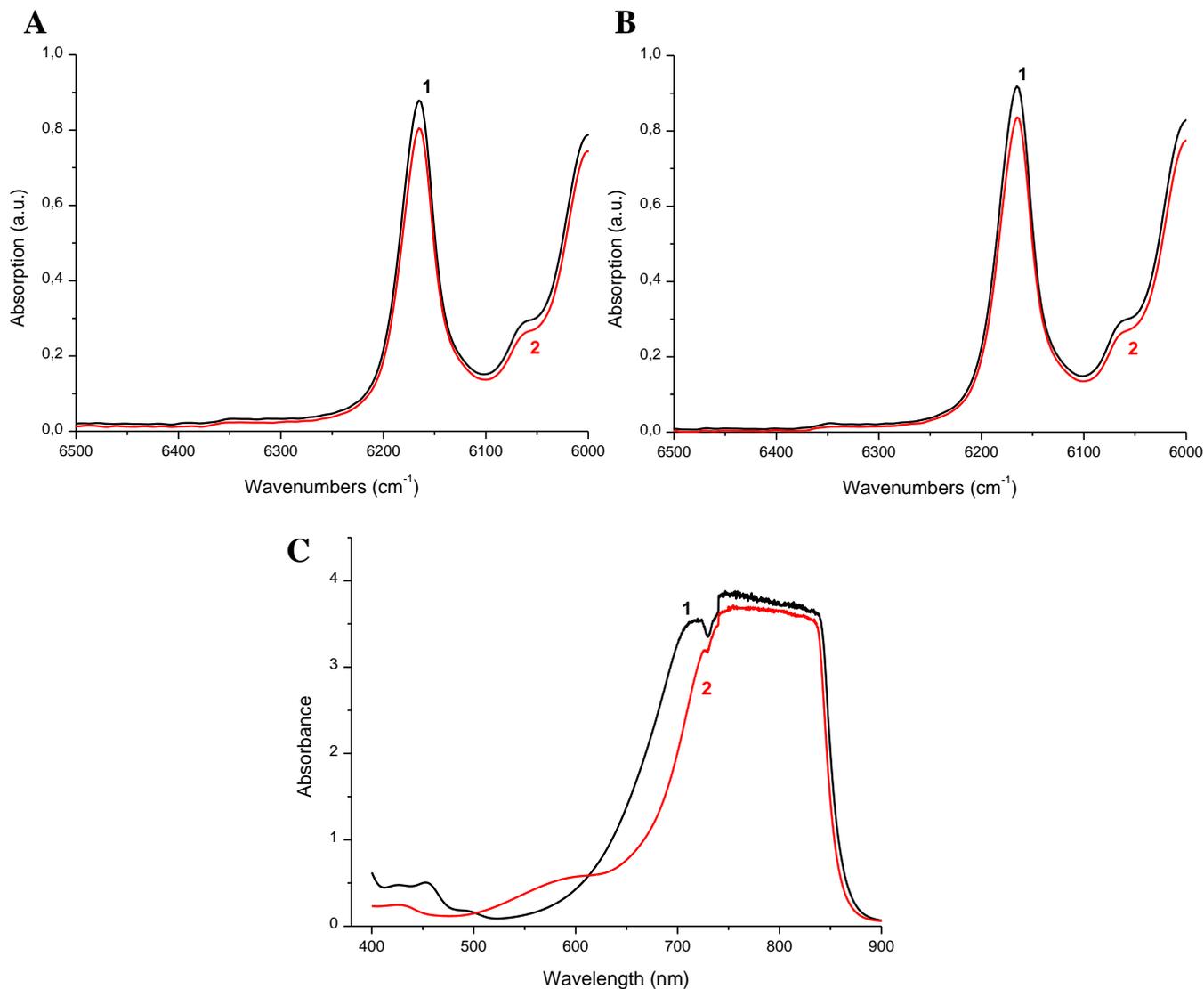


Figure S2: A, B: FTIR spectra measured before (1) and after (2) 5 min of irradiation with a laser diode at 785 nm, 2.5 W/cm², RT, laminate. A: 0,005 %mol. S0507 + 2 %wt. Iod in TMPTA; B: 0,005 %mol. S2025 + 2 %wt. Iod in TMPTA. C: Visible to NIR absorption spectra (in plastic cell) of 0,005 %mol. S0507 + 2 %wt. Iod in TMPTA (1) and 0,005 %mol. S2025 + 2 %wt. Iod in TMPTA (2)

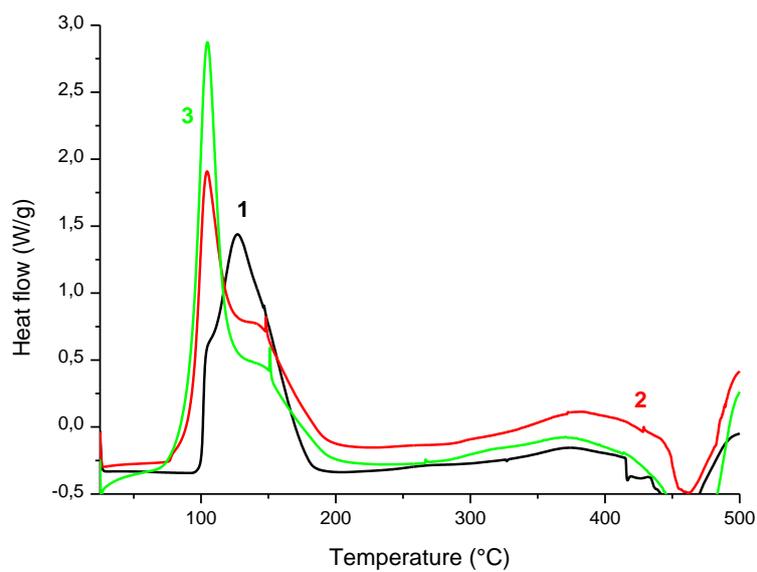


Figure S3: Thermal polymerisation experiments (heat flow vs heating temperature) between 25°C and 500 °C, heating rate: 10 K/min, under N₂, in TMPTA. 1: 2 %wt. PDA, 2 %wt. lod; 2: 2%wt. TMA, 2 %wt. lod; 3: 2%wt. DMPT, 2 %wt. lod.

Chapitre III : Formation *in situ* d'un photosensibilisateur proche infrarouge par complexation de dérivés de chalcone par du fer (III) pour une polymérisation thermique photoinduite

Afin de diversifier les systèmes réagissant sous irradiation proche infrarouge (NIR) tout en conservant l'approche de la formation *in situ* des colorants (pour éviter des synthèses trop compliquées, trop énergivores et/ou dont le rendement est très faible), notre intérêt s'est porté sur les chalcones et leurs propriétés après complexation par un ion métallique. Par comparaison avec les systèmes d'Upconversion, les chalcones, qui sont une famille de colorants pour la plupart naturels, présentent l'avantage non négligeable d'être plus accessibles avec notamment une facilité de synthèse (une seule étape de condensation d'un aldéhyde et d'une acétophénone sous différentes conditions), une grande sélectivité et sensibilité (aux ions métalliques) ainsi que des bonnes propriétés d'adaptabilité et de rentabilité^{1,2}. De plus, pour respecter des normes environnementales et de sécurité, les molécules biosourcées ou bio-inspirées comme les chalcones sont de plus en plus recherchées.

L'idée première de ces recherches, résumées en Schéma 1, était donc l'utilisation d'un photosensibilisateur obtenu par complexation *in situ* entre une chalcone et du fer (du chlorure de fer (III) $FeCl_3$ plus précisément), pour amorcer une photopolymérisation après un processus de transfert d'énergie non radiatif photoinduit au photoamorceur. Si le processus photochimique n'a pas été jugé assez efficace (avec deux systèmes photoamorceurs différents testés), il s'est avéré que les complexes formés, contrairement à leurs composants seuls, absorbent dans le NIR et ont pu être employés pour décomposer des amorceurs thermiques par effet photothermique, tout comme les cyanines précédemment (Chapitre II). Ces complexes ont donc pu être utilisés pour déclencher, de manière très efficace, une thermopolymérisation induite par irradiation NIR.

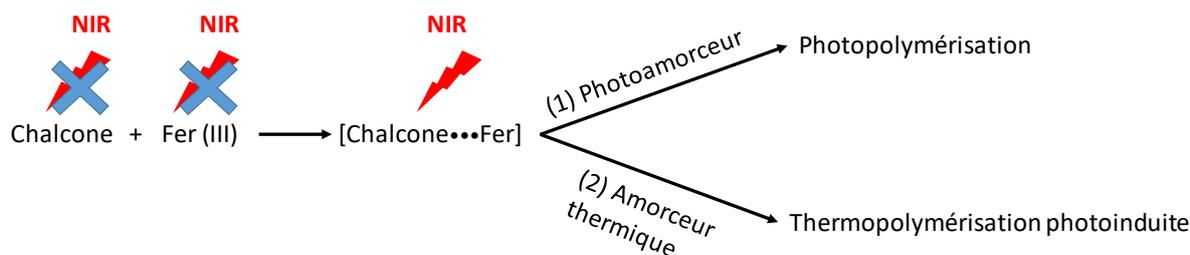


Schéma 1: Récapitulatif des recherches menées avec les complexes chalcones – fer (III)

1. Généralités

Les chalcones sont des molécules d'origine naturelle (isolées de plantes, de fruits, de légumes...) et présentant de nombreuses activités biologiques (*e.g.* antibactériennes, antivirales, anticancéreuses...)³. La structure générale d'une chalcone, présentée en Figure 1, comprend deux cycles aromatiques liés entre eux par un groupement carbonyle de (minimum) trois atomes de carbone α -, β -insaturés, créant une conjugaison continue au sein de la molécule. Ces cétones aromatiques, aussi vues comme des (iso)flavonoïdes à chaînes ouvertes, constituent des intermédiaires très intéressants dans la synthèse de composés pharmaceutiques et sont au cœur de nombreuses recherches grâce à l'ajustement de leurs propriétés (*via* la substitution des deux cycles et/ou l'extension du système π -conjugué)³⁻⁵. Que les chalcones soient d'origine naturelle ou synthétique, les deux cycles se trouvent dans la majeure partie des cas en position *-trans* puisque la position *-cis* est thermodynamiquement très instable⁵.

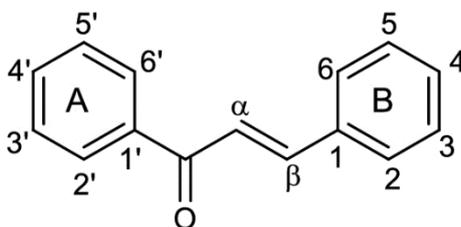


Figure 1: Structure générale, sans substitution, d'une chalcone

Les chalcones présentant une structure groupe donneur – système π – groupe accepteur (D- π -A) sont utilisées dans de nombreuses applications autres que médicales : en optique non-linéaire, comme filtres UV dans les polymères, dans les polymères photoréfractifs, les matériaux d'enregistrement holographiques...^{3,4,6-8}. Ces molécules, utilisées comme sondes au même titre que les coumarines ou les cyanines, sont à la base de nombreuses méthodes d'analyse (non destructive, rentable et facile de mise en œuvre) des milieux biologiques et environnementaux. En effet, elles subissent des changements dans leurs propriétés d'absorption et/ou d'émission lorsqu'elles se lient avec des ions métalliques (*e.g.* Pb^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ...) ou d'autres molécules comme les thiophénols^{1,9-12}. Les effets observés après complexation sont totalement dépendants de la nature du cation et de sa concentration¹². En outre, les paramètres physiques tels que les longueurs d'onde d'absorption et d'émission, le coefficient d'extinction molaire ou encore le rendement quantique de fluorescence dépendent de la densité électronique le long de la molécule : il est donc possible de contrôler les propriétés optiques *via* une substitution appropriée des chalcones. Par exemple, des chalcones avec une substitution par des groupes fonctionnels donateurs d'électrons sur les deux cycles aryles ont été notifiées comme fluorescentes. Toutes ces propriétés, bien que très intéressantes, n'ont pas été au cœur de notre recherche mais le contrôle sélectif et sensible des ions métalliques avec une grande précision et le décalage de Stokes consécutif à la complexation des chalcones ont été utilisés pour concevoir des molécules absorbant dans le NIR¹. Cette stratégie permet par ailleurs d'obtenir une sonde chromogénique dans la région du proche infrarouge, peu nombreuse en comparaison à celles existant pour la région de l'UV/Visible.

2. Étude menée

Deux principaux objectifs ont été identifiés au début de cette étude. Tout d'abord, il s'agissait de mettre en évidence la complexation des différents dérivés de chalcones testés

(synthétisés par une équipe de l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille), dont les structures sont présentées en Figure 2, par du fer (III) *via* la mesure de leur spectre d'absorption dans le monomère. Ensuite, le deuxième objectif initial était de vérifier les propriétés photosensibilisantes de ces complexes par irradiation des systèmes {Chalcone + $FeCl_3$ + PIS + monomère} par une diode laser à 785 nm, 2,5 W/cm². Comme expliqué plus en détails dans la première partie de ce chapitre, ces systèmes n'ont pas montré de propriétés de photoamorçage suffisantes mais, comme pour les cyanines utilisées dans les systèmes d'UpConversion présentés en Chapitre I et II, un effet photothermique important a été mis en évidence (par suivi de l'irradiation avec la caméra thermique) et employé pour l'amorçage d'une thermopolymérisation sous irradiation proche infrarouge. Les différents tests réalisés avec deux amorceurs thermiques différents sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre.

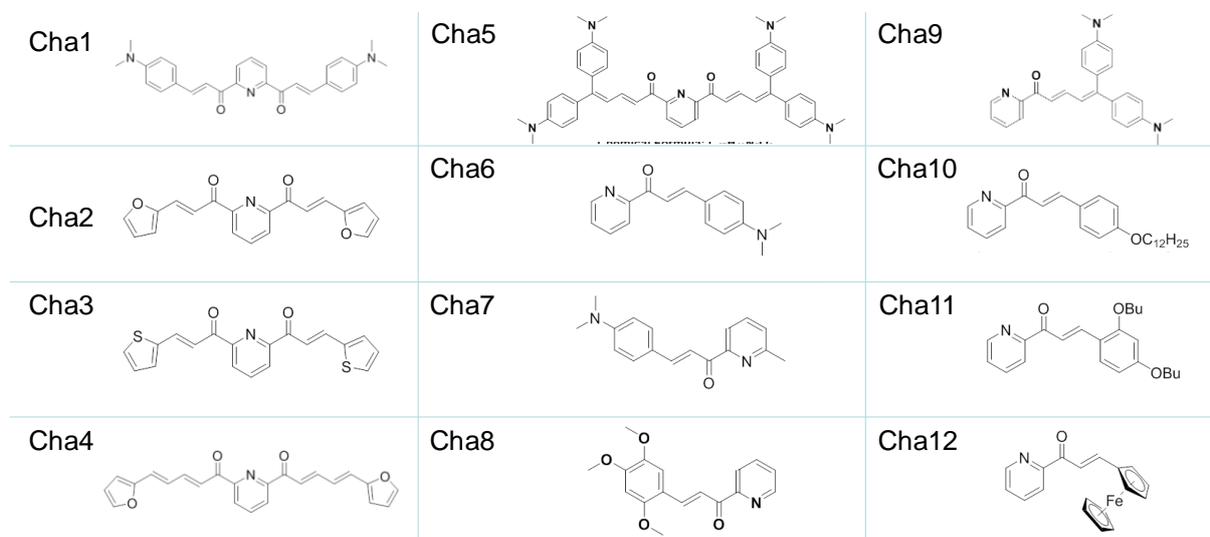


Figure 25: Structure des dérivés de chalcones synthétisés à l'ICR et testés dans la première partie de ce travail

Dans la publication de Diwan et al. utilisée comme inspiration de ce travail¹³, seuls deux ions métalliques testés permettaient d'obtenir un changement de couleur visible à l'œil nu dans différents solvants: Cu^{2+} et Fe^{3+} . Après les premiers tests réalisés avec du chlorure de fer (III),

les mêmes essais ont été réalisés avec du chlorure de cuivre (II) $CuCl_2$ mais seul un faible décalage (voire un décalage nul) des longueurs d'onde absorbées vers le NIR n'est obtenu. C'est pourquoi, et pour ne pas apporter de confusion, les résultats des expériences avec le cuivre (II) ne seront pas présentés dans ce chapitre.

2.1 Approche photochimique

Le but des premiers tests était donc la mise en évidence de la complexation des dérivés de chalcone par du fer, menant à la génération de colorants NIR. Pour cela, et pour se rapprocher au plus près des conditions d'irradiation appliquées par la suite, les expériences ont été réalisées dans le monomère utilisé, le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA), en présence du premier photoamorceur testé, l'Irgacure 784 (I784), un titanocène fréquemment employé en tant que photoamorceur de type I. Les structures de ces composés sont présentées en Figure 3.

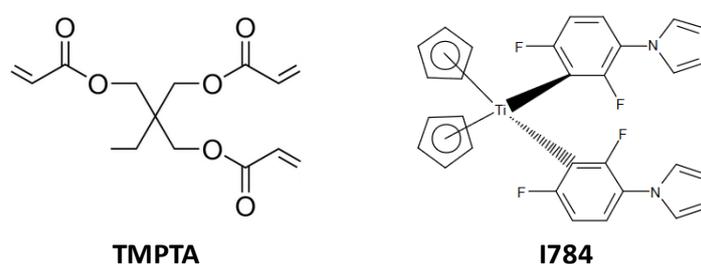


Figure 3: Structures chimiques du monomère (TMPTA) et du premier photoamorceur testé (I784)

En prenant en compte la coordination de la majorité des complexes attendus, comme celui attendu avec Cha1 présenté en Figure 4, un ratio minimal de 1 :1 entre les dérivés de chalcone et le fer est nécessaire. Au vu de la complexité de la manipulation du chlorure de fer (manque de stabilité à l'air libre), ce dernier sera introduit en large excès par rapport aux dérivés de chalcone.

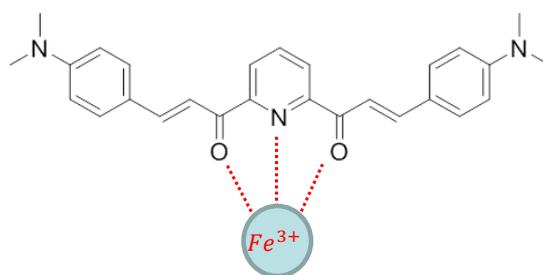
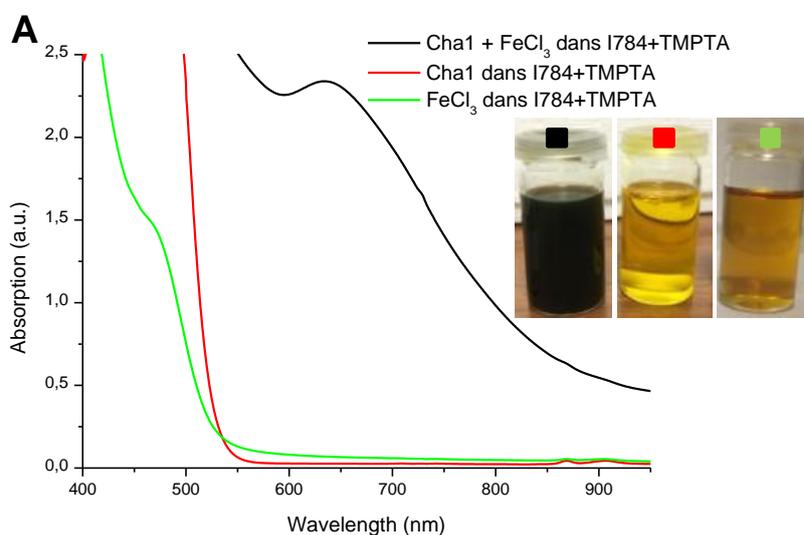


Figure 4: Structure du complexe attendu entre Cha1 et le fer (III)

Avant même l'ajustement des concentrations en chalcones ($\sim 1 \times 10^{-2} \%_{mol.}$) et $FeCl_3$ ($\sim 4 \times 10^{-2} \%_{mol.}$) par rapport au monomère et la mesure des spectres d'absorption, un changement de couleur a pu être observé à l'œil nu pour certaines des formulations qui comprennent également de l'I784 ($\sim 0,2 \%_{wt.}$ soit $\sim 0,1 \%_{mol.}$). La Figure 5 regroupe des exemples de spectres et de photos de deux systèmes dont l'un présente un changement de couleur et donc une complexation (les spectres et photos des autres systèmes sont présentés en Annexe III – Figures S1 à S10 – placée à la fin de ce chapitre).



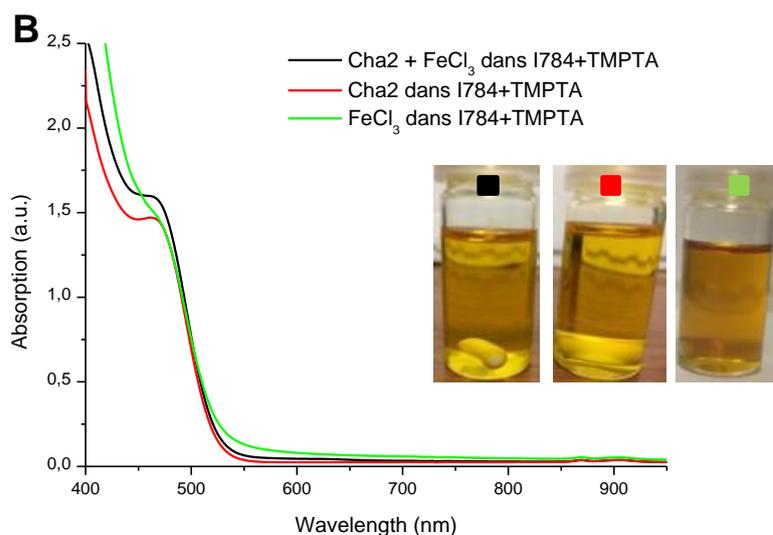


Figure 5: Spectres d'absorption et photos des formulations complètes (Chalcone, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA), sans $FeCl_3$ et sans chalcone pour (A). Cha1 et (B). Cha2

En se basant sur les spectres d'absorption, seuls quatre dérivés de chalcone sont gardés pour la suite des expériences : Cha1, Cha5, Cha6 et Cha9. En effet, ces dérivés, par ailleurs tous substitués par des fonctions amines (*i.e.* donneurs d'électrons), présentent un décalage de leur absorption vers les longueurs d'onde NIR après complexation et sont donc les plus prometteurs pour réagir sous irradiation à 785 nm. Pour compléter ces données, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), dont un thermogramme est présenté en Figure 6 (les autres thermogrammes sont présentés en Annexe III – Figure S11 à S14), a été employée afin d'obtenir des informations sur la stabilité thermique de ces mélanges. Si peu de différences sont notées dans les conversions calculées (respectivement 64, 61 et 58 % pour la chalcone, le fer et le complexe formé), une tendance se dessine pour chaque système : la formation du complexe stabilise l'ensemble de la formulation et augmente la température de début de dégradation/polymérisation de celle-ci.

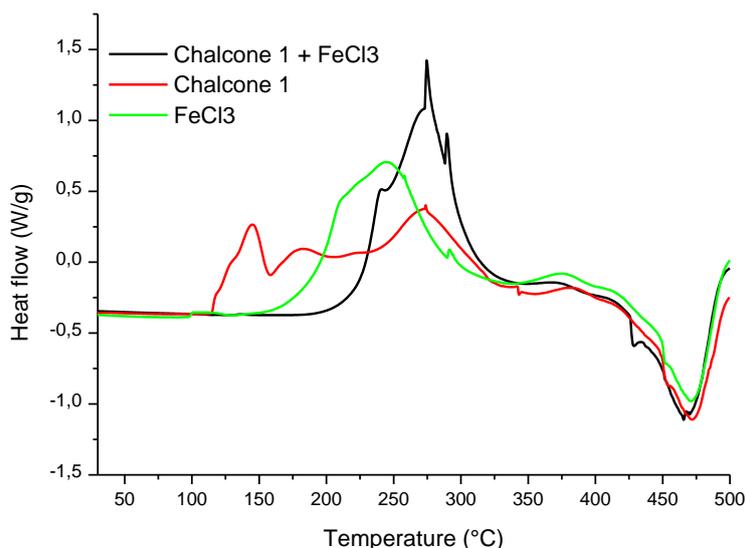


Figure 6: Flux thermique (W/g) en fonction de la température (°C) entre 25 et 500 °C – vitesse de chauffage 10 °C/min, sous N₂, pour le système Cha1, FeCl₃, I784 dans TMPTA, sans FeCl₃ et sans chalcone

Afin de vérifier si ces complexes, présentant une bonne absorption dans le NIR (Figure 5.A.), peuvent effectivement être utilisés comme photosensibilisateur, les systèmes ont été irradiés par une diode laser à 785 nm pendant 5 min à température ambiante (RT) et sous air (UA). Les spectres infrarouges, mesurés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avant et après irradiation des systèmes en laminé (*i.e.* recouverts d'un film de polypropylène) pour minimiser l'inhibition par l'oxygène, ne montrent aucune différence (les conversions des pics d'intérêt ne dépassent pas 10 %). Un point important noté est l'augmentation de la température des systèmes composés de 0,15 %_{mol} de chalcone, 0,15 %_{mol} FeCl₃ et 0,15 %_{mol} I784 (soit 0,25 %_{wt.}) dans du TMPTA lors de leur irradiation. En effet, le suivi de cette dernière par une caméra thermique a permis de pointer une forte augmentation des températures de ces systèmes, regroupées dans le Tableau 1, par rapport aux systèmes sans chlorure de fer (III).

Tableau 1: Récapitulatif des températures atteintes par les systèmes (0, 15 %_{mol} Chalcone, 1784 dans TMPTA) avec et sans $FeCl_3$ lors de leur irradiation par une diode laser à 785 nm, 2,5 W/cm², RT, laminé (observation par une caméra thermique Fluke TiX500)

Formulation	Température relevée (°C)
Cha1 – $FeCl_3$	> 200
Cha1	~ 29
Cha5 – $FeCl_3$	174
Cha5	~ 29
Cha6 – $FeCl_3$	170
Cha6	28
Cha9 – $FeCl_3$	162
Cha9	~ 29

Deux explications sont envisagées pour justifier l'absence de (début de) polymérisation malgré l'absorption lumineuse : le transfert d'énergie par PET entre le complexe formé et l'Irgacure 784 n'est pas assez efficace et/ou la quantité d'énergie apportée au système est trop faible pour décomposer le PI (très stable thermiquement) et amorcer la réaction de polymérisation. Suite à ces hypothèses, un deuxième système photoamorceur, un complexe à transfert de charge entre la 4,*N,N*-triméthylaniline (TMA) et l'hexafluorophosphate de bis-(4-*tert*-butylphényl)-iodonium (Iod) (structures en Figure 7), nécessitant moins d'énergie pour être activé, a été testé.

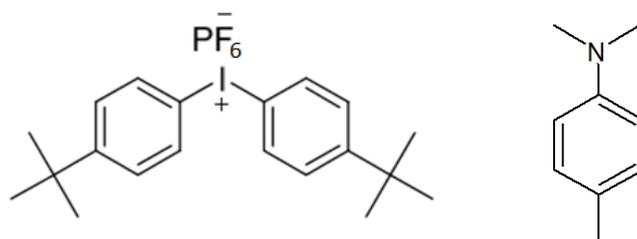


Figure 7: Structures chimiques du sel d'iodonium (Iod - à gauche) et de l'amine (TMA - à droite) utilisés

Si l'irradiation des systèmes composés des dérivés de chalcone (Cha1, Cha5, Cha6 et Cha9), de $FeCl_3$, de TMA et d'Iod n'a pas engendré de modification des spectres infrarouge,

une augmentation de la température a néanmoins été relevée : environ 40, 55, 67 et 75 °C pour, respectivement, Cha1, Cha5, Cha6 et Cha9. Malgré les températures élevées atteintes, aucun changement de viscosité ou aucune polymérisation n'a été remarqué. De nouveau, les deux hypothèses émises pour l'I784 peuvent être appliquées pour ce CTC pour justifier de l'absence de réaction. Une troisième conjecture faite se base sur les structures des dérivés de chalcones : les complexes formés empêcheraient la formation du CTC et/ou ce dernier serait issu de l'assemblage de l'Iod avec les dérivés de chalcone (grâce aux groupements électrodonneurs) plutôt qu'avec la TMA. Pour explorer cette piste, les spectres d'absorption de mélange chalcone/Iod dans du TMPTA ont été réalisés : ils ne montrent que peu voire pas de différence avec ceux des dérivés de chalcones, indiquant des absorptions lumineuses sans fer III nulles au-delà de 550 – 600 nm.

Pour conclure, les complexes à base de dérivés de chalcone et de fer ne montrent pas de propriétés photosensibilisantes suffisantes pour amorcer une photopolymérisation. Cependant, l'augmentation des températures, que ce soit des systèmes à base d'I784 ou de CTC, est une piste intéressante pour l'utilisation de ces complexes formés *in situ* comme photosensibilisateur pour une thermopolymérisation.

2.2 Approche photothermique

Afin de privilégier une source d'irradiation dans le proche infrarouge, les propriétés photothermiques suspectées après l'augmentation de la température lors des expériences précédentes ont été examinées plus en détails. Pour cela, le système photoamorceur (I784 ou le CTC) a été remplacé par l'hydroperoxyde de cumène (cum. HP), un amorceur thermique plus stable que le peroxyde de benzoyle (BPO), qui se décompose aux alentours de 92 °C (voir la courbe DSC en Annexe III – Figure S14). La structure de cet amorceur thermique ainsi que

celle du BlocBuilder-Ma (BBMa), le deuxième amorceur synthétisé par l'équipe de l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille et testé en seconde option, sont présentées en Figure 8.

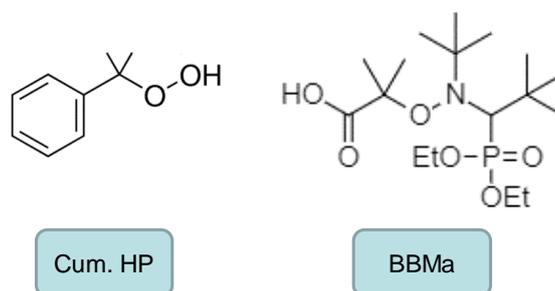


Figure 8: Structures chimiques des deux amorceurs thermiques testés pour une thermopolymérisation

Pour ces expériences, il a été décidé que la concentration molaire en dérivés de chalcone et en chlorure de fer (III) serait gardée constante à 0,15 %_{mol} par rapport au TMPTA (conservé comme monomère de référence). Les premières expériences d'irradiation par une source NIR avec le cum. HP ont démontré la grande efficacité photothermique du complexe chalcone/fer. Des températures très importantes ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ont été relevées pour les quatre différentes formulations, comme montré en Figure 9 avec le tracé des températures relevées par la caméra thermique au point le plus chaud du site irradié en fonction du temps d'irradiation pour des systèmes laminés. L'irradiation de ces systèmes, commencée à $t = 0\text{ s}$ en Figure 9, a duré en majorité moins d'une minute et a été stoppée lorsqu'une augmentation brutale des températures était relevée *via* la caméra thermique. Bien qu'une forte augmentation de la température soit observée et dans un cas (avec la Cha1) un « polymère » brûlé obtenu, les spectres FTIR avant et après irradiation (lorsqu'il a été possible de les mesurer) ne montrent qu'une faible conversion du monomère.

La complexation entre le dérivé de chalcone et le fer (III) et le rôle de ce complexe ont également été mis en évidence par le passage sous irradiation de formulations équivalentes mais ne comprenant pas de chlorure de fer : une augmentation de moins de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ est enregistrée et aucun changement d'aspect (*e.g.* couleur, viscosité) n'est remarqué après **5 min** d'irradiation.

Les mêmes observations sont également possibles pour un système avec $FeCl_3$ mais sans dérivé de chalcone. Ces comparaisons montrent le rôle unique du complexe chalcone/fer pour l'obtention de l'effet photothermique sous irradiation NIR.

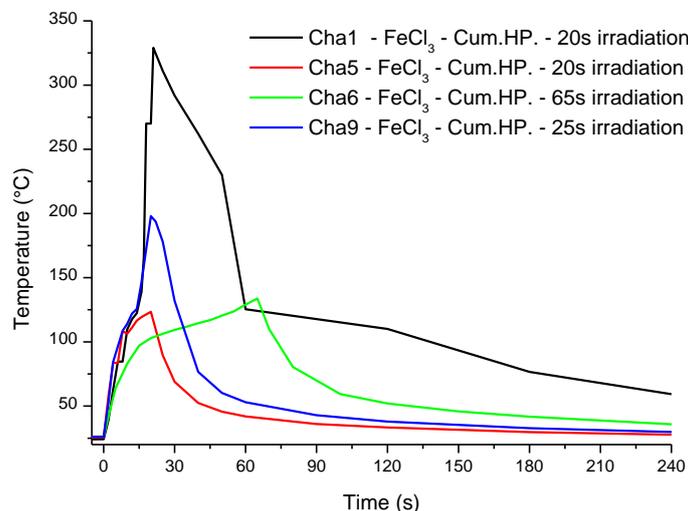


Figure 9: Températures des formulations laminées (dans du TMPTA) en fonction du temps d'irradiation pour une irradiation (début à $t = 0$ s) par une diode laser à 785 nm , $2,5\text{ W/cm}^2$, RT

D'autres formulations ont été réalisées avec une quantité plus faible de cum. HP, en particulier pour la Cha1 (voir les pourcentages molaires et massiques par rapport au monomère en Annexe III – Tableau S1. B.). Les températures atteintes lors de l'irradiation sont, en conséquence, plus faibles : par exemple, dans les mêmes conditions d'irradiation, le système comprenant la Cha1 n'atteint que $150 - 160\text{ °C}$. Si, lors des premières expériences, aucun polymère n'était obtenu malgré les augmentations importantes de température (mis à part pour la formulation avec Cha1 qui était brûlée), ces deuxième expériences ont montré plus de résultats : des gélifications avancées, confirmées par des conversions FTIR en monomère plus importantes, ont été notifiées pour les systèmes comprenant Cha1 – Cha5 – Cha6. Quant au système avec la Cha9, un polymère légèrement brûlé (qui semble par ailleurs s'être expansé au cours de l'irradiation) est obtenu, rendant impossible la mesure post-irradiation de son spectre FTIR.

Ces mêmes formulations (Chalcone, $FeCl_3$, cum. HP dans du TMPTA) ont été irradiées cette fois sous air : les températures maximales atteintes sont plus faibles, même après des temps d'irradiation bien plus longs, comme le montre la Figure 10. Ceci peut être dû à l'inhibition par l'oxygène et/ou par une dissipation bien plus importante de la chaleur (le film de polypropylène faisant effet d'un isolant lorsqu'il est présent).

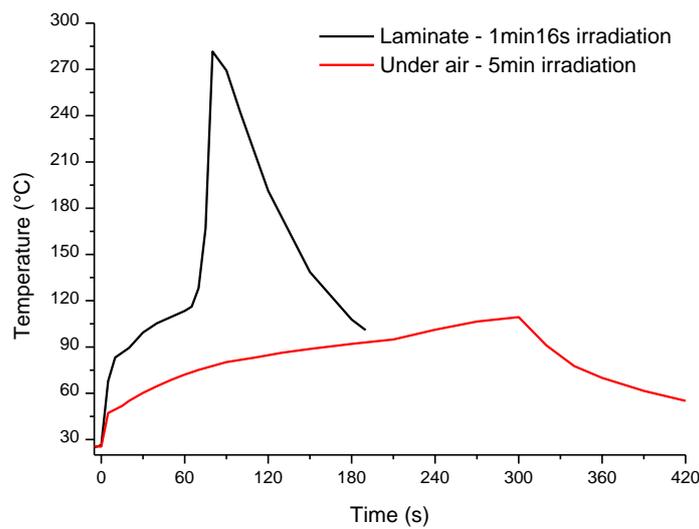


Figure 10: Températures en fonction du temps d'irradiation atteintes par le système Cha9 – $FeCl_3$ – cum. HP dans du TMPTA pour des irradiations (début à $t = 0$ s) sous air ou en laminé par une diode laser à 785 nm, $2,5 W/cm^2$, RT

Les différentes expériences menées ont démontré que cet amorceur (le cum. HP), bien que très efficace et présentant une cinétique de polymérisation très rapide, ne permet pas de contrôler pleinement la polymérisation et conduit à l'obtention d'un polymère quasiment systématiquement endommagé thermiquement à cause des trop grandes températures atteintes. La prochaine étape a donc été le changement d'amorceur pour un amorceur présentant une température de décomposition plus basse ($60^\circ C$) : le BlocBuilder-Ma (BBMa). Ce dernier, bien que principalement employé en polymérisation contrôlée par NMP pour des méthacrylates, peut néanmoins être utilisé en tant qu'amorceur thermique. Effectivement, en diminuant la

température de début de décomposition du thermoamorceur, la température atteinte au cours de l'irradiation est plus faible et les risques de dégradation thermique du polymère plus modérés.

Pour éviter cet effet de dégradation du polymère, les premières expériences ont été réalisées avec des concentrations massiques en BBMa de 1,25 %_{wt.} par rapport au monomère. Les courbes présentées en Figure 11, obtenues par spectroscopie Visible/NIR (Figure 11.A) et par DSC (Figure 11.B), montrent clairement l'effet de (i) la complexation des dérivés de chalcones par le chlorure de fer et (ii) l'ajout de l'amorceur thermique. Étonnement, une modification de l'absorption après l'ajout de ce dernier est remarquée.

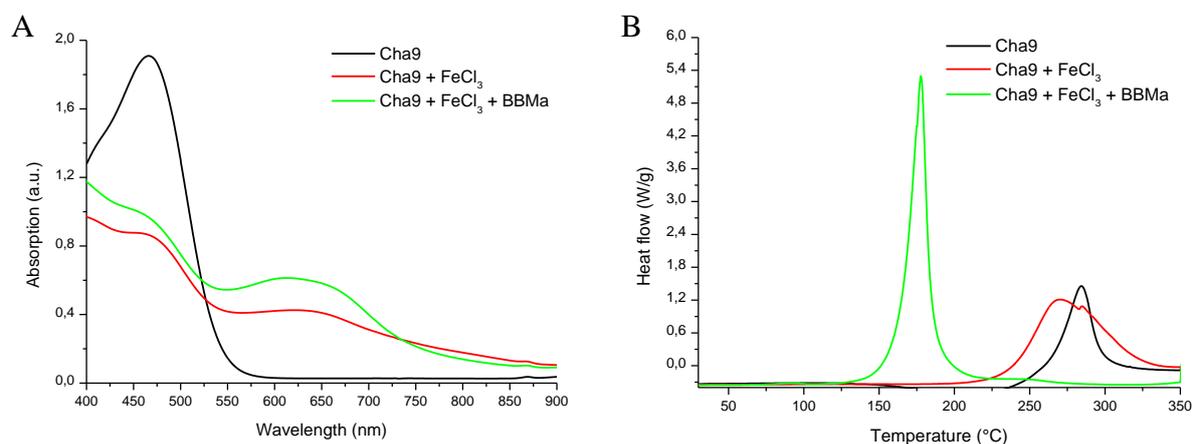


Figure 11: (A). Spectres d'absorption visible/NIR (de formulations diluées pour éviter une saturation trop importante de l'absorption : 0,045 %_{mol.} Cha9, 0,045 %_{mol.} FeCl₃, 0,38 %_{wt.} BBMa) et (B). Flux thermique en fonction de la température pour Cha9 seul, avec le FeCl₃ et pour le complexe avec le BBMa dans du TMPTA (0,15 %_{mol.} Cha9, 0,15 %_{mol.} FeCl₃, 1,25 %_{wt.} BBMa)

Lors de l'irradiation des systèmes (en laminé) de chaque dérivés de chalcone avec et sans FeCl₃ et BBMa dans du TMPTA, des augmentations de températures sont relevées dès que les deux composants du complexe sont présents. Cependant, aucune gélification et/ou polymérisation n'est amorcée, raison pour laquelle la concentration en BBMa a ensuite été augmentée à 5 %_{wt.}. Suite à cette augmentation, diverses observations ont été faites : tout d'abord, aucun changement dans les longueurs d'onde absorbées par les différents systèmes n'a été constaté (ce qui est en corrélation avec le spectre d'absorption du BBMa seul dans du

TMPTA – Figure 12.A). Ensuite, le premier pic de DSC, qui était précédemment plus ou moins deviné par une très légère augmentation du flux thermique vers 60 °C (qui correspond à la décomposition de l'amorceur thermique) est dorénavant bien plus visible (Figure 12.B), mettant en évidence l'insuffisance d'amorceur thermique pour déclencher la polymérisation dans les expériences précédentes. Enfin, l'impact des différents composés des formulations (dérivés de chalcone, FeCl₃ et BBMa) sur les températures atteintes lors de l'irradiation a été confirmé par le tracé des températures en fonction du temps d'expérience des systèmes (Figure 12.C). En outre, une réaction de polymérisation est amorcée (sauf pour le système contenant Cha6) mais n'est toujours pas contrôlée ce qui donne lieu à des polymères brûlés. Des exemples de courbes de DSC, de suivi de température sous irradiation à 785 nm et une photo de polymère obtenu sont présentés en Figure 12 pour les différents systèmes à base de Cha9, FeCl₃ et BBMa dans du TMPTA. Pour une analyse plus complète, les spectres d'absorption ont également été joints. Ces mêmes courbes mais pour les systèmes composés de Cha1, Cha5 et Cha6 sont présentées en Annexe III – Figure S14 à S16. Pour les tracés des températures de chaque système durant l'irradiation, le début et l'arrêt de celle-ci sont marqués par des traits verticaux pleins (début et arrêt après 5 min d'irradiation) ou discontinus (pour les arrêts et/ou la reprise de l'irradiation lorsque la température augmentait de trop). Il est également à noter que certaines légères baisses de températures peuvent être dues au changement dans l'épaisseur du matériau : effectivement, les expériences ont été menées dans des moules en plastique constitués de deux cercles l'un dans l'autre et les températures trop grandes ont pu endommagées le plus petit de ces derniers (créant une « fuite » dans le moule).

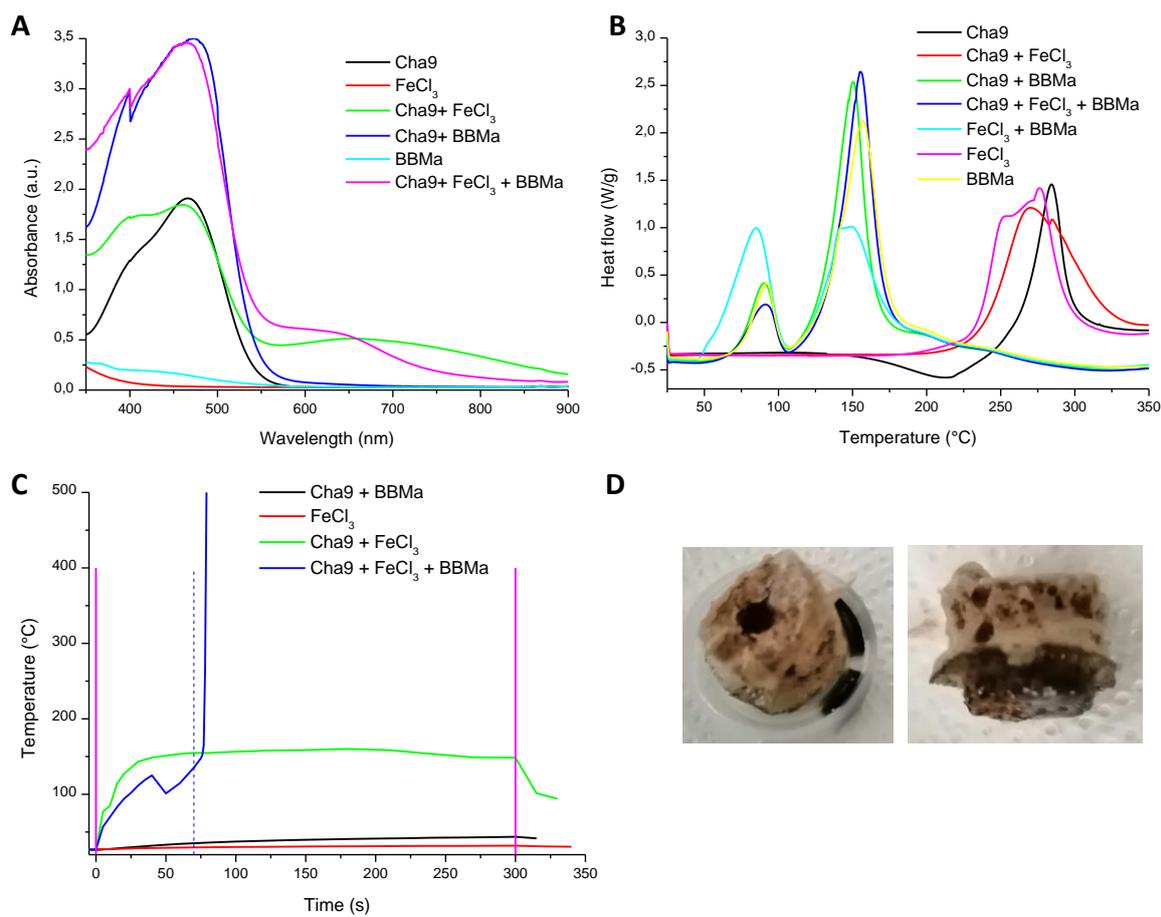


Figure 12: (A). Spectres d'absorption, (B). flux thermiques en fonction de la température (DSC) et (C). températures relevées (par caméra thermique) au cours de l'irradiation des différents systèmes à base de Cha9 (0, 15 %*mol.*), FeCl₃ (0, 15 %*mol.*) et/ou BBMa (5 %*wt.*) dans du TMPTA. (D). Photos du polymère (Cha9, FeCl₃, BBMa présents) brûlé obtenu après 1 min 10 s d'irradiation à 785 nm, 2,5 W/cm², RT, laminé

Comme pour les expériences avec l'hydroperoxyde de cumène, des essais ont été réalisés afin de contrôler la température atteinte lors de l'irradiation et ainsi obtenir un polymère intègre en modulant la concentration en amorceur thermique (1,50 – 2,50 ou 3 %*wt.*) ou en complexe (concentration en dérivés de chalcone et chlorure de fer à 0,08 %*mol.*). Pour une optimisation du temps, seules les Cha1 et Cha9, qui montraient jusque-là les meilleurs résultats, ont été testées. Les résultats du suivi de polymérisation par FTIR et de l'irradiation par caméra thermique ont montré que l'effet photothermique engendré après la réduction de la concentration en complexe n'était pas suffisant pour initier la polymérisation. Un résultat

similaire est obtenu lorsque la concentration en amorceur thermique est trop faible : une augmentation de la température (jusqu'à en moyenne 100 – 120 °C) est observée mais reste insuffisante (même pour des temps d'irradiation plus longs) pour déclencher la décomposition de l'amorceur thermique et l'amorçage/la propagation de la polymérisation. Pour rappel, le mécanisme de polymérisation en présence du BBMa se déroule en deux étapes, engendrant les deux pics différents observés en DSC : (i) intégration d'un premier motif monomère dans la structure du BBMa et (ii) décomposition de la molécule obtenue pour ajout successif de motifs monomère (croissement des chaînes). C'est d'ailleurs cette deuxième étape, nécessitant d'atteindre des températures plus élevées (à cause de la formation de produits moins stables que les réactifs), qui est suspectée d'être à l'origine de l'emballement de la réaction et de l'augmentation importante et très brutale de la température. Pour contrer ce phénomène, deux pistes ont été explorées : la réduction de la taille du moule (de 1,2 × 0,3 cm à 0,9 × 0,2 cm) et le remplacement du TMPTA par une résine méthacrylate. En effet, la constante de propagation des méthacrylates et l'exothermie de leur polymérisation étant plus faibles que celles des acrylates, le phénomène d'auto-accélération devrait être réduit. Cette résine, Mix1, est donc composée d'un mélange de trois monomères acrylates (en proportions massiques équivalentes) dont les structures sont présentées en Figure 13 : le 2-hydroxypropyle de méthacrylate (HPMA), le 1,4-butanediol diméthacrylate (BDDMA) et l'uréthanediméthacrylate (UDMA).

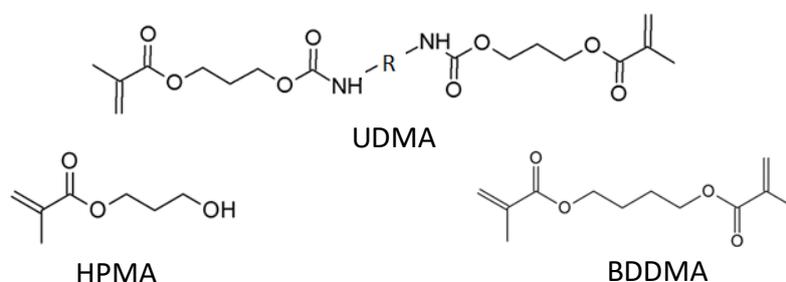


Figure 13: Structures chimiques des monomères composant la résine méthacrylate (Mix1)

Les résultats de ces deux voies sont très prometteurs pour la suite de l'étude de ces systèmes (les conditions d'irradiations sont gardées les plus proches des précédentes : laser diode à 785 nm, 2,5 W/cm², laminé, température ambiante). En ce qui concerne les derniers essais dans le TMPTA, la diminution de la taille du moule semble être efficace comme, contrairement à la majeure partie des essais réalisés jusque-là, une gélification avancée voire des polymères sont obtenus. La gélification peut venir de la fonctionnalité du monomère qui crée un début de réseau à des taux de conversion très faibles et empêche l'accès à l'ensemble des fonctions réactives. Une diminution de la quantité d'énergie (par une diminution de la densité d'irradiation totale) et/ou une des pertes thermiques plus importantes peuvent être à l'origine de l'obtention de polymère intègres (et non brûlés).

La deuxième voie était donc le remplacement du TMPTA par la Mix1, une résine méthacrylate. Étonnement, les thermogrammes de DSC, présentés en Figure 14.A. et 14.B., ne montrent qu'un seul pic thermique (aux alentours de 75 et 50 °C) correspondant à l'activation de l'amorceur thermique (que ce soit pour le cum. HP ou pour le BBMa respectivement). De plus, la taille du moule n'a pas l'air d'avoir une influence aussi importante qu'avec le TMPTA puisque des conversions similaires en monomère sont mesurées par FTIR pour les deux tailles de moule. Ces données sont corrélées par les tracés des températures durant l'irradiation des systèmes à base de BBMa, qui suivent les mêmes tendances qu'importe la taille du moule utilisé. En effet, les températures durant l'irradiation de 5 min montrent une augmentation avant de subir, sans arrêt de cette l'irradiation, une diminution progressive (Figure 14.C). En outre, des polymères très bien définis sont obtenus dans les plus gros moules, comme le montrent les photos en Figure 14.D.

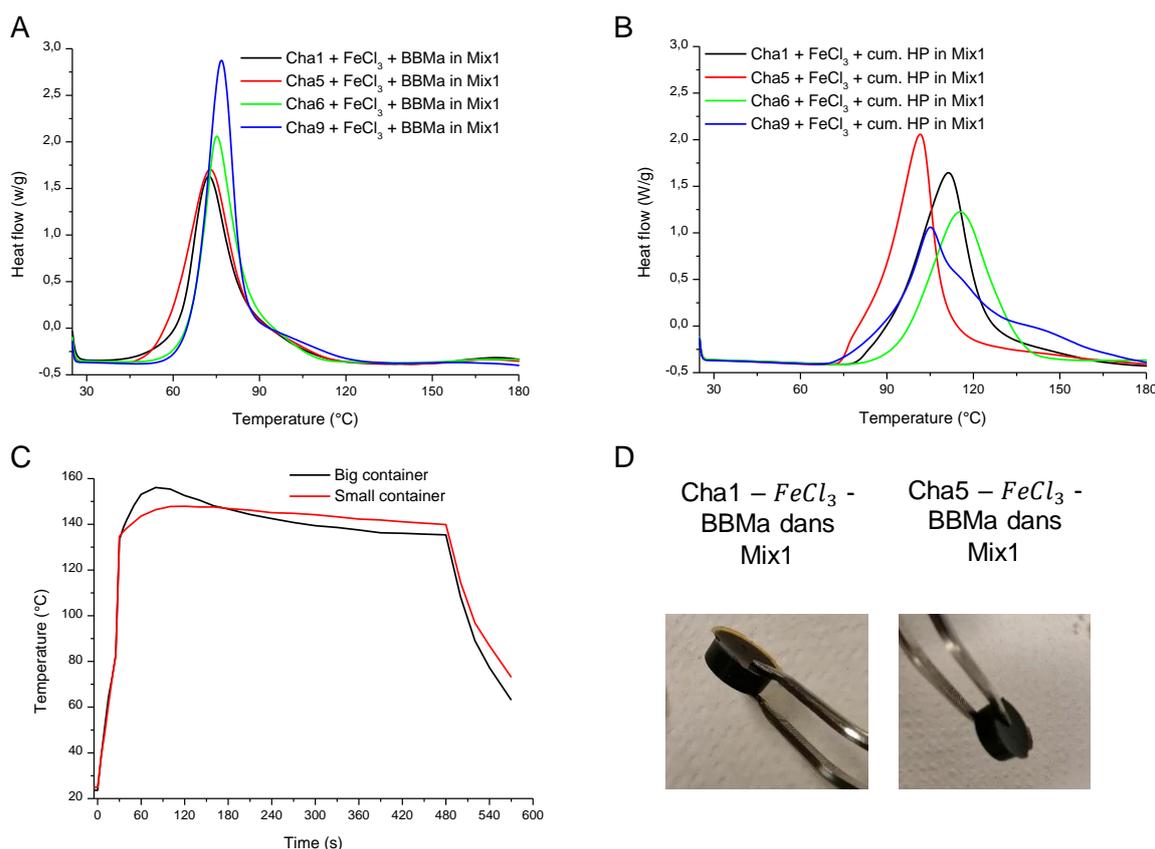


Figure 14: Flux thermique en fonction de la température (DSC) pour les systèmes à base de (A). BBMa et (B). cum. HP dans la résine Mix1 ; (C). Températures relevées (par caméra thermique) au cours de l'irradiation des différents systèmes à base de Cha9 (0,15 %_{mol.}), FeCl₃ (0,15 %_{mol.}) et BBMa (3,75 %_{wt.}) dans du Mix1 ; (D). Photos des polymères obtenus après 8 min d'irradiation à 785 nm, 2,5 W/cm², RT, laminé

Les suivis de températures pendant l'irradiation des formulations « témoins », *i.e.* dont au moins un composé est absent, pour l'utilisation du cum. HP (pour lequel des températures plus importantes sont relevées) ont été placés en Annexe III – Figure S18 et prouvent l'importance de chaque élément, même avec la résine méthacrylate.

3. Conclusion

Pour conclure, cette étude a offert la possibilité d'étudier un nouveau système se formant *in situ* pour des polymérisations induites par irradiation proche infrarouge. De manière remarquable, des molécules montrant des propriétés photothermiques sous irradiation proche infrarouge (NIR) sont générées *in situ* par complexation de dérivés de chalcone par du fer (III)

et permettent une polymérisation photothermique très efficace. Malheureusement, par manque de temps, certaines expériences pour approfondir nos connaissances sur ces complexes (*e.g.* spectre de masse) n'ont pas pu être menées à bien. Il aurait également été souhaitable d'étudier plus en détail les relations de transfert d'énergie entre les complexes formés et les photoamorceurs (pour optimiser les structures et les concentrations de ces derniers) et ainsi pleinement exploiter le contrôle temporel manquant aux thermopolymérisations.

Concernant ces dernières, des résultats prometteurs ont été obtenus avec les systèmes BBMA dans la résine méthacrylate (Mix1) : il a été possible de polymériser certaines formulations sans engendrer d'emballement de la réaction (se traduisant par une dégradation du polymère après une augmentation brutale et conséquente des températures). En complément des expériences qui ont été réalisées, la longueur d'onde utilisée et l'intensité de l'irradiation pourraient être optimisées pour ces systèmes avant d'augmenter l'épaisseur de ces derniers et/ou les utiliser dans des applications pratiques.

Enfin, il serait également intéressant d'étudier ces systèmes pour d'autres métaux ou d'autres ligands.

Références

- (1) El-Nahass, M. N. D- π -A Chalcone Analogue as Metal Ions Selective Turn-on-off-on Fluorescent Chemosensor with Cellular Imaging and Corrosion Protection. *Journal of Molecular Structure* **2021**, *1239*, 130527. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130527>.
- (2) Ibrahim-Ouali, M.; Dumur, F. Recent Advances on Chalcone-Based Photoinitiators of Polymerization. *European Polymer Journal* **2021**, *158*, 110688. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110688>.
- (3) Satokata, A. A. C.; de Souza, J. H.; Silva, L. L. O.; Santiago, M. B.; Ramos, S. B.; Assis, L. R. de; Theodoro, R. dos S.; Oliveira, L. R. e; Regasini, L. O.; Martins, C. H. G. Chalcones with Potential Antibacterial and Antibiofilm Activities against Periodontopathogenic Bacteria. *Anaerobe* **2022**, 102588. <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2022.102588>.
- (4) El-Sayed, Y. S.; Gaber, M. Studies on Chalcone Derivatives: Complex Formation, Thermal Behavior, Stability Constant and Antioxidant Activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *137*, 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.061>.
- (5) Rammohan, A.; Reddy, J. S.; Sravya, G.; Rao, C. N.; Zyryanov, G. V. Chalcone Synthesis, Properties and Medicinal Applications: A Review. *Environ Chem Lett* **2020**, *18* (2), 433–458. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00959-w>.
- (6) Saha, A. Nonlinear Optical Properties of Chalcone Derivatives-a Short Review. *Materials Today: Proceedings* **2022**. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.131>.
- (7) Chalcones against the Hallmarks of Cancer: A Mini-Review. *Natural Product Research* **2022**. <https://doi.org/10.1080/14786419.2021.2000980>.
- (8) Rammohan, A.; Reddy, J. S.; Sravya, G.; Rao, C. N.; Zyryanov, G. V. Chalcone Synthesis, Properties and Medicinal Applications: A Review. *Environ Chem Lett* **2020**, *18* (2), 433–458. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00959-w>.
- (9) Fayed, T. A.; Shaaban, M. H.; El-Nahass, M. N.; Hassan, F. M. Chalcones Isothiocyanate Anchored into Mesoporous Silicate: Synthesis, Characterization and Metal Ions Sensing Response. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *198*, 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.031>.

- (10) Liu, H.; Guo, C.; Guo, S.; Fan, J.; Wang, L.; Shi, D. Chalcone-Analogue Fluorescent Probes for Detecting Thiophenols in Seawater Samples. *Talanta* **2019**, *201*, 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.112>.
- (11) Liu, H.; Guo, C.; Guo, S.; Wang, L.; Shi, D. Design and Synthesis of a Fluorescent Probe with a Large Stokes Shift for Detecting Thiophenols and Its Application in Water Samples and Living Cells. *Molecules* **2019**, *24* (2), E375. <https://doi.org/10.3390/molecules24020375>.
- (12) Rurack, K.; Bricks, J. L.; Reck, G.; Radeglia, R.; Resch-Genger, U. Chalcone-Analogue Dyes Emitting in the Near-Infrared (NIR): Influence of Donor–Acceptor Substitution and Cation Complexation on Their Spectroscopic Properties and X-Ray Structure. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (14), 3087–3109. <https://doi.org/10.1021/jp994269k>.
- (13) Diwan, U.; Kumar, A.; Kumar, V.; Upadhyay, K. K. Solvent Viscosity Tuned Highly Selective NIR and Ratiometric Fluorescent Sensing of Fe³⁺ by a Symmetric Chalcone Analogue. *Dalton Trans* **2013**, *42* (38), 13889–13896. <https://doi.org/10.1039/c3dt50733e>.

Annexe III

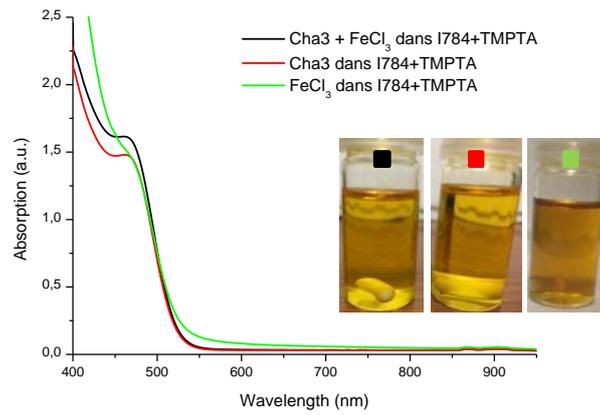


Figure S1: Spectres d'absorption et photos des formulations complètes (Cha3, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA), sans $FeCl_3$ et sans Cha3

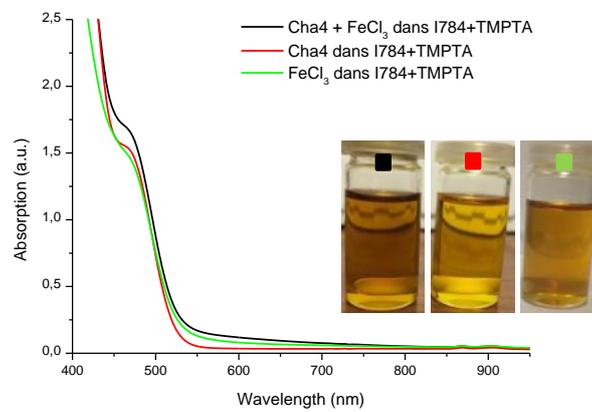


Figure S2: Spectres d'absorption et photos des formulations complètes (Cha4, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA), sans $FeCl_3$ et sans Cha4

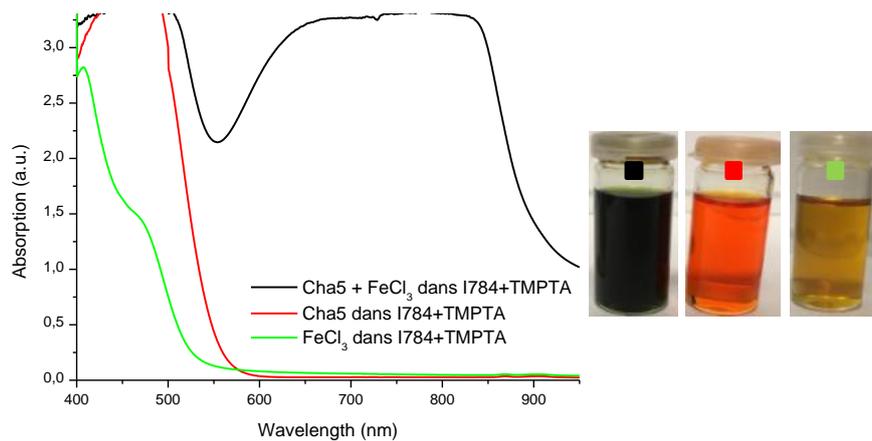


Figure S3: Spectres d'absorption et photos des formulations complètes (Cha5, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA), sans $FeCl_3$ et sans Cha5

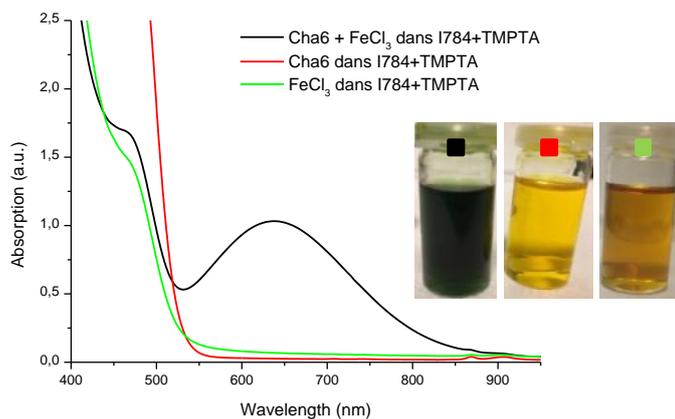


Figure S4 : Spectres d'absorption et photos des formulations complètes (Cha6, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA), sans $FeCl_3$ et sans Cha6

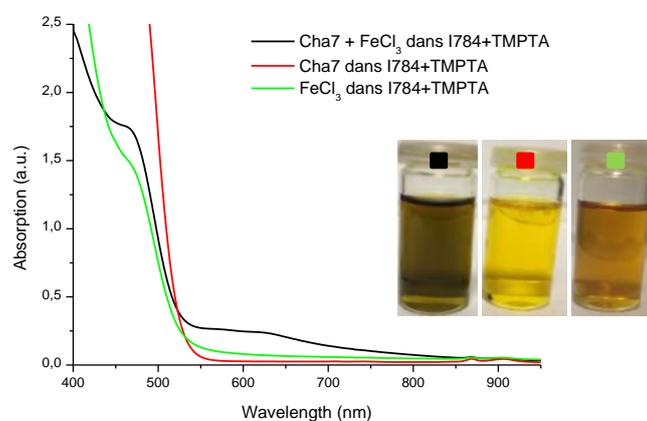


Figure S5: Spectres d'absorption et photos des formulations complètes (Cha7, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA), sans $FeCl_3$ et sans Cha7

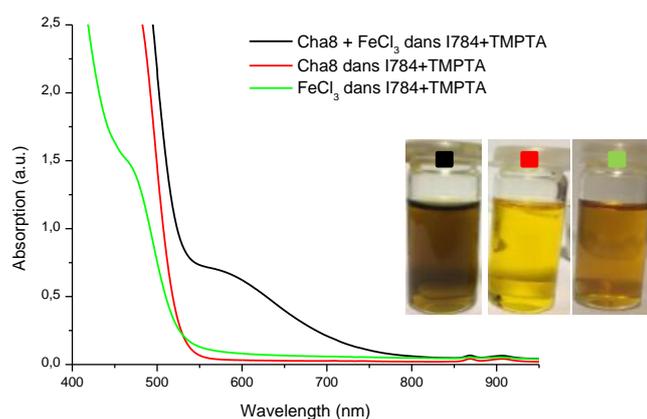


Figure S6: Spectres d'absorption et photos des formulations complètes (Cha8, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA), sans $FeCl_3$ et sans Cha8

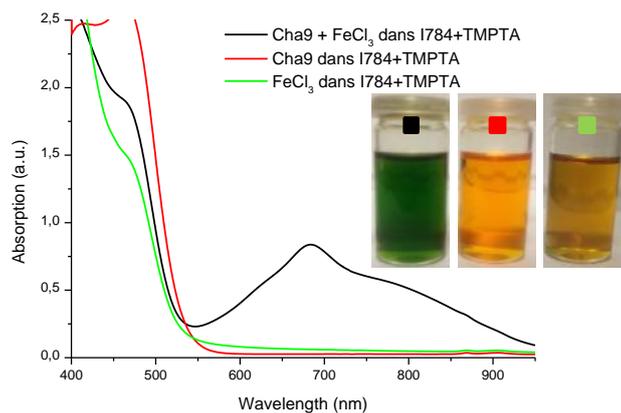


Figure S7: Spectres d'absorption et photos des formulations complètes (Cha9, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA), sans $FeCl_3$ et sans Cha9

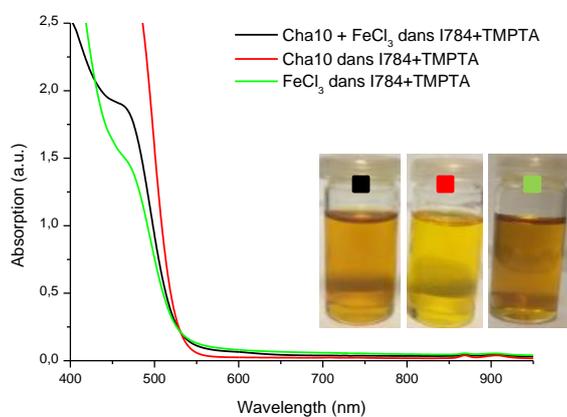


Figure S8: Spectres d'absorption et photos des formulations complètes (Cha10, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA), sans $FeCl_3$ et sans Cha10

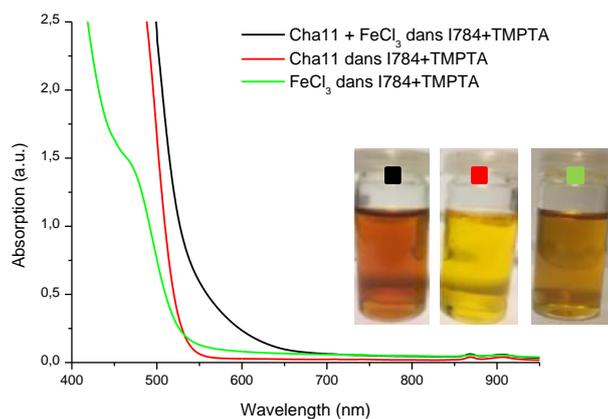


Figure S9: Spectres d'absorption et photos des formulations complètes (Cha11, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA), sans $FeCl_3$ et sans Cha11

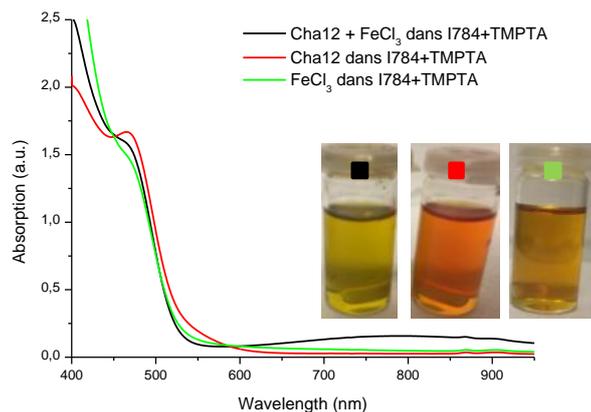


Figure S10: Spectres d'absorption et photos des formulations complètes (Cha12, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA), sans $FeCl_3$ et sans Cha12

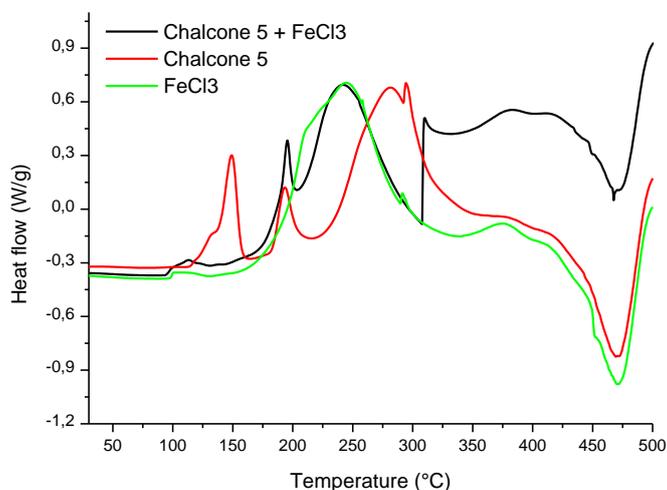


Figure S11: Flux thermique (W/g) en fonction de la température (°C) entre 25 et 500°C – vitesse de chauffage 10°C/min, sous N_2 , pour le système Cha5, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA, sans $FeCl_3$ et sans chalcone

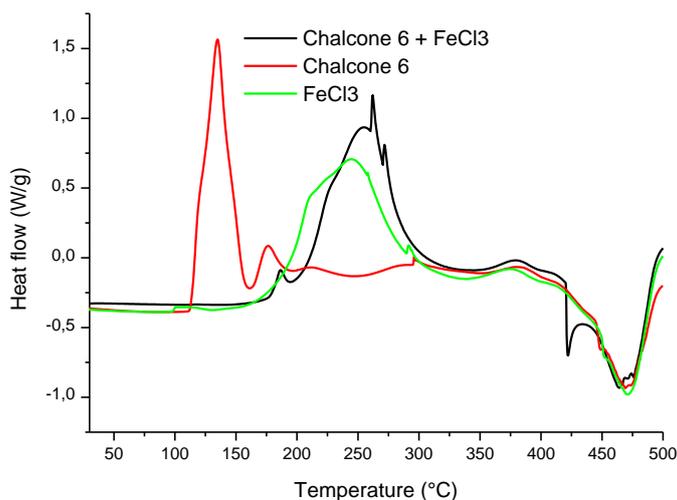


Figure S12: Flux thermique (W/g) en fonction de la température (°C) entre 25 et 500°C – vitesse de chauffage 10°C/min, sous N_2 , pour le système Cha6, $FeCl_3$, I784 dans TMPTA, sans $FeCl_3$ et sans chalcone

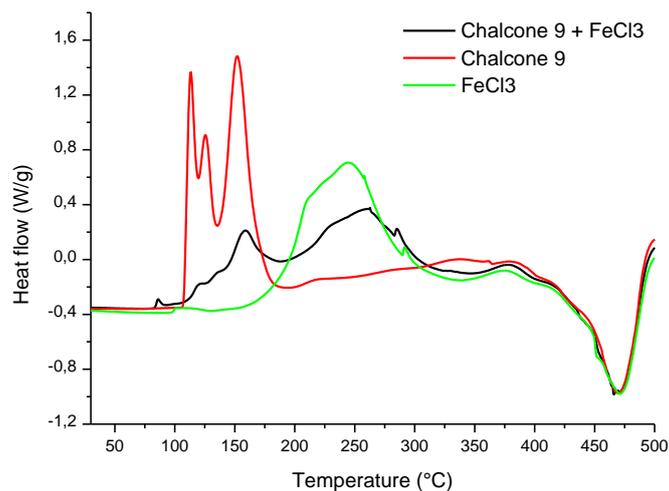


Figure S13 : Flux thermique (W/g) en fonction de la température (°C) entre 25 et 500°C – vitesse de chauffage 10°C/min, sous N₂, pour le système Cha1, FeCl₃, I784 dans TMPTA, sans FeCl₃ et sans chalcone

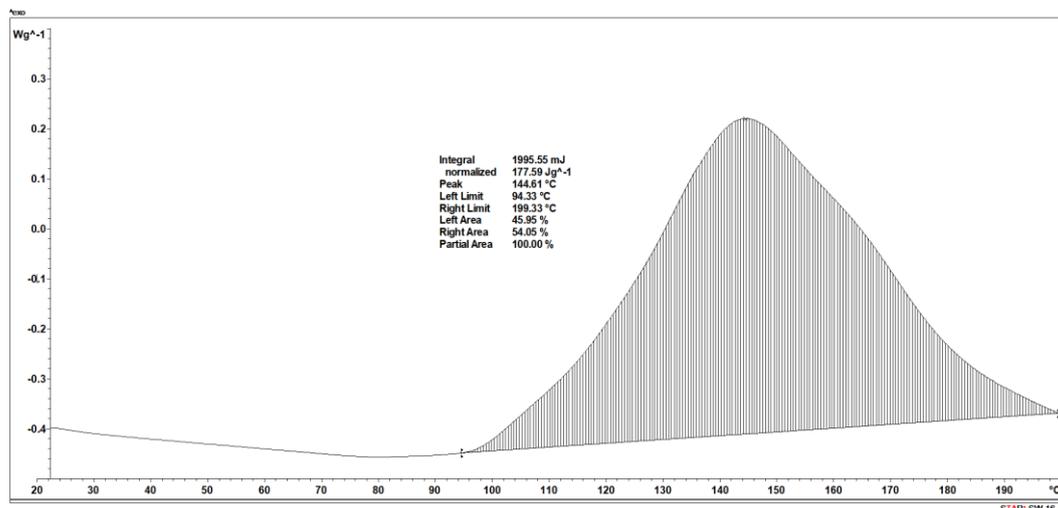


Figure S14: Flux thermique (W/G) en fonction de la température pour l'hydroperoxyde de cumène

Tableau S1: Tableaux récapitulatifs des pourcentages molaires et massique des composants des formulations réalisées pour (A). les premières expériences de vérification de l'efficacité de l'effet photothermique et (B). les expériences pour essayer de contrôler cet effet

A

ChaX	% _{mol.}	% _{mol.} (FeCl ₃)	cum HP (% _{wt.})
Cha1	0,148	0,154	0,758
Cha5	0,146	0,157	0,266
Cha6	0,152	0,148	0,233
Cha9	0,148	0,147	0,179

B

ChaX	% _{mol.}	% _{mol.} (FeCl ₃)	cum HP (% _{wt.})
Cha1	0,148	0,145	0,227
Cha5	0,248	0,145	0,252
Cha6	0,088	0,148	0,253
Cha9	0,139	0,158	0,296

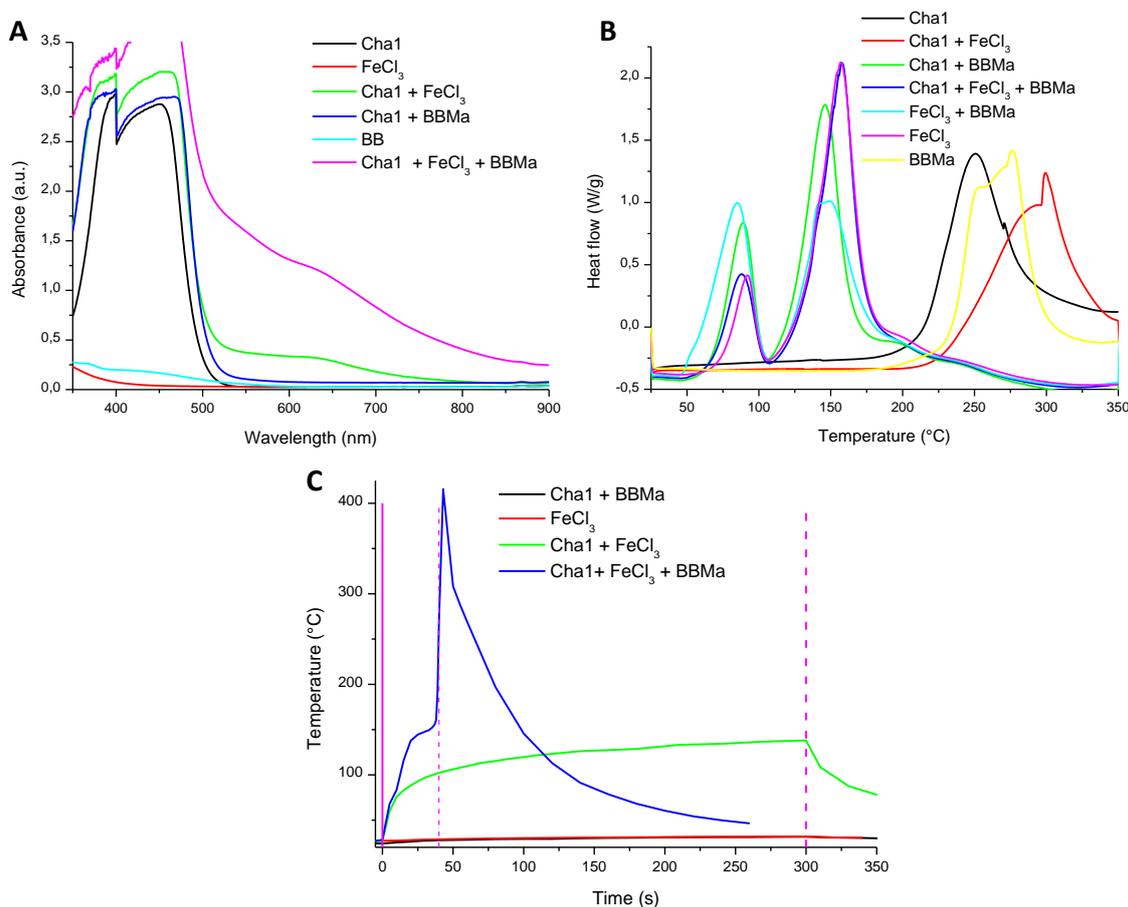


Figure S15: (A). Spectres d'absorption, (B). courbes de DSC (flux thermique en fonction de la température) et (C). températures relevées au cours de l'irradiation (785 nm, 2,5 W/cm², RT, laminé) des différents systèmes à base de Cha1 (0,15 %_{mol.}), FeCl₃ (0,15 %_{mol.}) et/ou BBMa (5 %_{wt.}) dans du TMPTA.

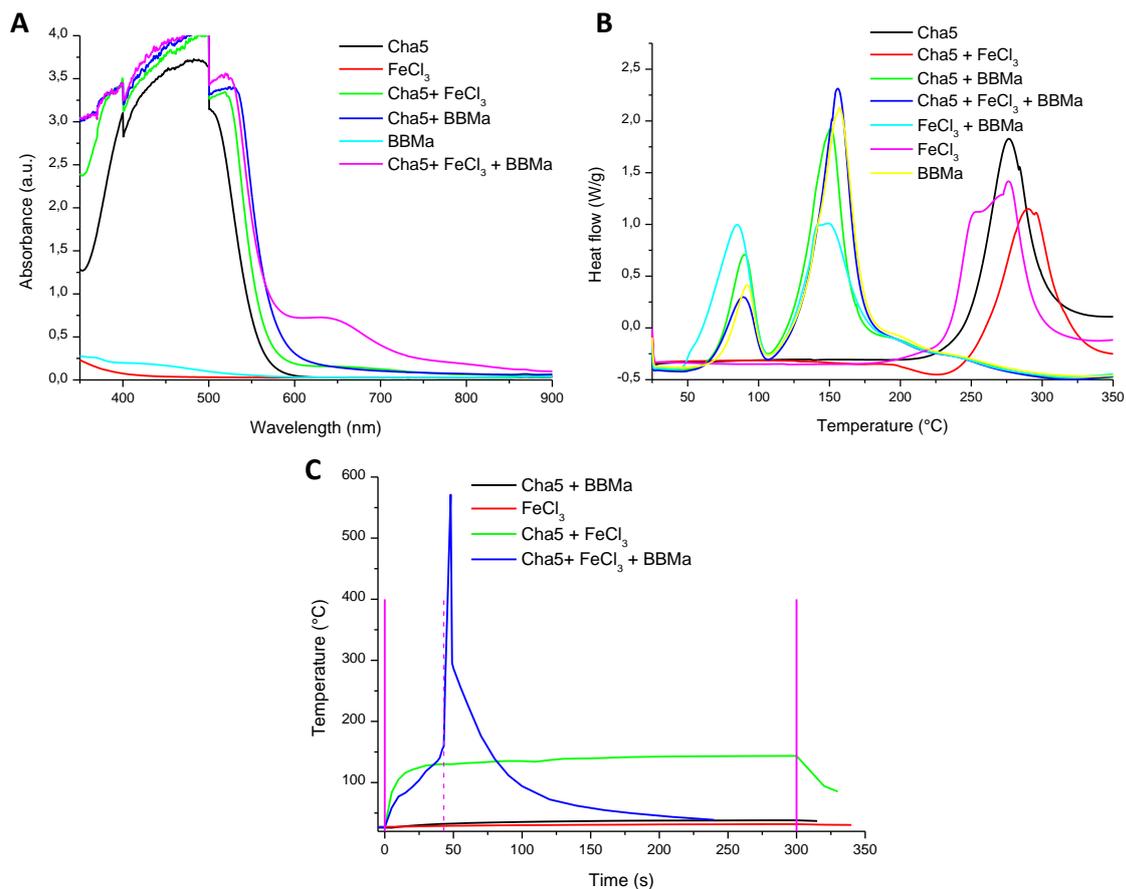


Figure S16: (A). Spectres d'absorption, (B). courbes de DSC (flux thermique en fonction de la température) et (C). températures relevées au cours de l'irradiation (785 nm , $2,5\text{ W/cm}^2$, RT, laminé) des différents systèmes à base de Cha5 (0, 15 %_{mol.}), FeCl₃ (0, 15 %_{mol.}) et/ou BBMa (5 %_{wt.}) dans du TMPTA.

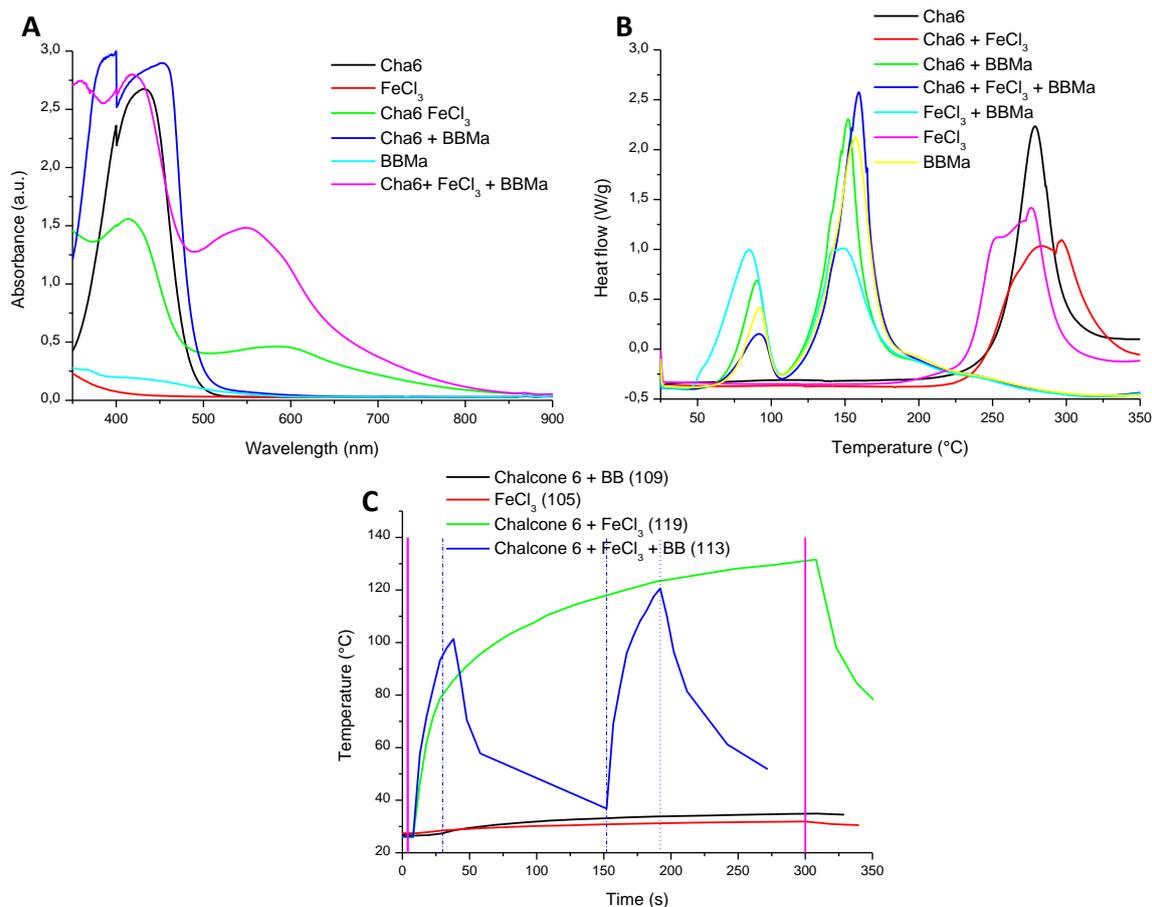


Figure S17: (A). Spectres d'absorption, (B). courbes de DSC (flux thermique en fonction de la température) et (C). températures relevées au cours de l'irradiation (785 nm, 2, 5 W/cm², RT, laminé) des différents systèmes à base de Cha6 (0, 15 %_{mol.}), FeCl₃ (0, 15 %_{mol.}) et/ou BBMa (5 %_{wt.}) dans du TMPTA.

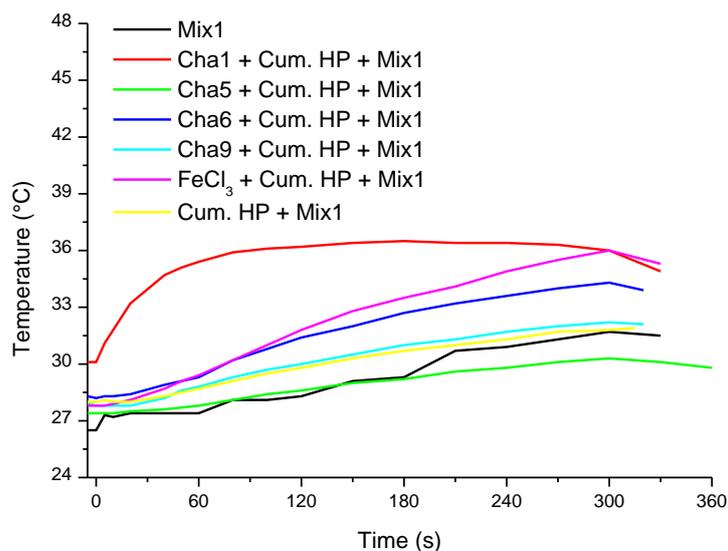


Figure S18: Températures relevées au cours de l'irradiation (5 min à 785 nm, 2, 5 W/cm², RT, laminé) des différents systèmes témoins

Conclusion et perspectives

Au cours de ces travaux, différents concepts de polymérisation induite par irradiation proche infrarouge (NIR) ont été explorés. Ainsi, une Upconversion basée sur l'annihilation triplet-triplet (TTA-UC) d'un système sensibilisateur/annihilateur a été mise en évidence et ce, contrairement à la majorité des études publiées, sans avoir recours à un sensibilisateur à base de métal lourd. Cependant, malgré l'émission d'une lumière bleue sous irradiation NIR, le mécanisme de polymérisation reste flou puisqu'une forte augmentation de la température est relevée (notamment avec les dérivés de cyanine), rendant incertain le rôle de la photopolymérisation. La mise au point d'un système purement photochimique sans métal lourd semble néanmoins réalisable, en adaptant entre-autre la nature du sensibilisateur et de l'annihilateur de telle sorte que leur niveaux d'énergie triplet présentent une très bonne concordance. Un système photoamorceur (PIS) réactif et dont le spectre d'absorption correspond le plus possible au spectre d'émission du système TTA-UC doit également être choisi.

À partir de ces systèmes et en utilisant des complexes à transfert de charge comme PIS, des polymérisations thermiques photoinduites ont été réalisées, menant à la mise au point de composites à base de fibres de verre et de fibres de carbone.

L'approche de la formation *in situ* du photosensibilisateur ou du système photoamorceur pour éviter les contraintes temporelles ou économiques des synthèses a été approfondie. Pour cela, un photosensibilisateur à base de dérivés de chalcone complexés par du fer (III) a été étudié. Si le mécanisme purement photochimique n'a pas été assez efficace pour être retenu avant d'être mis en application, ces complexes ont montré des propriétés photothermiques suffisantes pour amorcer une polymérisation radicalaire thermique photoinduite.

D'un point de vue plus général, l'effet photothermique engendré, bien qu'intéressant pour tirer parti des systèmes initialement destinés à des réactions photochimiques, a montré ses limites à cause du manque de contrôle sur la polymérisation, désavantage souvent cité par rapport à une photopolymérisation pure.

PARTIE III :

*Stratégies complémentaires
pour augmenter l'épaisseur
de polymérisation en
conditions difficiles*

INTRODUCTION	237
CHAPITRE I : OBTENTION DE POLYMERE EPAIS PAR POLYMERISATION FRONTALE THERMIQUE PHOTOINDUITE	239
1. GENERALITES	240
2. ÉTUDE PRELIMINAIRE.....	245
3. OPTIMISATION DU SYSTEME	248
4. CONCLUSION	257
<i>Références</i>	258
<i>Annexe IV</i>	261
CHAPITRE II : UTILISATION DU PHENOMENE DE CHIMILUMINESCENCE COMME SOURCE D'IRRADIATION INTERNE POUR LA POLYMERISATION D'ECHANTILLONS OPAQUES	265
1. GENERALITES	265
2. ÉTUDE REALISEE.....	266
3. CONCLUSION	271
<i>Références</i>	272
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	275

Introduction

Dans la première partie de ce travail, différentes voies ont été explorées pour l'utilisation de sources d'irradiation dans le proche infrarouge (NIR) pour amorcer une réaction de polymérisation. Au-delà des risques modérés liés à l'utilisation de ces longueurs d'onde par rapport à celles dans l'ultraviolet ou, dans une moindre mesure, le visible, l'utilisation de ce type de ces longueurs d'onde a pour but l'augmentation de l'épaisseur de polymérisation dans des conditions de pénétration de la lumière difficiles et/ou la modification post-impression 3D de matériau épais (plus que quelques millimètres). Bien que des polymérisations puissent être obtenues par irradiation NIR des systèmes étudiés, celles-ci reposent en majeure partie, comme constaté dans la première partie de ce travail de thèse, sur l'exploitation d'un effet photothermique plutôt que sur un mécanisme photolytique pur. Avec ce même objectif d'augmentation de l'épaisseur du polymère, deux autres procédés basés sur un amorçage photochimique ont été explorés : la polymérisation frontale (PF), présentée en Chapitre I, et l'exploitation de la chimiluminescence (CL) pour déclencher une photopolymérisation, présentée en Chapitre II. La possibilité de déclencher des polymérisations en profondeur et dans des environnements difficiles d'accès par irradiation a motivé l'étude de ces deux procédés.

Chapitre I : Obtention de polymère épais par polymérisation frontale thermique photoinduite

C'est un fait reconnu que la photopolymérisation ne permet pas d'obtenir des polymères aussi épais qu'avec une polymérisation thermique. Les échantillons colorés, comportant des charges (particulièrement des fibres de carbone) ou tout simplement des zones non accessibles par la lumière (*i.e.* zones d'ombre) sont donc un frein à l'utilisation de la photopolymérisation. Pour dépasser ces limites, deux voies ont été principalement explorées: (i) l'utilisation d'amorceurs qui se décolorent lors de la polymérisation, diminuant l'effet de filtre interne et permettant une plus grande pénétration de la lumière (*i.e.* phénomène de photo-blanchiment) et/ou, comme explorée dans la Partie II de ce travail de thèse, (ii) l'augmentation des longueurs d'onde vers le proche infrarouge (NIR)¹. Bien que pouvant répondre à la majorité des problématiques, ces techniques ne permettent pas la polymérisation d'échantillons épais dans des zones d'ombre.

Pour tenter de surmonter cette limitation, la polymérisation frontale (PF), qui est un processus au cours duquel une polymérisation se produit de façon unidirectionnelle dans une zone réactive localisée *via* un front de polymérisation, a été étudiée depuis les années 1960^{2,3}. Les premières polymérisations frontales réussies ont été reportées en 1972 par une équipe de scientifiques russes pour un système utilisant du méthacrylate de méthyle (MMA) et du peroxyde de benzoyle comme monomère et amorceur thermique respectivement⁴. Depuis, et grâce à des avantages communs aux photopolymérisations « classiques » (*e.g.* gain de temps avec des taux de réactions importants, systèmes sans solvants, bonne uniformité des produits...), cette technique a été au cœur des recherches pour des applications dans les (nano)composites, les polymères à gradient de fonctionnalité (*e.g.* gradient optique), les

hydrogels, les réseaux de polymères interpénétrés (IPN)^{3,5-9}... Depuis les premières études, trois types de mécanismes de PF sont décrits dans la littérature selon les stimuli déclenchant les fronts de polymérisations^{3,10,11} : (i) la polymérisation frontale thermique ; (ii) la polymérisation isothermique (IFP), qui utilise l'effet de gel pour créer une zone localisée de propagation à partir d'un germe de polymère ; et (iii) la photopolymérisation frontale, aussi appelée PF photoinduite (PFP), basée sur une irradiation continue. La méthode purement thermique, la plus fréquemment reportée dans la littérature par ailleurs, peut être déclenchée par n'importe quel système amenant la surface du milieu réactif à une température suffisamment élevée pour que le taux de production de la chaleur excède le taux de perte de chaleur (*e.g.* composés chauffant après soumission à un courant électrique, utilisation d'un décapeur thermique pour des applications dans le bâtiment). Dans notre étude, la PF sera déclenchée par la dissociation d'un amorceur thermique sous l'effet de l'exothermie d'une photopolymérisation de surface déclenchée par irradiation du système réactionnel à l'aide d'une diode électroluminescente (LED) à 405 nm. Ce principe est schématisé ci-dessous (Schéma 1) :

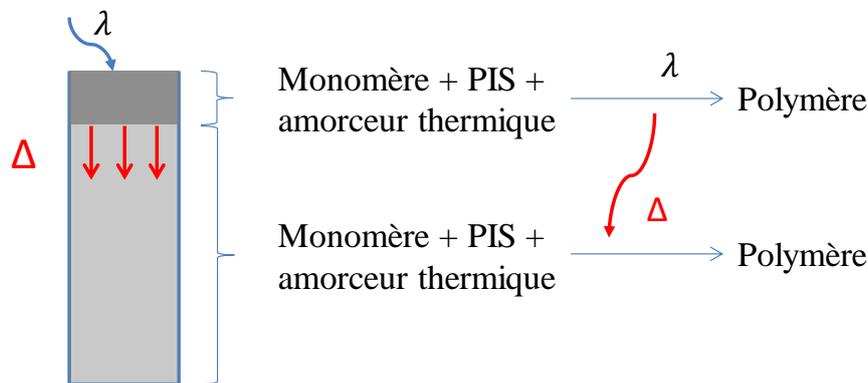


Schéma 1 : Principe de la polymérisation frontale thermique photoinduite étudiée dans ce travail

1. Généralités

La polymérisation frontale (PF) thermique induite par irradiation est déclenchée par la création de radicaux après dissociation de l'amorceur thermique sous l'effet de la chaleur

dégagée par une réaction, en surface, de photopolymérisation. Les systèmes pour une PF thermique induite par irradiation nécessitent donc la combinaison de deux types d'amorceurs : un photoamorceur (PI) pour initier la réaction sous irradiation et un amorceur thermique, décomposé par la chaleur produite par la réaction elle-même.

La thermopolymérisation, également exothermique, va ainsi s'autoalimenter et le front de polymérisation va progresser entre le polymère et son(ses) monomère(s) dans toutes les dimensions spatiales (y compris dans les zones d'ombre) sans besoin d'irradiation continue, comme présenté dans le Schéma 2. Le front de polymérisation peut donc être perçu comme une vague thermique basée sur les lois de conductivité et possédant des conditions d'existence par rapport à la perte de chaleur au sein du milieu réactionnel (*i.e.* la quantité de chaleur produite doit être plus importante que les pertes de chaleur). Une large gamme de vitesse de polymérisation ainsi que des chimies variées sont accessibles par cette technique^{11,12}. En fonction du temps, trois sections peuvent être différenciées dans les profils de température à un point fixe du système réactif : en premier, une phase stable lorsqu'aucune polymérisation n'est amorcée ($T = T_i$ avec T_i la température initiale) ; ensuite, la température augmente par diffusion thermique à l'approche du front de polymérisation jusqu'à subir une brusque et nette augmentation (polymérisation exothermique permettant d'atteindre la température maximale T_{max}) et enfin, la diminution progressive de la température par diffusion thermique après passage du front de polymérisation³. De plus, l'augmentation de la température dans la seconde partie du processus peut se faire en une ou plusieurs étape(s) selon les amorceurs employés (et leurs énergies d'activation de décomposition)¹³.

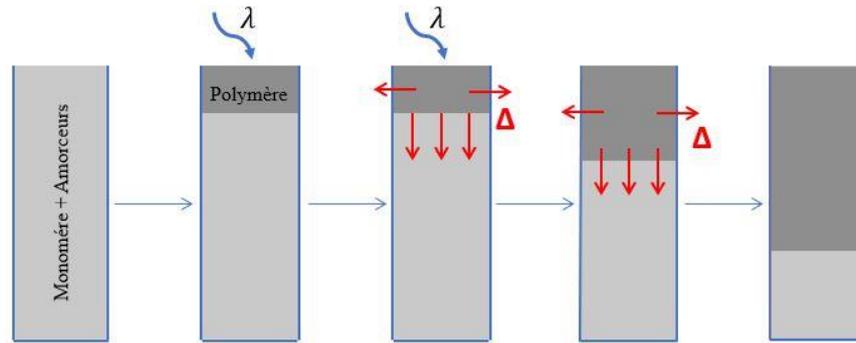


Schéma 2: Principe de la polymérisation frontale thermique induite par irradiation

La vitesse de polymérisation frontale v_{FP} (*i.e.* la vitesse d'avancée du front de polymérisation, généralement donnée en cm/min) est un des paramètres les plus critiques pour ce genre de polymérisation et peut notamment grandement affecter l'apparence et l'intégrité du polymère final. De plus, même si une PF est normalement déterminée par une v_{FP} constante, les pertes de chaleurs et de nombreuses instabilités (évoquées ultérieurement) peuvent être à l'origine de la création d'une gamme très variée de comportements dynamiques. Les amorceurs auront un rôle primordial dans la détermination de l'existence du front de polymérisation et, le cas échéant, dans le profil de température et la vitesse de propagation de celui-ci.

De nombreux paramètres interviennent dans l'efficacité et le maintien du front de polymérisation, ainsi que sa forme et sa vitesse : la température initiale du système réactionnel, les types et les concentrations initiales des amorceurs mais également les ratios des monomères (pour les copolymérisations¹⁴) et par conséquent, le taux de conversion, la température de transition vitreuse du monomère et la distribution des masses moléculaires du polymère^{2,3,10}. Par exemple, un amorceur thermique plus réactif augmente la vitesse de polymérisation mais diminue le taux de conversion finale (*e.g.* épuisement de l'amorceur avant la réaction complète du monomère¹⁵). Une solution possible pour obtenir à la fois une vitesse de front de polymérisation et une conversion finale élevées est de combiner deux amorceurs avec des

énergies d'activation très différentes : le moins réactif, contrôlant le taux de conversion, sera décomposé après la consommation totale du plus réactif, qui contrôle la v_{FP} ¹⁶. D'autres études ont eu pour but de combiner, au sein d'une même molécule, un photoamorceur et un amorceur thermique pour avoir un transfert d'énergie plus efficace et plus rapide. En effet, pour des systèmes amorceurs distincts, les concentrations locales de ces derniers ne sont pas toujours suffisantes pour amorcer la thermopolymérisation et/ou le transfert d'énergie est trop réduit pour entretenir cette dernière¹.

D'autres paramètres, parmi lesquels des paramètres de configuration expérimentale, peuvent également entrer en jeu dans l'auto-alimentation de la polymérisation : la taille, la forme, l'orientation et l'isolation thermique du réacteur (qui a un impact majeur sur les pertes de chaleur), la présence et les propriétés des charges (*e.g.* taille, forme, réactivité) ainsi que la pression à laquelle est menée la réaction. Tous ces paramètres peuvent cependant entraîner des instabilités lors de la polymérisation et/ou l'endommagement de polymère obtenu. Une partie des problèmes de maintien du front de polymérisation peuvent, par exemple, être résolus par l'utilisation de moules de diamètre plus important et/ou par le préchauffage du milieu réactionnel¹⁰. Par ailleurs, dans le cas de systèmes chargés, une étude de Goli et *al.* a montré que l'intégration d'une faible fraction volumique de fibres de carbone (*i.e.* thermiquement conductrices) améliorerait la vitesse du front de polymérisation tandis qu'à partir d'une certaine fraction volumique trop importante, la v_{FP} décroît progressivement à cause de la faible quantité de monomère et donc de l'exothermie de réaction trop limitée⁵. Dans une autre étude, il a également été prouvé que la forme du front de polymérisation était influencée par la présence de charges conductrices, comme montré en Figure 1¹⁷.

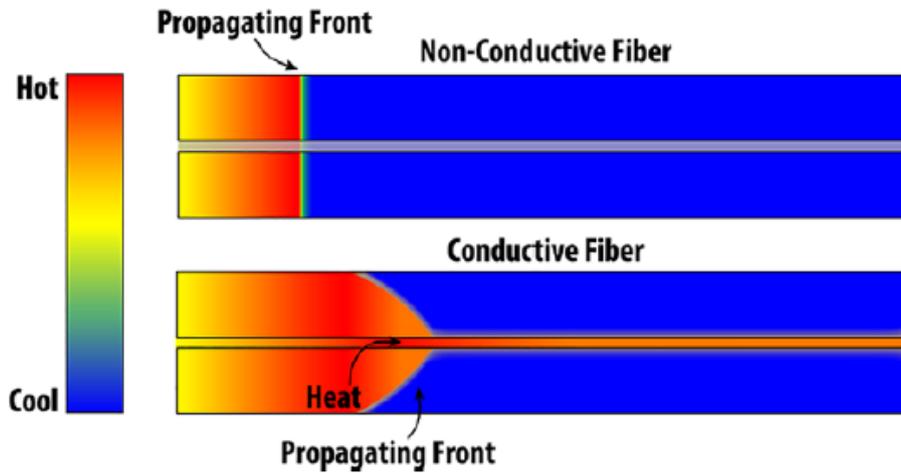


Figure 1: Représentation schématique de la PF (et du front de propagation) en présence de fibre continue non conductrice et d'une fibre continue conductrice de la chaleur¹⁷

De plus, au-delà de l'amélioration des propriétés thermomécaniques et de la réduction du coût du polymère, les charges peuvent également être responsables de la réduction voire de l'élimination de certaines instabilités (*e.g.* diminution du phénomène de retrait lors de polymérisation)^{3,18}. Par exemple, la digitation visqueuse, aussi appelée instabilité de Saffman-Taylor lorsque les fluides mis en jeu sont immiscibles et qui intervient à l'interface de deux fluides de différentes viscosités, peut notamment être supprimée^{3,19}. En outre, contrairement à des polymérisations classiques dans lesquelles des problèmes de sédimentation peuvent être observés avec des particules ou des fibres de petite taille (et qui engendrent des gradients dans la composition et les propriétés du matériau final), ces effets sont très amoindris en PF. D'autres instabilités provenant de la convection due à la poussée hydrostatique ou à la tension de surface sont généralement relevées durant les procédés de polymérisation frontale²⁰⁻²².

Outre les instabilités, des problèmes d'uniformité et/ou des dommages peuvent également être relevés. Notamment, un problème récurrent est la présence de bulles d'air provenant de la décomposition des amorceurs et/ou des monomères (sous-produits volatils), de gaz et/ou d'eau dissouts dans le monomère et qui peuvent fragiliser le polymère obtenu^{3,19}. Des dommages peuvent également survenir lorsque la température atteinte est trop élevée ou si le

front de polymérisation est trop rapide et qu'il existe une différence de propriétés, notamment de densité ou de viscosité, entre le monomère et son polymère. Ces instabilités, pouvant également opacifier les polymères initialement transparents, peuvent être minimisées voire éliminées par l'ajustement des paramètres expérimentaux, par exemple avec l'application d'une pression sur le système lors de la réaction (*i.e.* réduction du nombre et/ou de la taille des bulles d'air) ou par la réduction de la température maximale T_{max} ¹⁹. Le monomère choisi doit par ailleurs être extrêmement réactif pour maintenir la réaction malgré la perte d'énergie thermique (influencée entre-autres par la taille/le diamètre du moule dans lequel se déroule la PF). C'est pourquoi la polymérisation radicalaire, contrôlée (*e.g.* polymérisation radicalaire par transfert d'atomes - ATRP) ou non, est très adaptée et est à la base de nombreux processus de PF²³. En effet, les réactions impliquées peuvent être très exothermiques, rapides, avec une énergie d'activation élevée et contrôlée par le type d'amorceur^{3,10}. Cette technique n'est par ailleurs pas limitée aux réactions radicalaires : des polymérisations cationiques et d'ouverture de cycle ont également été étudiées^{6,11,24}.

Dans le cadre de ce travail de thèse, cette technique pourrait permettre d'accélérer les processus d'impression 3D, de modifier les propriétés des polymères obtenus et/ou d'obtenir des objets plus grands (pour des temps d'impressions semblables). La PF a d'ailleurs déjà été couplée avec succès aux technologies de fabrication additive, en particulier celles basées sur l'extrusion comme la FDM, présentée en Partie I Chapitre II de ce manuscrit²⁵⁻²⁷.

2. Étude préliminaire

Le but de cette étude était donc d'utiliser le mécanisme de polymérisation frontale photothermique (*i.e.* induite par irradiation) pour pouvoir obtenir des polymères épais et chargés. Pour ceci, un système photamorceur (PIS) et un amorceur thermique, ici un complexe

à transfert de charges (CTC), étaient requis. En ce qui concerne le PIS, deux molécules ont été testées, l'oxyde de phenylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine (BAPO) et la 2-isopropylthioxanthone (ITX), renforcée par la *N*-(2-hydroxyethyl)-*N*-methyl-*para*-toluidine (MHPT). Les CTC étaient quant à eux basés sur l'hexafluorophosphate de bis-(4-*tert*-butylphenyl)iodonium (Iod) comme électro-accepteur et sur la 4,*N,N*-triméthylaniline (TMA) ou la *m*-phenylenediamine (PDA) comme donneurs d'électrons. Le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) a de nouveau été utilisé comme monomère de référence. Les structures chimiques de ces sept composés sont présentées en Figure 2.

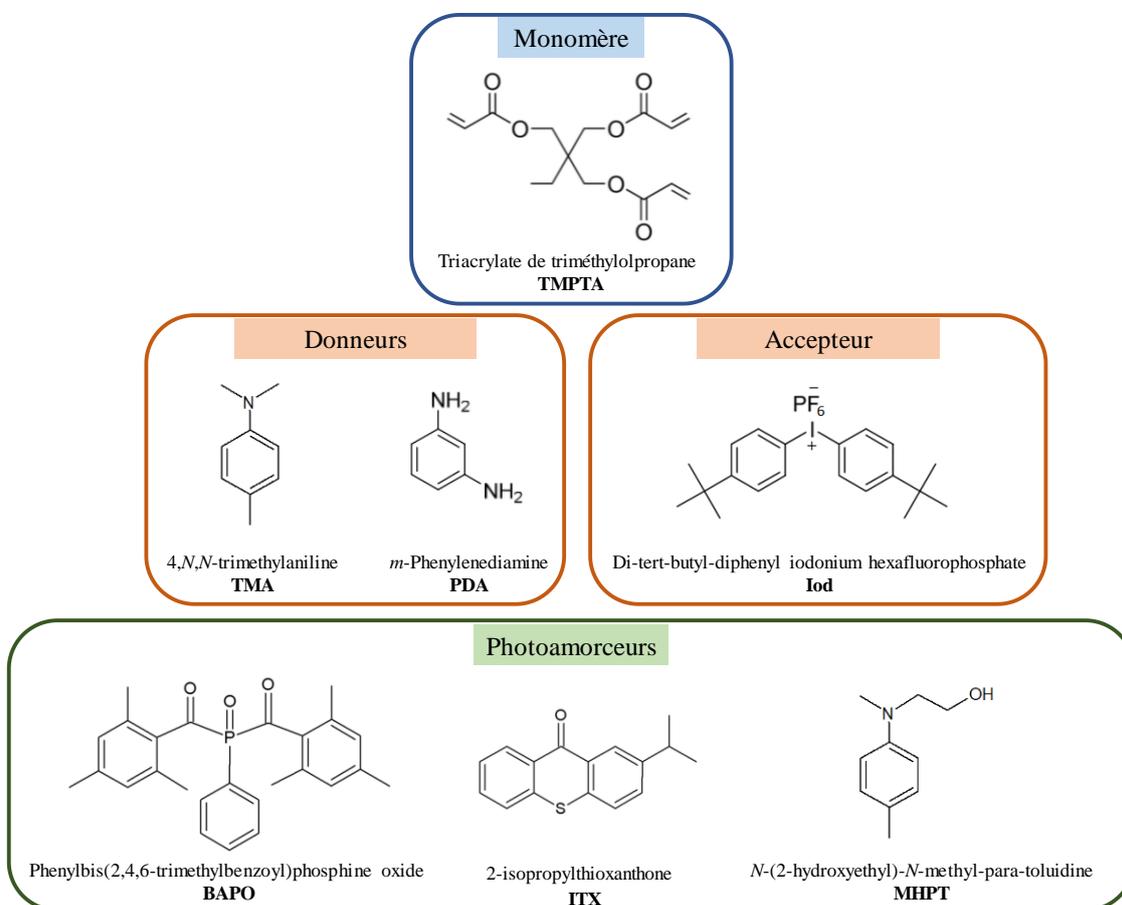


Figure 2: Structures chimiques des différents composés utilisés

Pour les premières études, les systèmes PDA/Iod/BAPO et TMA/Iod/ ITX/MHPT ont été testés sous irradiation par une LED à 405 nm, 1,5 A, pendant 30 s, sous air (UA) et à

température ambiante (RT). Les irradiations, réalisées en premier dans des moules de 1,4 mm d'épaisseur puis dans des piluliers de 1,6 cm de diamètre, ont été suivies par caméra thermique.

De manière intéressante, pour les systèmes à base de BAPO/PDA/Iod, la température maximale du système est supérieure à 100 °C et une polymérisation est relevée dans l'entièreté du pilulier alors que pour le système sans BAPO (PDA/Iod seul), seule une très faible augmentation de la température (une dizaine de degrés) n'est mesurée et une faible couche de surface est polymérisée. Ce début de photopolymérisation malgré l'absence du PIS peut être expliqué par la double capacité du CTC, qui peut également être utilisé comme photoamorceur. Pour les systèmes à base d'ITX, une polymérisation des quatre formulations testées (*i. e.* formulation complète, sans amine, sans ITX ou sans MHPT) s'accompagnant d'une forte augmentation de la température (au-delà de 170 °C) est observée.

Comme les premiers résultats obtenus, bien que très encourageants, ne permettent pas de suivre la polymérisation à cause, entre-autre, d'une trop grande réactivité et de la diffusion de chaleur le long des parois en verre du pilulier, du noir de carbone a été introduit à 0,25 %_{wt.} par rapport au monomère. Le but de cet ajout était d'augmenter la dispersion de chaleur, de ralentir la vitesse de polymérisation et de minimiser les bulles et/ou fissures (induites par une vitesse d'expansion du polymère et/ou des températures locales trop élevées). Lors de ces tests, seule une faible portion des formulations a été polymérisée (la surface irradiée et le long des parois), ce qui peut être expliqué par une faible efficacité du photoamorçage de la réaction (due par une pénétration très limitée de la lumière dans le système) et une exothermie de réaction trop limitée pour décomposer les amorceurs thermiques. La quantité de noir de carbone a donc été réduite à 0,08 %_{wt.} par rapport au TMPTA. Parmi tous les systèmes testés, seuls les systèmes avec l'ITX, la TMA et l'Iod (avec et sans la MHPT) présentent un début de polymérisation.

Afin d'obtenir des formulations dans lesquelles la lumière peut pénétrer plus profondément et ainsi augmenter l'efficacité de l'amorçage de la photopolymérisation (et de la thermopolymérisation subséquente), le noir de carbone jusque-là utilisé comme charge a été remplacé par 1 %_{wt.} (par rapport au TMPTA) de particules de silice inertes.

3. Optimisation du système

En plus des tests réalisés dans les piluliers, des pipettes pasteurs (dont la partie la plus fine a été obstruée) ont été utilisées comme « réacteur ». Les systèmes, à base de 1 %_{wt.} de silice dans du TMPTA, étaient composés de PIS (ITX ou BAPO), Iod, PDA ou TMA (à 0,5 %_{wt.} par rapport au monomère) et/ou de MHPT (à 0,25 %_{wt.} par rapport au monomère). Les pipettes pasteurs ont notamment permis, grâce à leur géométrie, le suivi des températures du système sous irradiation LED à 405 nm à différentes profondeurs. Ce suivi a été réalisé grâce à la caméra thermique qui possède une fonctionnalité permettant de placer manuellement des marqueurs. Le Schéma 3 est fourni afin de mieux visualiser la configuration expérimentale développée.

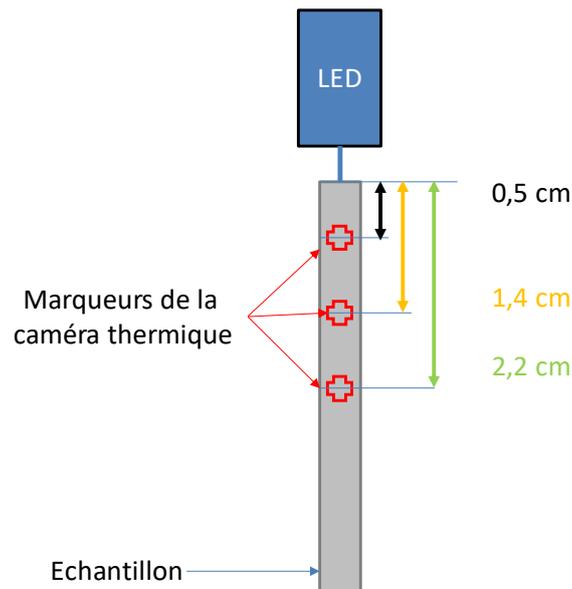


Schéma 3 : Dispositif expérimental d'irradiation et positionnement des marqueurs de la caméra thermique pour un suivi du front de polymérisation

Afin de connaître avec précision les températures minimales à atteindre pour décomposer les amorceurs thermiques et ainsi entretenir la polymérisation en profondeur, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), dont les thermogrammes sont présentés en Figure 3, a été employée. Cette technique de caractérisation a également permis de mettre en évidence les différences de conversions selon les composants de la résine (les données brutes extraites des thermogrammes sont données en Annexe IV – Tableaux S1 à S4).

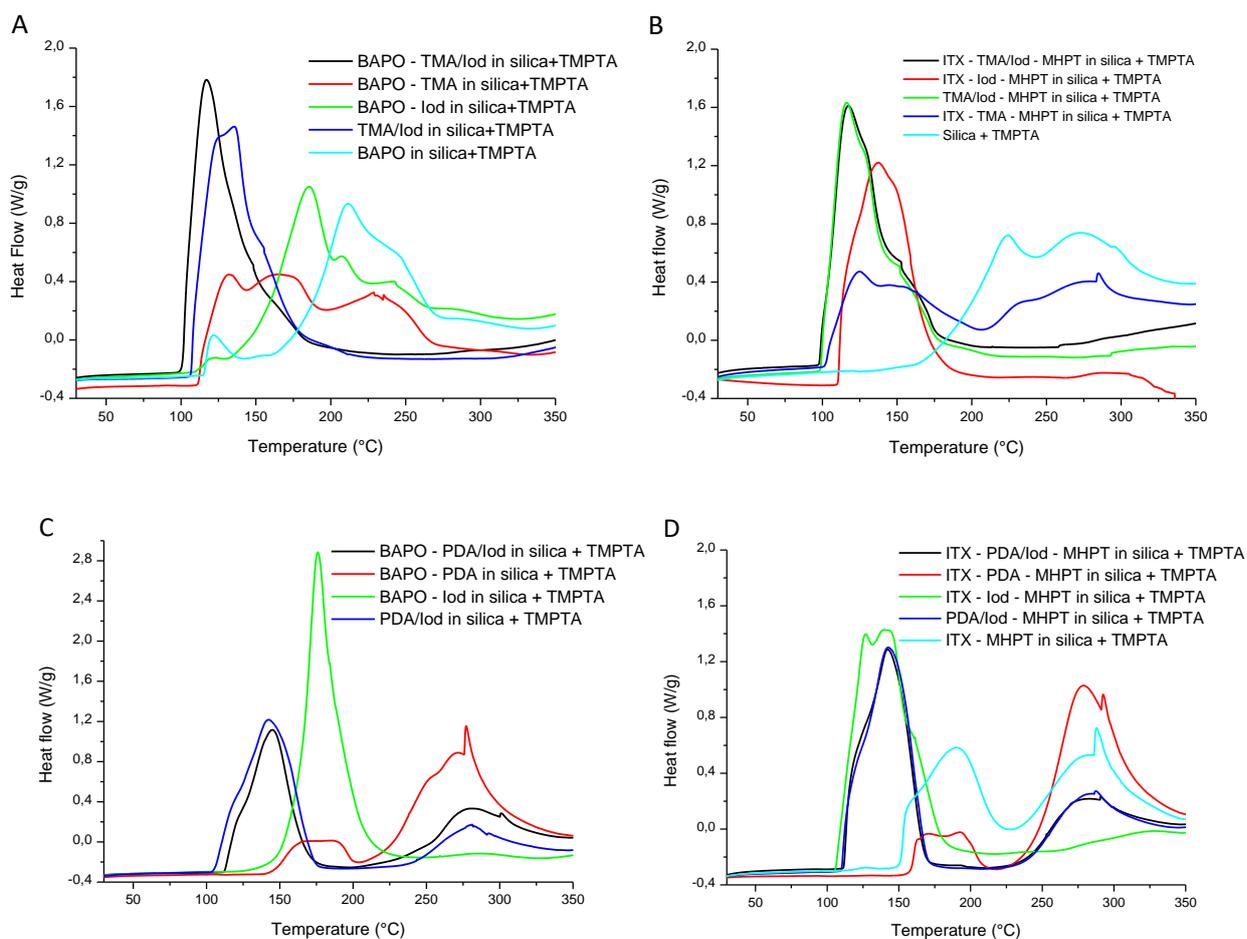


Figure 3: Flux thermique (W/g) en fonction de la température (°C) pour les systèmes à base de (A) BAPO, TMA, lod ; (B) ITX, TMA, lod, MHPT ; (C) BAPO, PDA, lod ; (D) ITX, PDA, lod, MHPT dans du TMPTA chargés avec des particules de silice

Le dispositif expérimental testé ainsi que l'utilisation des marqueurs ont permis de mettre en évidence plusieurs points concernant le front de polymérisation. Tout d'abord, le CTC avec la PDA comme donneur d'électrons, contrairement à la TMA, montre une efficacité

relativement faible (seule la zone irradiée est polymérisée). Ceci peut être expliqué, en plus d'une pénétration plus faible suite à la coloration noire du PDA lors de l'irradiation (Figure 4), par la plus faible exothermie de réaction (environ $440 J.g^{-1}$ pour TMA/Iod contre $350 J.g^{-1}$ pour PDA/Iod).

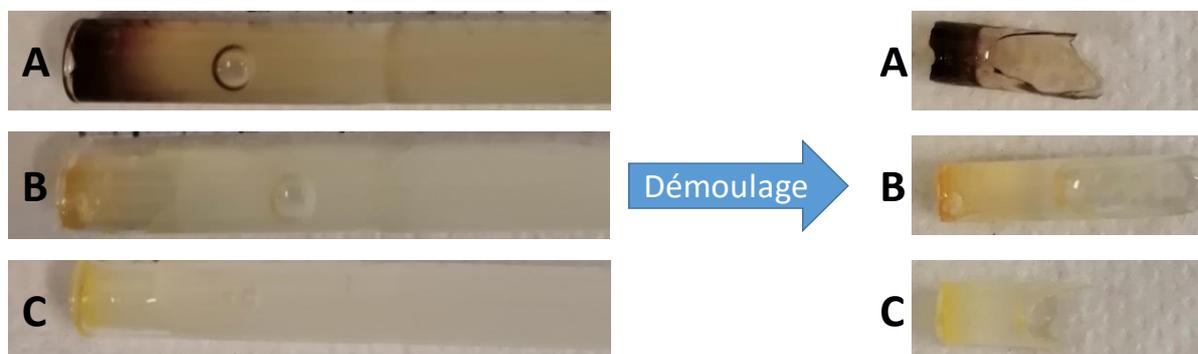


Figure 4 : Photos des échantillons après irradiation (30 s, 405 nm, 1, 2 A, RT, UA) et après démoulage pour les systèmes (A) ITX, PDA/Iod, MHPT, silice dans du TMPTA ; (B) ITX, Iod, MHPT, silice dans du TMPTA ; (C) ITX, MHPT, silice dans du TMPTA

Ensuite, le système à base de BAPO semble beaucoup trop réactif et ne permet pas de suivre aussi efficacement l'avancement de la réaction qu'avec l'ITX (plus stable) car la température augmente soudainement et de manière trop prononcée dans l'ensemble de l'échantillon (résultat qui est en corrélation avec la littérature¹⁰). Cet effet, moyennant les résultats des différentes expériences menées, est illustré par la Figure 5.A. qui montre l'évolution des températures aux trois marqueurs de la caméra thermique pour le système « complet » et par la Figure S1 (en Annexe IV) pour un système sans CTC. Dans les deux cas, de hautes températures sont atteintes et les trois « vagues » de température attendues se déroulent quasiment simultanément, preuve de la réactivité du BAPO comme PIS.

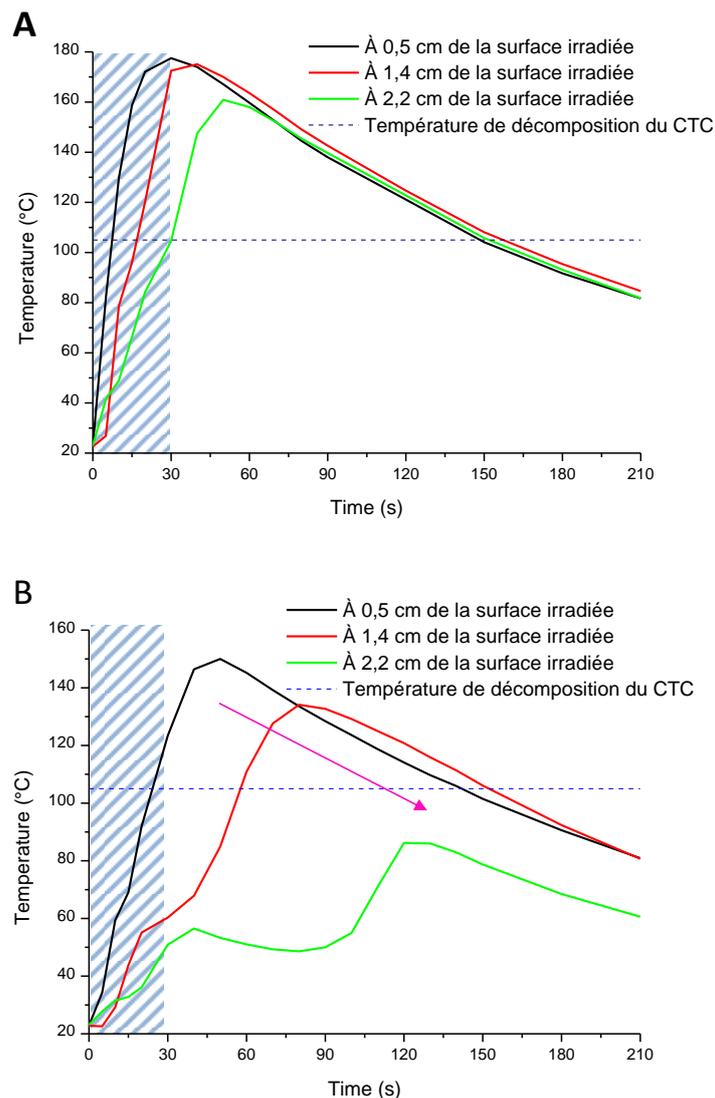


Figure 5: Températures relevées par caméra thermique en fonction du temps d'expérience pour les systèmes (A) BAPO avec TMA/Iod et (B) ITX, TMA/Iod avec MHPT dans le mélange silice/TMPTA. La zone hachurée en bleu correspond au temps d'irradiation à 405 nm, 1, 2 A, RT, UA et la flèche en rose au déplacement du front de polymérisation

Contrairement aux résultats des formulations basées sur le BAPO, ceux des résines à base d'ITX permettent de mettre en évidence le principe de PF. En effet, les profils de température, dont l'apparition progressive se déroule après arrêt de l'irradiation, peuvent être clairement identifiés lors du tracé des températures du système aux trois profondeurs choisies, comme montré en Figure 5.B. À partir de ces données, il a été possible de calculer le front de polymérisation qui est d'environ 1,5 cm/min. De plus, lorsque le sel d'iodonium est supprimé, l'augmentation de la température est très limitée en profondeur, comme mis en évidence par le

tracé des courbes de température (Annexe IV – Figure S2). Ces différentes constatations ont motivé la décision de continuer les expériences avec un seul système basé sur l'ITX comme PIS.

Afin d'optimiser ce système et les paramètres d'expériences, l'influence de la présence du MHPT et des concentrations en PIS et composants du complexe à transfert de charge a été étudiée au même titre que l'intensité et le temps d'irradiation.

Tout d'abord, la MHPT a été mis en premier lieu pour renforcer l'efficacité du système photoamorceur (*i.e.* en tant que co-amorceur). Pour vérifier son efficacité, chaque système (avec 0,5 %_{wt.} d'ITX, de TMA, d'Iod et 1 %_{wt.} de charge de silice par rapport au TMPA) a été testé, pour des mêmes concentrations et conditions d'expérience, avec et sans MHPT. Pour les systèmes comportant le PIS et le CTC, la présence de MHPT semble augmenter la température maximale puisque des températures aux environs de 110 °C sont atteintes lorsque la MHPT est présente, contre 90 °C sans cette dernière. Deux polymères d'épaisseur équivalente (~3 cm) ont cependant été obtenus à partir de ces deux formulations (Annexe – Figure S3). De plus, lors des tests sans TMA, il semblerait que la formation du CTC avec la MHPT comme donneur d'électron soit loin d'être aussi favorable qu'avec la TMA : même si une plus forte augmentation de la température est enregistrée pour le système sans TMA mais avec la MHPT (~42 °C sans MHPT contre ~120 °C avec), celle-ci reste en surface et aucune augmentation de la température n'est relevée en profondeur (donnant lieu à des polymères d'épaisseur équivalente, autour de 0,6 cm). Lorsque la partie accepteur d'électron du CTC (*i.e.* le sel d'iodonium) est cette fois supprimée, un effet inverse est observé : des températures plus élevées sont relevées pour le système sans MHPT.

Ensuite, l'impact des concentrations des différents composants de la résine a été étudié. La diminution par moitié de la concentration massique en amorceurs (ITX, TMA, Iod) avec la

MHPT à concentration constante, diminue légèrement les températures atteintes en surface de l'échantillon. La différence notable provient du profil de températures à des profondeurs plus importantes : les températures atteintes à 1,4 et 2,1 cm ne dépassent pas, respectivement, 80 et 55 °C pour les systèmes avec moitié moins d'amorceurs (contre ~147 et ~138 °C pour des concentrations plus élevées). De plus, un front de polymérisation, à 1,6 cm/min, peut être déterminé pour les concentrations plus basses, comme illustré en Figure 6.

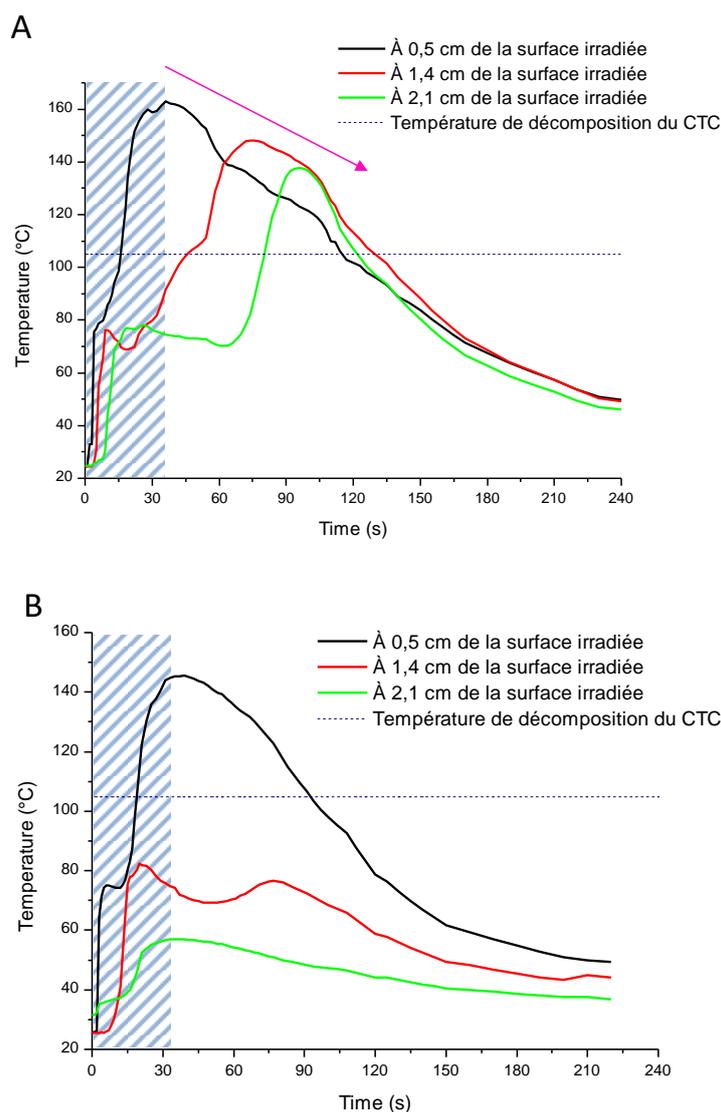


Figure 6 : Températures relevées par caméra thermique en fonction du temps d'expérience pour les systèmes (A) avec 0,26 %_{wt.} d'ITX, 0,49 %_{wt.} de TMA, 0,53 %_{wt.} d'Iod, 0,41 %_{wt.} de MHPT et 1 %_{wt.} de charge de silice et (B) 0,50 %_{wt.} d'ITX, 0,37 %_{wt.} de TMA, 0,25 %_{wt.} d'Iod, 0,44 %_{wt.} de MHPT et 1 %_{wt.} de charge de silice dans du TMPTA. La zone hachurée en bleu correspond au temps d'irradiation à 405 nm, 1,2 A, RT, UA et la flèche en rose au déplacement du front de polymérisation

Toutes ces comparaisons ont également été effectuées pour des systèmes avec et sans MHPT. Comme des comportements équivalents sont notés après arrêt de l'irradiation et des polymères d'épaisseurs équivalentes sont obtenus, la MHPT ne sera, par la suite, plus ajoutée au système ITX, TMA, Iod.

Après avoir modifié les concentrations en molécules actives, l'impact de la quantité de charge inerte (particules de silice) sur le système a été étudié. D'après les recherches bibliographiques effectuées et en toute logique, l'augmentation de la quantité de charge devrait mener à une diminution des températures atteintes en profondeur, donc à une réduction de l'épaisseur des polymères. De manière surprenante, quasiment aucun effet n'est remarqué lorsque le taux de charge passe de 1 à 5 %_{wt.} (Figures 7.A. et 7.B.), ce qui peut être expliqué par les températures atteintes au-delà de 0,5 cm de profondeur, insuffisantes pour décomposer le CTC et amorcer la thermopolymérisation. Contrairement à ces résultats, une augmentation des températures ($T > T_{décomposition\ du\ CTC}$) est observée en profondeur lorsque 10 %_{wt.} de charges inertes sont ajoutées au système, comme illustré en Figure 7.C. (pour une vitesse de front de polymérisation d'environ 0,9 cm/min). Des pourcentages de charge plus élevés n'ont pas pu être testés pour des raisons de viscosité et de solubilisation des composés dans le TMPTA chargé.

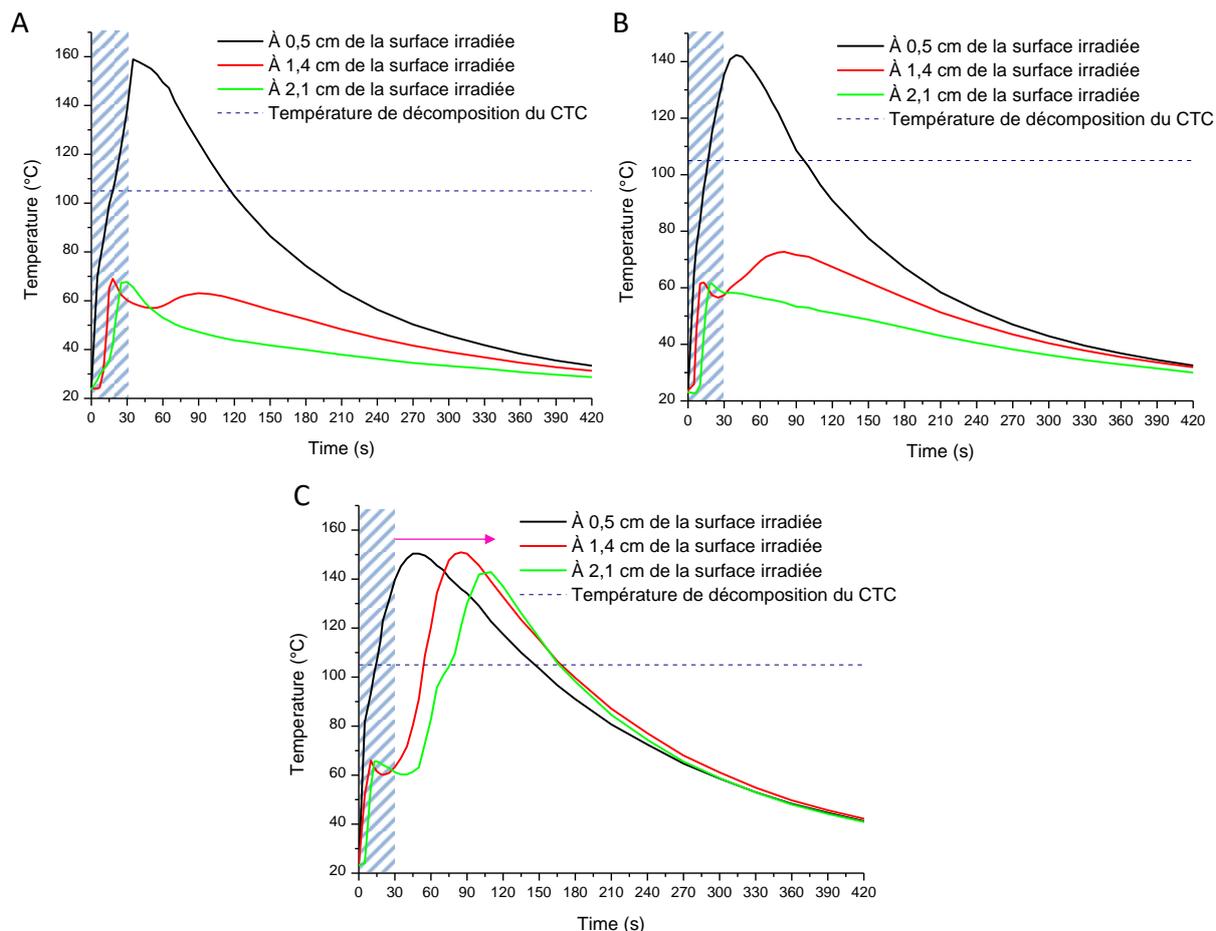


Figure 7 : Températures relevées par caméra thermique en fonction du temps d'expérience pour les systèmes avec 0,25 %_{wt.} d'ITX, 0,5 %_{wt.} de TMA, 0,5 %_{wt.} d'Iod et (A) 1 %_{wt.}, (B) 5 %_{wt.} et (C) 10 %_{wt.} de charge de silice dans du TMPTA. La zone hachurée en bleu correspond au temps d'irradiation à 405 nm, 1,2 A, RT, UA

Les deux derniers paramètres à avoir été testés sont la durée et la puissance d'irradiation. Dans un premier temps, les systèmes ont été irradiés pendant 15, 30 ou 45 s par une LED à 405 nm, 1,2 A, RT, UA tandis que, dans un deuxième temps, des puissances de 0,7, 1 et 1,2 A ont été testées. Pour l'ensemble des systèmes, il a été remarqué qu'une irradiation de 15 s semblait être insuffisante pour amorcer la photopolymérisation de telle manière que l'exothermie de cette dernière déclenche ensuite la polymérisation thermique de manière efficace. Les résultats obtenus pour 30 et 45 s d'irradiation montrent quant à eux une très légère augmentation des températures maximales des deux « vagues » thermiques à 1,4 et 2,1 cm.

Dans les deux expériences, des polymères d'environ 4 cm ont pu être obtenus (Annexe IV – Figure S4).

En ce qui concerne la puissance d'irradiation, de meilleurs résultats sont obtenus lorsque celle-ci est au plus bas *i.e.* 0,7 A. L'hypothèse retenue comme explication est que la vitesse de polymérisation étant plus faible, un taux de conversion du monomère plus important, et donc une exothermie plus élevée, peut être atteinte (les chaînes du polymère restent également mobiles plus longtemps). Ainsi, pour le système présenté en Figure 8, une diminution de 20 et 60 °C de la température maximale atteinte à 1,4 cm de la surface irradiée est enregistrée pour une irradiation à, respectivement, 1 et 1,2 A par rapport à 0,7 A.

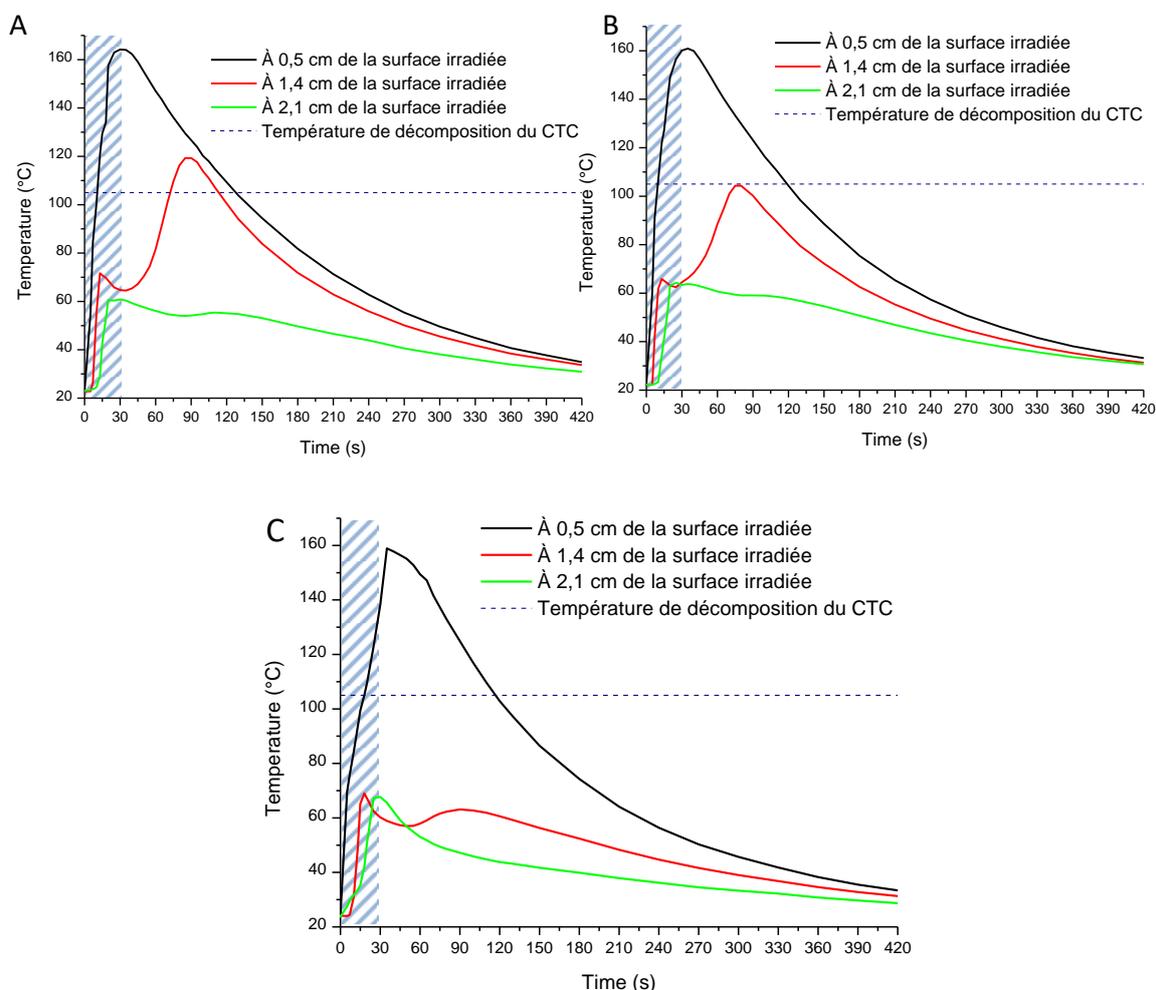


Figure 8 : Températures relevées par caméra thermique en fonction du temps d'expérience pour les systèmes avec 0,25 %_{wt.} d'ITX, 0,5 %_{wt.} de TMA, 0,5 %_{wt.} d'Iod et 1 %_{wt.} de silice dans du TMPTA. La zone hachurée en bleu correspond au temps d'irradiation à 405 nm, à (A) 0,7 A, (B) 1 A et (C) 1,2 A, RT, UA

4. Conclusion

Au cours de ces essais, la polymérisation frontale (PF) a été mise en évidence pour des systèmes à base d'ITX comme photoamorceur et de complexe à transfert de charge amine/sel d'iodonium comme amorceur thermique. Bien que ces derniers aient déjà été utilisés comme amorceurs thermiques et photochimiques au sein d'une même résine²⁸, il a été montré qu'avec les concentrations et conditions d'expériences appliquées ici, un photoamorceur d'une autre nature était nécessaire. Divers paramètres tels que la présence d'un co-amorceur (la MHPT), la concentration en amorceurs ou la durée de l'irradiation ont été étudiés pour optimiser le système. Ainsi, un polymère d'environ 4 cm a pu être obtenu. Pour augmenter cette profondeur, d'autres pistes seraient à explorer : l'augmentation du diamètre du réacteur, le remplacement des particules de silice par des charges actives.

Néanmoins, cette technologie pourrait être appliquée aux technologies d'impression 3D pour augmenter la profondeur de photopolymérisation, diminuer le temps d'irradiation ou encore augmenter l'adhésion des différentes couches (*e.g.* lors d'une impression 3D par DLP). Un autre avantage serait une réduction du temps de post-traitement, étape au cours de laquelle l'objet imprimé est irradié afin d'obtenir des propriétés finales physicochimiques, mécaniques et visuelles optimales.

Références

- (1) Li, F.; Song, Y.; Yao, M.; Nie, J.; He, Y. Design and Properties of Novel Photothermal Initiators for Photoinduced Thermal Frontal Polymerization. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (24), 3980–3986. <https://doi.org/10.1039/D0PY00305K>.
- (2) Ebner, C.; Mitterer, J.; Eigruber, P.; Stieger, S.; Riess, G.; Kern, W. Ultra-High Through-Cure of (Meth)Acrylate Copolymers via Photofrontal Polymerization. *Polymers* **2020**, *12* (6), 1291. <https://doi.org/10.3390/polym12061291>.
- (3) Li, Q.; Shen, H.-X.; Liu, C.; Wang, C.-F.; Zhu, L.; Chen, S. Advances in Frontal Polymerization Strategy: From Fundamentals to Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2022**, *127*, 101514. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101514>.
- (4) Chechilo, N. M.; Khvilivitskii, R. J.; Enikolopyan, N. S. On the Phenomenon of Polymerization Reaction Spreading. *Dokl Akad Nauk SSSR* **1972**, *204*.
- (5) Goli, E.; Parikh, N. A.; Yourdkhani, M.; Hibbard, N. G.; Moore, J. S.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H. Frontal Polymerization of Unidirectional Carbon-Fiber-Reinforced Composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2020**, *130*, 105689. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105689>.
- (6) Tran, A. D.; Koch, T.; Knaack, P.; Liska, R. Radical Induced Cationic Frontal Polymerization for Preparation of Epoxy Composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2020**, *132*, 105855. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105855>.
- (7) Chen, S.; Sui, J.; Chen, L.; Pojman, J. A. Polyurethane–Nanosilica Hybrid Nanocomposites Synthesized by Frontal Polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43* (8), 1670–1680. <https://doi.org/10.1002/pola.20628>.
- (8) Chekanov, Y. A.; Pojman, J. A. Preparation of Functionally Gradient Materials via Frontal Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78* (13), 2398–2404. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001220\)78:13<2398::AID-APP170>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001220)78:13<2398::AID-APP170>3.0.CO;2-K).
- (9) Liu, N.; Shao, H.; Wang, C.-F.; Chen, Q.-L.; Chen, S. High Performance of Interpenetrating Polymer Network Hydrogels Induced by Frontal Polymerization. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291* (8), 1871–1879. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-2924-y>.
- (10) Pojman, J. Frontal Polymerization. *Polym. Sci. Compr. Ref.* **2012**, *4*, 957–980. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00124-2>.
- (11) Malik, M. S.; Schlögl, S.; Wolfahrt, M.; Sangermano, M. Review on UV-Induced Cationic Frontal Polymerization of Epoxy Monomers. *Polymers* **2020**, *12* (9), 2146. <https://doi.org/10.3390/polym12092146>.

- (12) Nason, C.; Roper, T.; Hoyle, C.; Pojman, J. A. UV-Induced Frontal Polymerization of Multifunctional (Meth)Acrylates. *Macromolecules* **2005**, *38* (13), 5506–5512. <https://doi.org/10.1021/ma048569y>.
- (13) Davtyan, S. P.; Hambartsumyan, A. F.; Davtyan, D. S.; Tonoyan, A. O.; Hayrapetyan, S.; Bagyan, S. H.; Manukyan, L. S. The Structure, Rate and Stability of Autowaves during Polymerization of Co Metal-Complexes with Acryl Amide. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38* (12), 2423–2431. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00139-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00139-8).
- (14) Fang, Y.; Yu, H.; Chen, L.; Chen, S. Facile Glycerol-Assisted Synthesis of N-Vinyl Pyrrolidinone-Based Thermosensitive Hydrogels via Frontal Polymerization. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (19), 4711–4718. <https://doi.org/10.1021/cm9020063>.
- (15) Goldfeder, P. M.; Volpert, V. A.; Ilyashenko, V. M.; Khan, A. M.; Pojman, J. A.; Solovyov, S. E. Mathematical Modeling of Free-Radical Polymerization Fronts. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (18), 3474–3482. <https://doi.org/10.1021/jp962150v>.
- (16) Pojman, J. A.; Willis, J.; Fortenberry, D.; Ilyashenko, V.; Khan, A. M. Factors Affecting Propagating Fronts of Addition Polymerization: Velocity, Front Curvature, Temperature Profile, Conversion, and Molecular Weight Distribution. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1995**, *33* (4), 643–652. <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330406>.
- (17) Goli, E.; Robertson, I. D.; Agarwal, H.; Pruitt, E. L.; Grolman, J. M.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S. Frontal Polymerization Accelerated by Continuous Conductive Elements. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136* (17), 47418. <https://doi.org/10.1002/app.47418>.
- (18) Tonoyan, A. O.; Minasyan, A. H.; Varderesyan, A. Z.; Ketyan, A. G.; Davtyan, S. P. Influence of Shrinkage of Polymer on the Stationarity of Propagation of Frontal Polymerization Heat Waves. *J. Polym. Eng.* **2019**, *39* (8), 769–773. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0160>.
- (19) A. Pojman, J.; M. Ilyashenko, V.; M. Khan, A. Free-Radical Frontal Polymerization: Self-Propagating Thermal Reaction Waves. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92* (16), 2825–2837. <https://doi.org/10.1039/FT9969202825>.
- (20) Briskman, V. A. Gravitational Effects in Polymerization. *Adv. Space Res.* **1999**, *24* (10), 1199–1210. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(99\)00720-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(99)00720-6).
- (21) Texier-Picard, R.; Pojman, J. A.; Volpert, Vit. A. Effect of Interfacial Tension on Propagating Polymerization Fronts. *Chaos Interdiscip. J. Nonlinear Sci.* **2000**, *10* (1), 224–230. <https://doi.org/10.1063/1.166487>.

- (22) Goli, E.; Peterson, S. R.; Geubelle, P. H. Instabilities Driven by Frontal Polymerization in Thermosetting Polymers and Composites. *Compos. Part B Eng.* **2020**, *199*, 108306. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108306>.
- (23) Bidali, S.; Fiori, S.; Malucelli, G.; Mariani, A. Frontal Atom Transfer Radical Polymerization of Tri(Ethylene Glycol) Dimethacrylate. *E-Polym.* **2003**, *3* (1). <https://doi.org/10.1515/epoly.2003.3.1.773>.
- (24) Mariani, A.; Fiori, S.; Chekanov, Y.; Pojman, J. A. Frontal Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene. *Macromolecules* **2001**, *34* (19), 6539–6541. <https://doi.org/10.1021/ma0106999>.
- (25) Zhang, Z.; Gao, C.; Liu, R.; Li, W.; Qiu, J.; Wang, S. Catalyzed Frontal Polymerization-Aided 3D Printing of Epoxy Thermosets. *Addit. Manuf. Lett.* **2022**, *2*, 100030. <https://doi.org/10.1016/j.addlet.2022.100030>.
- (26) Zhang, Z.; Liu, R.; Li, W.; Liu, Y.; Pei, Z.; Qiu, J.; Wang, S. Frontal Polymerization-Assisted 3D Printing of Short Carbon Fibers/Dicyclopentadiene Composites. *J. Manuf. Process.* **2021**, *71*, 753–762. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.10.014>.
- (27) Ziaee, M.; Johnson, J. W.; Yourdkhani, M. 3D Printing of Short-Carbon-Fiber-Reinforced Thermoset Polymer Composites via Frontal Polymerization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (14), 16694–16702. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c02076>.
- (28) Gary, D. P.; Ngo, D.; Bui, A.; Pojman, J. A. Charge Transfer Complexes as Dual Thermal/Photo Initiators for Free-Radical Frontal Polymerization. *J. Polym. Sci.* **2022**, *60* (10), 1624–1630. <https://doi.org/10.1002/pol.20210913>.

Annexe IV

Tableau S1: Données brutes extraites de l'analyse des thermogrammes obtenus par DSC pour les systèmes à base de 0,5 %_{wt.} BAPO, TMA et/ou Iod dans du TMPTA chargé avec des particules de silice (1 %_{wt.})

<i>Systèmes</i>	<i>T_{début} (°C)</i>	<i>T_{max} (°C)</i>	<i>Conversion (%)</i>
BAPO + TMA/Iod	97,2	118,4	54,8
BAPO + TMA	108,2	131,2	23,8
BAPO + Iod	141,1	177,9	58,4
TMA/Iod	104,1	136,4	54,7
BAPO	114,6	121,7	2,4

Tableau S2 : Données brutes extraites de l'analyse des thermogrammes obtenus par DSC pour les systèmes à base de 0,5 %_{wt.} ITX, TMA, Iod et/ou de 0,25 %_{wt.} MHPT dans du TMPTA chargé avec des particules de silice (1 %_{wt.})

<i>Systèmes</i>	<i>T_{début} (°C)</i>	<i>T_{max} (°C)</i>	<i>Conversion (%)</i>
ITX + TMA/Iod + MHPT	95	118	53
ITX + Iod + MHPT	109	138	49,4
ITX + TMA + MHPT	101	125	25
TMA/Iod + MHPT	104	136	54,7

Tableau S3: Données brutes extraites de l'analyse des thermogrammes obtenus par DSC pour les systèmes à base de 0,5 %_{wt.} BAPO, PDA, Iod dans du TMPTA chargé avec des particules de silice (1 %_{wt.})

<i>Systèmes</i>	<i>T_{début} (°C)</i>	<i>T_{max} (°C)</i>	<i>Conversion (%)</i>
BAPO + PDA/Iod	109	145,7	34,4
BAPO + PDA	137,5	166,2	8,3
BAPO + Iod	141,1	177,9	58,4
PDA/Iod	102,4	143	45,3

Tableau S4 : Données brutes extraites de l'analyse des thermogrammes obtenus par DSC pour les systèmes à base de 0,5 %_{wt.} ITX, PDA, Iod et/ou de 0,25 %_{wt.} MHPT dans du TMPTA chargé avec des particules de silice (1 %_{wt.})

Systèmes	$T_{début}$ (°C)	T_{max} (°C)	Conversion (%)
ITX + PDA/Iod + MHPT	109,8	143,1	41,7
ITX + PDA + MHPT	156,1	192,5	8,5
	222,8	279,7	45,4
ITX + Iod + MHPT	102,3	140,4	59
PDA/Iod + MHPT	106,4	143,3	43,9
ITX + MHPT	147	189,4	25,5

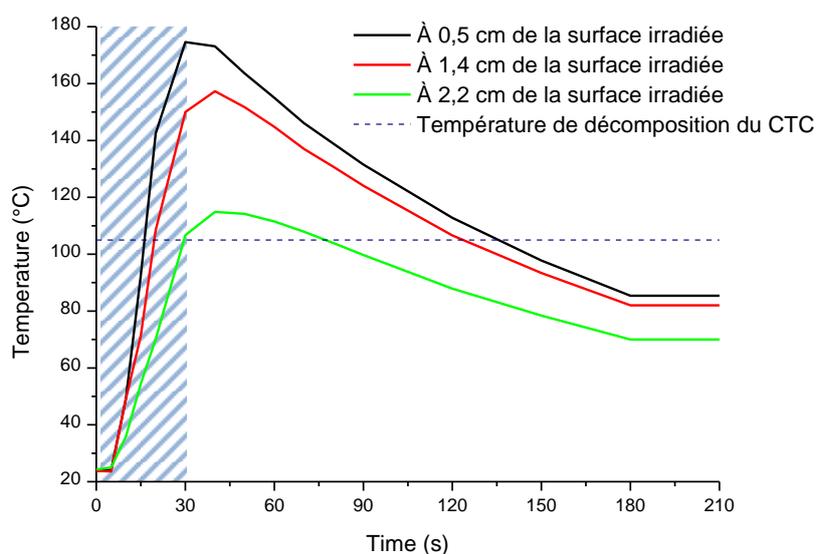


Figure S1 : Températures relevées par caméra thermique en fonction du temps d'expérience pour le BAPO seul dans le mélange silice/TMPTA. La zone hachurée en bleu correspond au temps d'irradiation à 405 nm, 1,2 A, RT, UA

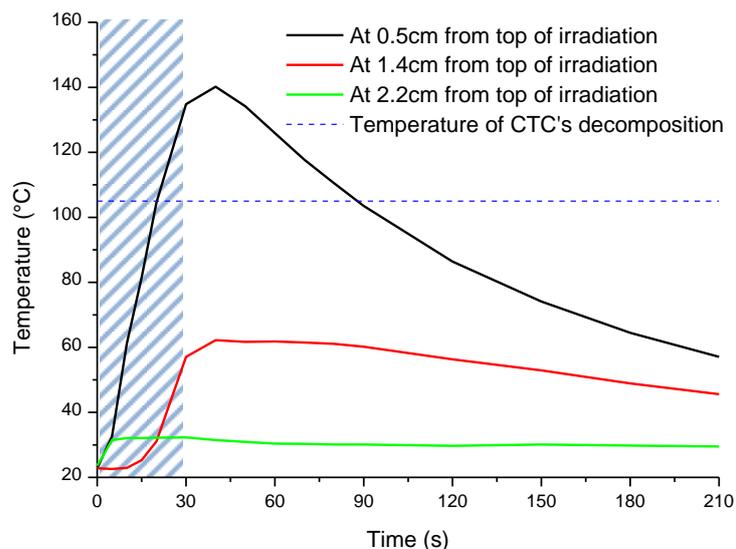


Figure S2 : Températures relevées par caméra thermique en fonction du temps d'expérience pour le système ITX, TMA, MHPT dans le mélange silice/TMPTA. La zone hachurée en bleu correspond au temps d'irradiation à 405 nm, 1, 2 A, RT, UA

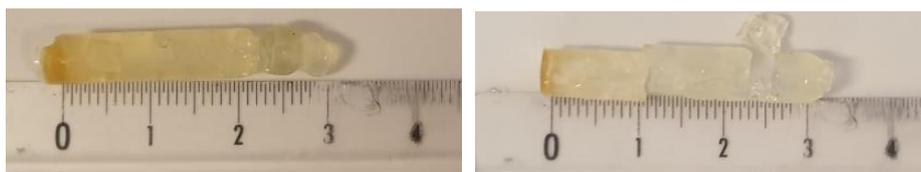


Figure S3 : Photos des polymères obtenus à partir de la formulation avec de l'ITX, de la TMA, de l'Iod, avec (à gauche) et sans (à droite) MHPT dans du TMPTA chargé avec des particules de silice (1 %_{wt.}) après 30 s d'irradiation avec une LED à 405 nm, 1, 2 A, RT, UA



Figure S4 : Photos des polymères à base de 0, 5 %_{wt.} d'ITX, de la TMA, de l'Iod dans du TMPTA chargé avec des particules de silice (1 %_{wt.}) et après 30 s (à gauche) et 45 s (à droite) d'irradiation avec une LED à 405 nm, 1, 2 A, RT, UA

Chapitre II : Utilisation du phénomène de chimiluminescence comme source d'irradiation interne pour la polymérisation d'échantillons opaques

Comme précisé précédemment, un des objectifs de cette thèse est d'obtenir, *via* l'utilisation de la lumière, des polymères épais. Pour cela, sur un principe similaire à l'Upconversion étudiée en Partie II – Chapitre 1, il a été recherché des systèmes pour lesquels le photoamorçage ne serait pas limité aux surfaces de l'échantillon mais serait également réalisé au cœur du milieu réactionnel. Deux phénomènes de génération photochimique de lumière au sein de ce dernier ont été reportés au cours des recherches bibliographiques : la chimiluminescence et l'émission induite par agrégation (AIE)¹⁻⁵. Ce deuxième phénomène étant déclenché lors de la réduction des mouvements intramoléculaires (par une forte diminution du taux des processus de désexcitation non radiatifs), il ne peut donc pas être utilisé pour amorcer la réaction de polymérisation. En revanche, la chimiluminescence (CL), définie comme la luminescence produite au sein d'un environnement chimique ou biologique par une réaction chimique au cours de laquelle un électron excité retourne à son état fondamental *via* un processus radiatif, peut être utilisée comme source d'irradiation interne (émettant des longueurs d'ondes ultraviolettes, visibles ou proche infrarouge) pour déclencher une photopolymérisation⁶.

1. Généralités

La chimiluminescence est un procédé utilisé dans de nombreuses méthodes d'analyses (*e.g.* comme outil de détection et de diagnostic) et dans l'élaboration de biomatériaux grâce à sa compatibilité avec des environnements très variés⁷⁻¹⁰. Ce n'est que très récemment que son

utilisation dans les processus de photopolymérisation a été étudiée². Il a alors été mis en évidence l'utilité que pourrait avoir ce type de réaction pour remplacer les sources lumineuses utilisées jusque-là (*i.e.* lasers et LEDs), énergivores et nécessitant parfois un matériel sophistiqué^{2,6,11}. Plusieurs autres avantages ont été mis en avant, comme la possibilité d'amener la lumière directement au site réactionnel (grâce à l'état liquide du système chimiluminescent) ou l'uniformité de l'irradiation dans l'ensemble de la résine photosensible. Cependant, une faible intensité lumineuse émise ainsi que la nécessité de séparer physiquement les deux milieux réactionnels (*i.e.* réaction de chimiluminescence et de photopolymérisation) constituent une forte limitation à l'industrialisation de cette technologie.

2. Étude réalisée

Le but des recherches menées a donc été de déterminer si la réaction de chimiluminescence et la photopolymérisation déclenchée par cette dernière pouvaient être réalisées dans un milieu réactionnel unique, comme montré en Schéma 1 (droite). Plusieurs articles scientifiques traitant de la polymérisation induite par chimiluminescence dans deux milieux distincts (Schéma 1 – gauche), en particulier deux articles de Y. Yagci et al.^{1,11}, ont été à la base de ces recherches.

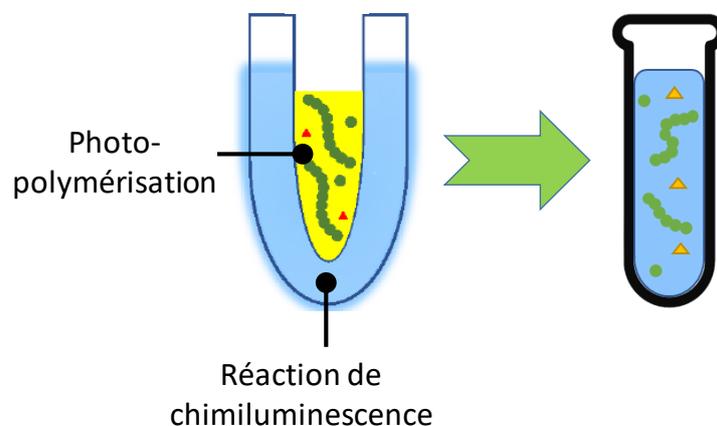


Schéma 1: Objectif de cette étude pour une photopolymérisation déclenchée par chimiluminescence

Les systèmes étudiés ont été intégrés dans un dispositif bi-composants (*i.e.* cartouches A et B) pour que la réaction de chimiluminescence ne soit déclenchée qu'au mélange de ces derniers. Cette irradiation au cœur du milieu réactionnel permettrait alors l'irradiation homogène du système photosensible, comme illustré en Schéma 2.

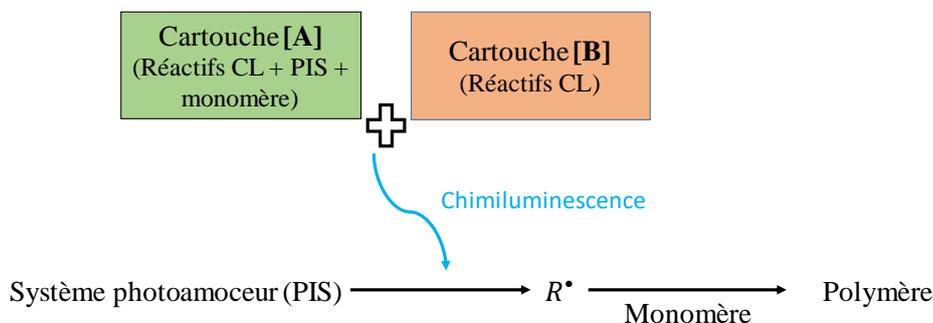


Schéma 2: Principe des réactions de chimiluminescence et de photopolymérisation subséquente recherchées

Différents tests, décrits plus précisément par la suite, ont été réalisés afin de déterminer l'impact de l'intégration des réactifs de la photopolymérisation dans l'une ou l'autre cartouche. Plusieurs paramètres ont été pris en compte lors du choix des réactifs notamment la faible intensité lumineuse émise par CL et par conséquent la nécessité d'avoir un photoamorceur (PI) dont le spectre d'absorption correspond le plus au spectre d'émission en CL. De plus, le PI doit être très réactif ou en concentration élevée pour amorcer de manière efficace la polymérisation. Cependant, une trop forte concentration en PI, composé généralement coloré, accroît le risque de filtre interne, phénomène à prendre en compte malgré une irradiation « interne ».

Finalement, le même système CL que celui utilisé dans les articles a été choisi et était composé de bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate (TCPO) comme précurseur, du peroxyde d'hydrogène (HP), de l'acétate de sodium (AcNa) dans du phtalate de diéthyle (DEP) comme solvant et fixateur de pH et du 9,10-diphenylanthracène (DPA) comme fluorophore. La réaction chimique impliquée est détaillée en Schéma 3. La spectrofluorométrie a été employée comme technique principale d'analyse pour mesurer l'émission de lumière bleue.

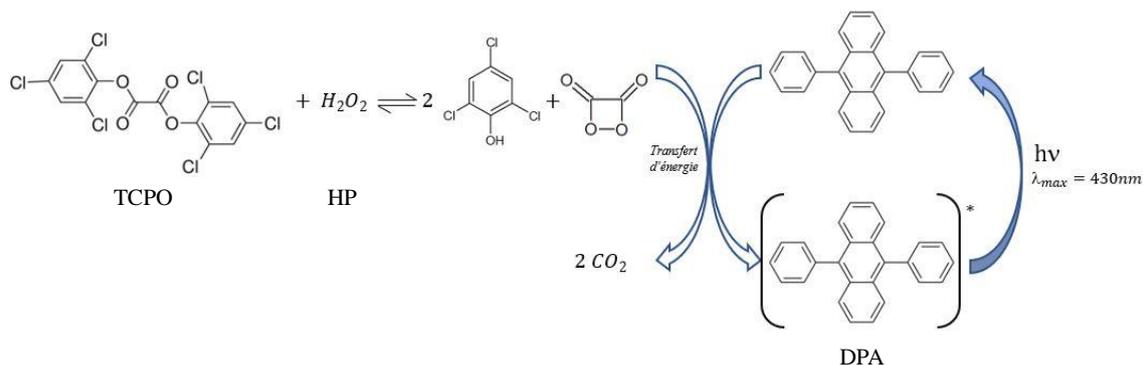


Schéma 3: Principe de la réaction de chimiluminescence impliquée

Concernant la réaction de photopolymérisation, trois systèmes photoamorceurs (PIS), absorbant dans les longueurs d'onde émises par le DPA (*i.e.* 430 nm), ont été testés : deux photoamorceurs de type I, l'Irgacure 784 (I784) et l'oxyde de phenylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine (BAPO), ainsi que le système photoamorceur de type II combinant la camphorquinone (CQ) et le 4-diméthylaminobenzoate d'éthyle (EDB) (en ratio 1 :1). Deux résines ont été utilisées : un monomère seul, le tétraacrylate de di(triméthylolpropane) (TA), et la Mix1, un mélange de 2-hydroxypropyle de méthacrylate (HPMA), de 1,4-butanediol diméthacrylate (BDDMA) et d'uréthanediméthacrylate (UDMA). Les structures de ces composés sont présentées en Figure 1.

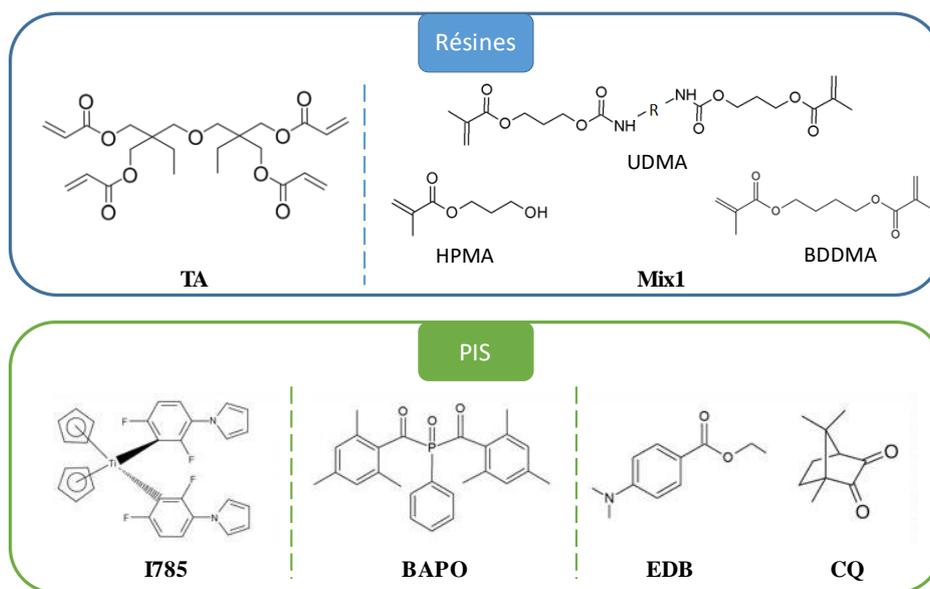


Figure 1: Structures chimiques des composés utilisés

Comme précisé précédemment, chaque système est composé de deux cartouches notées [A] et [B] : l'une contenant le TCPO, le DPA (en [A]) et l'autre contenant l'AcNa, le DEP, l'HP (la [B]). La résine a été introduite dans la cartouche [A] puis [B] puis dans les deux cartouches (en quantités égales) sans différence notable donc, pour des raisons expérimentales (solubilisation des composés), elle a été placée dans la cartouche [A]. Ainsi, et comme montré en Schéma 2, l'intégralité des composés nécessaires aux réactions de chimiluminescence et de photopolymérisation a été intégrée dans un système bi-composants pour une utilisation de la lumière produite *in situ* comme source d'irradiation. Un système ne contenant que les réactifs de chimiluminescence a été formulé comme référence. Ce dernier a également été utilisé pour réaliser l'expérience dans les mêmes conditions que dans l'article de Yagci et al., *i.e.* avec le système photosensible entouré du système chimiluminescent¹¹. Des photos de ces trois systèmes, la référence (système de CL seul), le dispositif expérimental de l'article (systèmes CL et de photopolymérisation séparés) et le dispositif visé (systèmes CL et de photopolymérisation dans un seul milieu réactionnel), sont présentées en Figure 2.

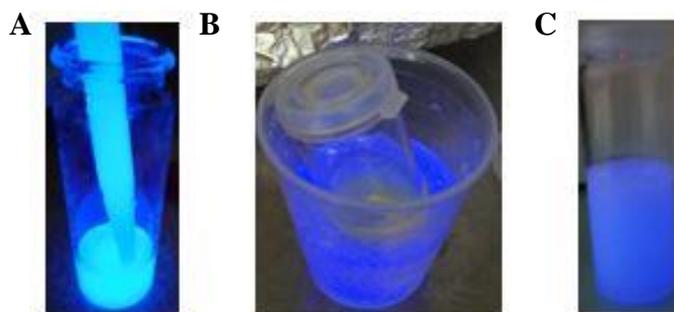


Figure 2: Photos des systèmes prises après le mélange des réactifs. (A). Référence : TCPO (0,14 mmol), DPA (0,09 mmol), AcNa (2,44 mmol), DEP (43,3 mmol), HP (64,7 mmol). (B). [CL] TCPO (0,14 mmol), DPA (0,09 mmol), AcNa (1,22 mmol), DEP (28,8 mmol), HP (94,8 mmol) et [Photopolymérisation] CQ (0,1 g), EDB (0,1 g) dans TA (3 g). (C) TCPO (0,14 mmol), DPA (0,09 mmol), CQ (0,01 g), EDB (0,01 g), Mix1 (2 g), AcNa (1,22 mmol) + DEP (0,038 mol), HP (0,071 mol)

Des expériences avec différentes concentrations en PIS, en réactifs de CL et en monomère ont été menées. Des spectres d'émission sont donnés en Figure 3 pour une comparaison des intensités lumineuses obtenues avec plusieurs de ces formulations. Par soucis

de clarté, les quantités de matière pour les systèmes de chimiluminescence des courbes 2 à 6 ne sont données que lorsqu'elles diffèrent de celles de la référence (courbe 1).

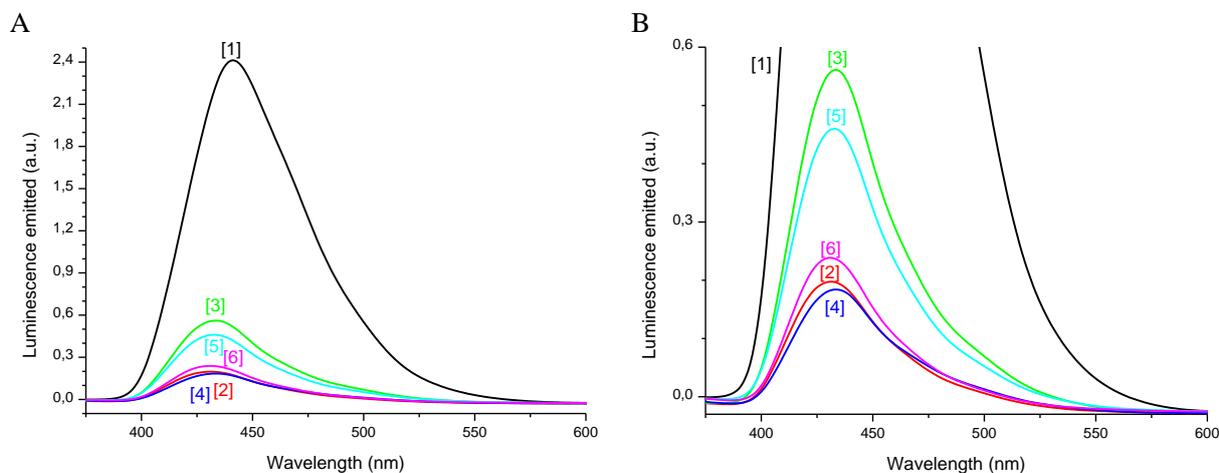


Figure 3: Spectres d'émission (A). entier et (B). zoomé mesurés 10 secondes après le mélange des réactifs pour [1] Référence – TCPO (0,14 mmol), DPA (0,09 mmol), AcNa (2,44 mmol), DEP (43,3 mmol), HP (64,7 mmol) ; [2] TCPO (0,11 mmol), DPA (0,09 mmol), AcNa, DEP (57,7 mmol), HP, I784 (0,25 %_{wt.}) dans Mix1 ; [3] TCPO (0,11 mmol), DPA (0,09 mmol), AcNa, DEP, HP (48,5 mmol), I784 (0,25 %_{wt.}) dans Mix1 ; [4] TCPO, DPA, AcNa, DEP, HP, I784 (0,25 %_{wt.}) dans Mix1 ; [5] TCPO, DPA, AcNa, DEP, HP, I784 (0,17 %_{wt.}) dans Mix1 ; [6] TCPO, DPA, AcNa (1,22 mmol), DEP, HP, I784 (0,17 %_{wt.}) dans Mix1

Comme aucun début de polymérisation n'était observé, un dégazage à l'azote a été réalisé avant (jusqu'à 30 min avant) et après mélange pour minimiser l'inhibition par l'oxygène pour les prochaines formulations. Malgré cela, et même si une luminescence est parfois observable à l'œil nu pendant une dizaine de minutes, aucune polymérisation n'a été détectée (un faible début de gélification est observé sur les parois des piluliers pour certaines formulations plusieurs heures après le mélange des cartouches).

Plusieurs pistes ont été évoquées afin d'expliquer ces résultats : une trop faible intensité lumineuse émise par la réaction de chimiluminescence, une dilution trop importante du système photoréactif (PIS et résine).

3. Conclusion

Pour conclure, des réactions de chimiluminescence ont été mises en évidence puisqu'une lumière bleue est émise par les systèmes testés. Cependant, dès le mélange des réactifs impliqués avec les composants de la photopolymérisation (*i.e.* PIS et résine), cette intensité diminue énormément, probablement à cause d'une trop forte instabilité des réactifs de CL en monomère, rendant encore plus compliqué le photoamorçage souhaité. Afin de déterminer si la photopolymérisation peut être menée dans cet environnement, de nombreux paramètres ont été étudiés (nature du PIS et de la résine, concentrations en réactif, atmosphère inerte, composition des cartouches [A] et [B]) mais aucune polymérisation significative n'a été observée, ce qui peut provenir d'une trop grande dilution du PIS.

Références

- (1) Wang, C.; Meng, X.; Li, Z.; Li, M.; Jin, M.; Liu, R.; Yagci, Y. Chemiluminescence Induced Cationic Photopolymerization Using Sulfonium Salt. 6.
- (2) Kockler, K. B.; Frisch, H.; Barner-Kowollik, C. Making and Breaking Chemical Bonds by Chemiluminescence. *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, 39 (21), 1800516. <https://doi.org/10.1002/marc.201800516>.
- (3) De Alwis Watuthanthrige, N.; Allegranza, M. L.; Dolan, M. T.; Kloster, A. J.; Kovaliov, M.; Averick, S.; Konkolewicz, D. In-Situ Chemiluminescence-Driven Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer Photopolymerization. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58 (34), 11826–11829. <https://doi.org/10.1002/anie.201905317>.
- (4) Chen, Y.; Lam, J. W. Y.; Kwok, R. T. K.; Liu, B.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission: Fundamental Understanding and Future Developments. *Mater. Horiz.* **2019**, 6 (3), 428–433. <https://doi.org/10.1039/C8MH01331D>.
- (5) Hu, R.; Lager, E.; Aguilar-Aguilar, A.; Liu, J.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Zhong, Y.; Wong, K. S.; Peña-Cabrera, E.; Tang, B. Z. Twisted Intramolecular Charge Transfer and Aggregation-Induced Emission of BODIPY Derivatives. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (36), 15845–15853. <https://doi.org/10.1021/jp902962h>.
- (6) Zhu, X.; Gao, T. Chapter 10 - Spectrometry. In *Nano-Inspired Biosensors for Protein Assay with Clinical Applications*; Li, G., Ed.; Elsevier, 2019; pp 237–264. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815053-5.00010-6>.
- (7) Yu, W.; Zhao, L. Chemiluminescence Detection of Reactive Oxygen Species Generation and Potential Environmental Applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2021**, 136, 116197. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116197>.
- (8) De Alwis Watuthanthrige, N.; Allegranza, M. L.; Dolan, M. T.; Kloster, A. J.; Kovaliov, M.; Averick, S.; Konkolewicz, D. In-Situ Chemiluminescence-Driven Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer Photopolymerization. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58 (34), 11826–11829. <https://doi.org/10.1002/anie.201905317>.
- (9) Yang, J.; Gong, Y.; Wei, J.; Guo, Q.; Wang, F.; Yu, G. Chemiluminescence Diagnosis of Oxygen/Fuel Ratio in Fuel-Rich Jet Diffusion Flames. *Fuel Processing Technology* **2022**, 232, 107284. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107284>.

- (10) Shen, W.; Xing, C.; Liu, L.; Hu, Q.; Wu, G.; Yang, Y.; Wu, S.; Qiu, P.; Wu, J. Chemiluminescence-Based Characterization of Heat Release Rate Dynamic in a Micro Gas Turbine Combustion Chamber. *Journal of the Energy Institute* **2022**, *102*, 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.01.006>.
- (11) Zhu, J.; Zhu, Y.; Li, Z.; Yu, Z.; Guan, X.; Liu, R.; Yagci, Y. Chemiluminescence-Induced Free Radical–Promoted Cationic Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* n/a (n/a), 2000004. <https://doi.org/10.1002/marc.202000004>.

Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, deux techniques de polymérisation ont été étudiées dans le but d'obtenir des polymères épais (supérieur à quelques millimètres), chargés ou dans des zones d'ombre.

Dans un premier temps, la polymérisation frontale (PF) a été mise en évidence pour des systèmes à base d'ITX comme photoamorceur et de complexe à transfert de charge amine/sel d'iodonium comme amorceur thermique. Grâce à l'optimisation de quelques paramètres, un polymère d'environ 4 cm a pu être obtenu. Pour augmenter cette profondeur, d'autres pistes seraient à explorer : l'augmentation du diamètre du réacteur, le remplacement des particules de silice par des charges actives. Dans le futur, cette technologie pourrait être mise en application pour des impressions 3D et son impact sur la profondeur de photopolymérisation, les temps d'impressions ou le post-traitement évalué.

Dans un second temps, des réactions de chimiluminescence (CL) ont été mises en évidence puisqu'une lumière bleue est émise par les systèmes testés. Cependant, dès le mélange des réactifs impliqués avec les composants de la photopolymérisation (*i.e.* PIS et résine), cette intensité diminue énormément, probablement à cause d'une trop forte instabilité des réactifs de CL en milieu monomère, rendant le photoamorçage souhaité encore plus compliqué. Afin de déterminer si la photopolymérisation peut être menée dans cet environnement, divers paramètres ont été étudiés mais aucune polymérisation significative n'a été observée, mettant en évidence le besoin de séparer les milieux réactifs de chimiluminescence et de polymérisation.

PARTIE IV :

*Élaboration de réseaux
polymères dynamiques à
partir de monomère réactif
en vue d'une application en
impression 4D*

INTRODUCTION	279
CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART – RESEAUX POLYMERES DYNAMIQUES	281
1. RESEAUX DYNAMIQUES BASES SUR LES LIAISONS IMINE ET HYDROGENE	287
2. RESEAUX DYNAMIQUES COMMUTABLES PAR LA LUMIERE	290
3. CONCLUSION	292
<i>Références</i>	294
CHAPITRE II : ÉLABORATION D'UN RESEAU POLYMERE ADAPTABLE A DOUBLE DYNAMIQUE	299
1. GENERALITES ET OBJECTIFS	299
2. PHOTOPOLYMERISATION ET CARACTERISATIONS PHYSIQUES.....	301
3. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMOMECANIQUES	309
4. APPLICATIONS ENVISAGEES	315
5. CONCLUSION	322
<i>Références</i>	324
<i>Annexe V</i>	325
CHAPITRE III : PERSPECTIVE – RESEAUX POLYMERES DYNAMIQUES BASES SUR LA PHOTOISOMERISATION DE MOLECULES AZOÏQUES	327
1. GENERALITES ET OBJECTIFS	327
2. ÉTUDE REALISEE.....	332
3. CONCLUSION	338
<i>Références</i>	339
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	343

Introduction

Au cours des différentes études présentées auparavant dans ce manuscrit, une attention particulière était portée aux systèmes (photo)amorceurs et aux mécanismes de polymérisation qui permettraient de répondre aux deux limitations majeures de l'impression 3D/4D, à savoir les temps d'impressions (incluant les post-traitements) et la taille des objets imprimés.

Afin d'étendre les sujets d'études à une impression dite 4D (*i.e.* obtention d'un objet modifiable de manière contrôlée au cours du temps), cette dernière partie sera consacrée à l'intégration de monomères synthétiques présentant des propriétés modifiables sous stimulus (*e.g.* température, irradiation) dans le réseau polymère. Après un rapide état de l'art sur les réseaux polymères dynamiques d'intérêt en Chapitre I, la principale étude, qui se base sur un monomère synthétisé par une équipe de l'Institut Charles Sadron (ISC) de Strasbourg, sera présentée en Chapitre II. Le dernier chapitre (Chapitre III), présenté comme une perspective, sera orienté sur la modification du réseau *via* l'utilisation d'un monomère photoisomérisable synthétisé par une équipe de l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS) de l'université de Strasbourg.

Chapitre I : État de l'art – Réseaux polymères dynamiques

Les polymères ont radicalement changé la vie quotidienne de la population mondiale grâce à leurs propriétés remarquables et adaptables à une vaste gamme d'applications. Ils peuvent être différenciés selon leurs structures macromoléculaires et leurs comportements en thermodurcissables ou thermoplastiques. Les thermodurcissables présentent un réseau polymère irréversible, leur conférant par ailleurs une grande stabilité et des propriétés thermomécaniques importantes. Cependant, ces caractéristiques rendent leur remodelage ou leur recyclage impossible, contrairement aux thermoplastiques qui peuvent être reconditionnés plusieurs fois grâce à leur assouplissement ou leur fonte sous augmentation de la température. Ainsi, en fin de vie et malgré une perte de valeur, ils seront plus fréquemment broyés pour être employés comme charge ou additif ou brûlés pour une valorisation énergétique¹. Afin de prolonger le cycle de vie et de diminuer l'impact écologique des polymères (l'ensemble pouvant être évalué par l'analyse du cycle de vie (LCA) dont les critères sont présentés en Figure 1), de nouvelles propriétés, dont notamment l'autoréparation et l'auto-cicatrisation, ont été recherchées. Si différentes voies ont été développées, comme l'incorporation dans le réseau de microcapsules contenant un monomère ou un amorceur^{2,3}, seule la modification du réseau sera abordée au cours de ce chapitre par soucis de clarté.

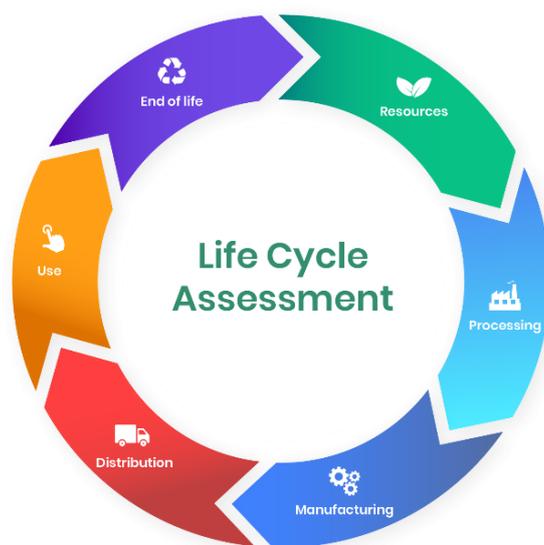
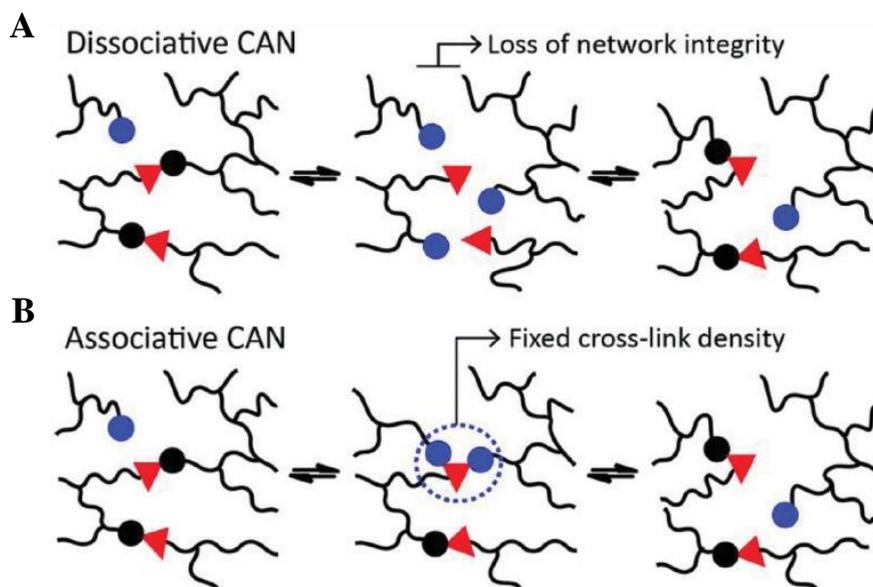


Figure 1: Critères à prendre en compte pour l'analyse du cycle de vie (LCA) d'un objet⁴

Comme alternative au recyclage ou à la revalorisation énergétique des polymères, une nouvelle classe de matériaux appelés dynamères (terme introduit au début des années 2000) ou plus fréquemment réseaux covalents adaptables (CANs) sous stimuli a émergé depuis quelques années^{1,5,6}. Ces matériaux innovants ont pour but de faire le lien entre les thermoplastiques et les thermodurcissables en alliant les propriétés de remise en forme et de reconditionnement des premiers et les propriétés mécaniques des deuxièmes. Pour cela, les liaisons covalentes constituant le réseau polymère dit dynamique des CANs reposent sur des réactions de chimie en équilibre (*e.g.* réaction de transestérification) et peuvent être remaniées au sein du réseau lorsque ce dernier est exposé à un stimulus comme la chaleur ou la lumière.

Les CANs peuvent être divisés en deux principales catégories selon les mécanismes d'échange, présentés en Figure 2 : les réseaux covalents adaptables dissociatifs et les réseaux covalents adaptables associatifs (aussi appelés échangeables)^{1,7,8}. Lors du mécanisme dissociatif, les liaisons covalentes formant la réticulation sont d'abord cassées, ce qui entraîne une perte de connexion entre les chaînes polymères voire une dépolymérisation complète, puis reformées à un autre endroit du réseau. La densité de réticulation va donc varier au cours du

processus et selon la structure du CAN, la rupture des ponts de réticulation peut mener à la régénération du monomère. Les mécanismes les plus fréquents pour les CANs dissociatifs se basent sur la réaction de (rétro-) Diels-Alder (présentant une réversibilité thermique) ou sur des mécanismes déclenchés par la lumière¹. En ce qui concerne les CANs associatifs, les mécanismes de rupture et de formation des liaisons se déroulent simultanément, de telle sorte que la réorganisation du réseau polymère se déroule sans changement de densité de réticulation (aucune dépolymérisation possible). Le premier exemple de CAN associatif a été présenté en 2004 par Scott et *al.* et était basé sur des groupements sulfure allyle⁹. Par la suite, d'autres réactions ont été étudiées, comme celle basée sur les trithiocarbonates, mais toutes présentent une réversibilité limitée par des réactions de terminaisons inévitables. En 2011, la réaction de transestérification vient enrichir le catalogue de réactions réalisables¹⁰ et cette même année, le terme « vitrimère », choisi par analogie avec les réseaux organiques à base de silice vitreuse, est utilisé pour la première fois pour décrire les polymères obtenus par mécanisme associatif. Les vitrimères, insolubles dans des solvants non réactifs et présentant des bonnes propriétés mécaniques, sont également caractérisés par une possible modification de leur structure par réactions d'échange *via* leur fluidisation d'un état solide (visco)élastique à un état liquide viscoélastique (variation graduelle de leur viscosité) sous effet de l'augmentation de la température. Pour certains systèmes, il est difficile de différencier s'il s'agit d'un mécanisme associatif ou dissociatif, ou les deux mécanismes peuvent être présents selon les conditions environnementales^{11,12}.



Pour réaliser des CANs, il est donc nécessaire d'implémenter dans le réseau polymère des liaisons covalentes réversibles basées sur différents types de réaction comme les réactions de cyclo-addition et de Diels-Alder (DA) ou l'intégration de doubles liaisons de type imine pour des échanges amine/imine ou des métathèses⁵. Un autre système de catégorisation des CANs peut également être adopté selon la nature des processus chimiques impliqués : on distingue alors les réactions de condensation, d'addition et d'échange. Les deux premières sont très similaires et se différencient par la création ou non d'une petite molécule, généralement de l'eau, lors de la réaction de deux molécules ou groupements fonctionnel(le)s. La réaction d'échange quant à elle, comparable avec une réaction de métathèse, se produit par l'échange de groupes fonctionnels aux nœuds de réticulation à des vitesses déterminées par les conditions expérimentales. Si l'équilibre de la réaction est rapide, la réaction est habituellement considérée comme une réaction d'échange tandis que des réactions plus lentes seront considérées comme les étapes de réactions d'addition ou de condensation⁶. La Figure 3 présente quelques exemples de réactions et leur catégorisation. De plus, ces réactions peuvent être combinées au sein des polymères avec la chimie supramoléculaire (liaisons hydrogène en particulier) pour augmenter

l'efficacité des propriétés d'auto-cicatrisation¹⁴. Cette chimie, non covalente, était par ailleurs initialement utilisée seule pour apporter les propriétés d'autoréparation au polymère^{15,16} mais est très vulnérable à la chaleur, à l'eau ou autre solvant polaire.

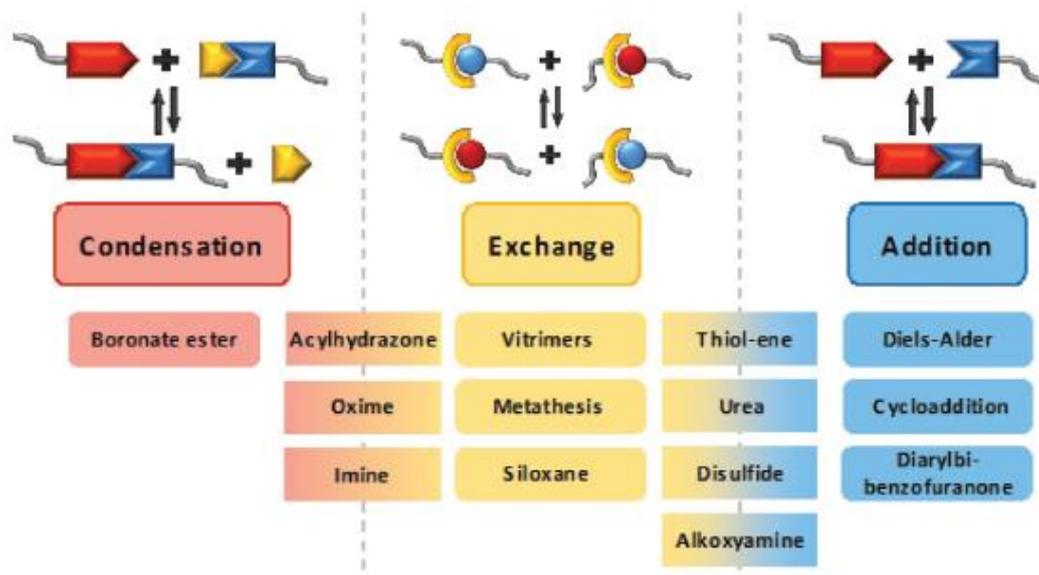


Figure 3: Exemples de liaisons réversibles selon le type de mécanisme impliqué pour des réseaux dynamiques

Dans de nombreux cas, le processus de remise en forme du réseau polymère, visant donc à combiner les dimensions économique, environnementale, sociétale et sanitaire, est intensivement lié à la recherche des propriétés d'autoréparation/ d'auto-cicatrisation, initialement inspirées du monde du vivant (*i.e.* biomimétisme)¹⁷. Les dommages mécaniques engendrés par des rayures, des fissures, des perforations et autres sont les plus communément étudiés pour les polymères¹⁸. Les mécanismes d'autoréparation reposent principalement sur deux effets qui interagissent : (i) un écoulement physique possible grâce à la mobilité des chaînes (et donc dépendant des propriétés des matériaux) dans le but de remplir la cavité ou la zone endommagée et (ii) la reconnexion et la reconstruction chimique du réseau polymère pour restaurer l'intégrité fonctionnelle et mécanique de l'objet. Selon le type de liaison(s) impliquée(s), différents paramètres peuvent être utilisés pour contrôler ou influencer l'équilibre des CANs dynamiques comme l'apport d'énergie, que ce soit par chauffage (le plus employé

grâce à sa maniabilité) ou irradiation, par la modification du ratio de réactifs (*e.g.* la quantité d'eau pour les réactions de condensation), le pH, l'humidité ou, plus rarement, par une activation mécano-chimique¹⁹⁻²¹. Un paramètre extrêmement important à prendre en compte est la force de la liaison, qui définira à la fois la stabilité du matériau mais également la quantité d'énergie à apporter au système pour rompre cette liaison.

Pour la conception de polymères avec des liaisons dynamiques, trois stratégies majeures, dont les principes sont présentés en Figure 4, ont été mises au point : (i) l'utilisation de deux molécules fonctionnelles présentant plusieurs sites de fixation pour former un réseau réversible sans besoin d'une structure de base permanente (Figure 4.A.), (ii) la réticulation de la chaîne principale linéaire d'un copolymère par des groupements latéraux contenant des groupes fonctionnels (Figure 4.B.) ou (iii) l'incorporation de liaisons réversibles au sein de la chaîne principale linéaire (Figure 4.C.)⁶. Cette dernière technique, contrairement aux deux autres, ne permet pas d'obtenir un réseau 3D ; l'objet final présentera dans ce cas des propriétés mécaniques plus faibles. La structure chimique de la chaîne principale et/ou le réseau formé jouent un rôle primordial dans le développement de nouveaux matériaux présentant ce genre de propriétés d'autoréparation. De plus, la synergie des propriétés chimiques de la liaison réversible, de l'architecture du réseau et des comportements physiques et thermiques du polymère offre la possibilité d'apporter d'autres propriétés à l'objet final (*e.g.* une résistance chimique renforcée pour minimiser le vieillissement de la pièce).

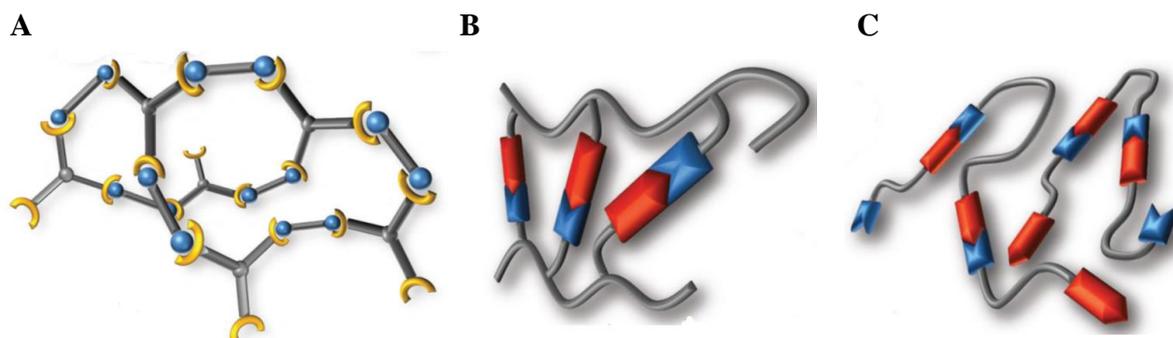


Figure 4: Principes des trois stratégies pour l'obtention d'un polymère présentant des liaisons dynamiques

Indépendamment de la stratégie employée, la quantité de sites réactifs et de groupes fonctionnels au sein du matériau a un effet majeur sur les propriétés de cicatrisation, de remodelage, de retraitement, de recyclage... Un équilibre doit donc être trouvé en terme de densité de réticulation pour avoir un nombre de sites réactionnels disponibles suffisant pour reformer les liaisons cassées lors du dommage du matériau mais également assez faible pour obtenir une certaine mobilité de chaîne. Pour rappel, la densité de réticulation a un impact important sur la température de transition vitreuse T_g .

Parmi les différents mécanismes de réversibilité, trois seront plus particulièrement étudiés au cours des prochains chapitres de ce travail de thèse : d'un côté l'utilisation de liaisons hydrogène et l'hydrolyse de fonctions imine et/ou une transimination et de l'autre la photoisomérisation de liaisons doubles $N = N$.

1. Réseaux dynamiques basés sur les liaisons imine et hydrogène

Comme précisé précédemment, les processus des CANs se basent sur des réactions en équilibre impliquant des liaisons covalentes dynamiques. Il est donc parfois difficile de différencier les mécanismes des réactions selon le déclencheur et la nature de la liaison en elle-

même. Les liaisons imines sont un exemple de ce type de réactions, puisqu'elles peuvent être impliquées dans des réactions de transimination, donc d'échange (mécanisme associatif) ou dans des réactions de condensation (mécanisme dissociatif), comme montré en Figure 5.

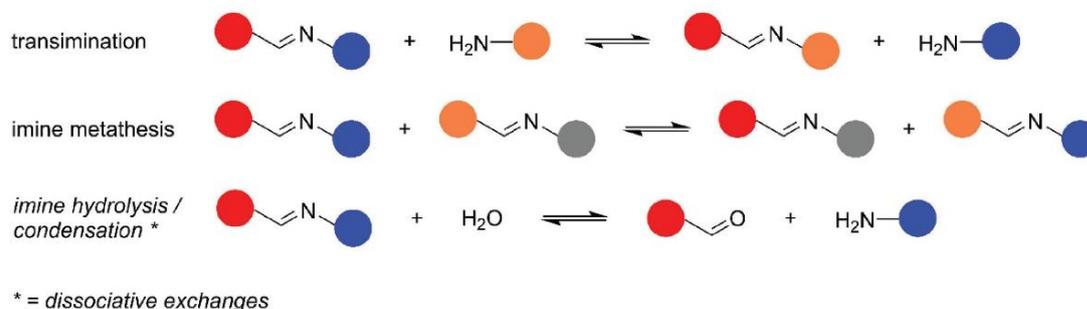


Figure 5: Réactions covalentes dynamiques à partir de groupes fonctionnels imine¹

Les liaisons imines sont relativement fortes (énergie de dissociation de 147 *kcal/mol*) et présentent des propriétés d'échange avec très peu de réactions parallèles^{6,22}. De plus, elles sont intrinsèquement labiles envers l'eau, menant à la formation d'aldéhydes même sous conditions ambiantes. La grande variété de diamines et dialdéhydes disponibles commercialement permet la synthèse de polyimines fortement fonctionnalisées avec diverses propriétés¹².

Une étude de Chao et *al.*²² montre par ailleurs que les mécanismes d'échange des liaisons imines ne se déroulent pas spontanément à température ambiante, quel que soit le solvant dans lequel le réseau est plongé. Au contraire, cet échange peut se produire selon deux différentes voies : (i) par un mécanisme associatif catalysé par des amines primaires ou (ii) par un mécanisme dissociatif catalysé par l'eau et au cours duquel un aldéhyde et une amine sont formés. Néanmoins, dans les deux cas, l'eau peut promouvoir la dynamique de la liaison au travers d'interactions avec des liaisons hydrogène²². La plasticité du polymère est déterminée par la vitesse relative d'échange de la liaison imine, elle-même dépendante de la nature du solvant. La vitesse de réaction d'échange peut également être influencée et contrôlée par

irradiation après insertion de parties photochromiques au sein du réseau, comme étudié par Kathan et *al.* (avec un aldéhyde fonctionnalisé comme commutateur photochimique)²³.

Les hydrogels dont la dynamique est basée sur des liaisons imines peuvent être utilisés pour des applications médicales grâce à leur stabilité dans les environnements physiologiques. Plusieurs études mettent en évidence cette application comme une étude de Tao et *al.* dans laquelle un hydrogel injectable présentant un réseau à double dynamique (DDN) à base de liaisons imines et d'esters borates est mis au point pour des applications en délivrance contrôlée de médicaments²⁴. Une autre application des gels polymères à base de liaisons imines dynamiques est en tant qu'adhésif, avec un autre polymère de même nature ou avec toute surface présentant des groupes fonctionnels amine et/ou aldéhydes. La réversibilité ou la dégradation du polymère se produit simplement en présence d'eau, augmentant son attrait environnemental (*i.e.* pas de recours à des conditions extrêmes ou à des solvants polluants)²².

Même si ces méthodes, basées principalement sur des gels, peuvent être déclenchées en conditions douces (températures relativement basses), les polymères doivent également, pour certaines applications, répondre à des exigences en termes de propriétés mécaniques et de stabilité thermique, comme par une combinaison imide-imine au sein d'un même système ou par l'incorporation de fibres de carbone^{25,26}. Une autre stratégie pour renforcer les propriétés mécaniques est la mise au point d'un réseau à double dynamique (DDN), comme présenté par Li et *al.*²⁴. Ce réseau est alors constitué de deux réseaux interpénétrés basés respectivement sur des liaisons imines et d'esters borates. Un hydrogel injectable et présentant des densités internes plus grandes que celles des hydrogels à dynamique unique (SDN) a pu être mis au point pour des applications en délivrance contrôlée de médicaments (libération graduelle du médicament soluble dans l'eau par le gonflement et la dégradation de l'hydrogel au cours de l'échange de fluide). Les deux réseaux constituant l'hydrogel se complètent et permettent le maintien d'une intégrité structurale lorsque celui-ci est soumis à des forces extérieures : un hydrogel avec une

force mécanique, une ductilité et une résistance remarquablement renforcées, est obtenu grâce entre-autre à la réduction des défauts structurels.

Comme évoqué précédemment, un grand nombre de polymères présentant des propriétés d'autocicatrisation sous traitement thermique ou sous irradiation sont créés (ou renforcés) à partir de la chimie supramoléculaire, que ce soit par des liaisons hydrogène, d'une coordination métal ligand et d'interactions π - π ²⁷. Par exemple, une étude de Zechel et *al.* décrit un copolymère à base de méthacrylate réticulé par des liaisons urées encombrées stériquement présentant des propriétés d'autoréparation sous traitement thermique et une dureté remarquable (*i.e.* module d'Young de 0,34 GPa)²⁸. Ceci est obtenu grâce aux liaisons hydrogène entre les liaisons urées, qui stabilisent le réseau et augmentent les performances mécaniques. Une autre étude, de Wei et *al.*²⁷ a montré que la composition du réseau polymère influence ses performances, notamment ses propriétés de mémoire de forme. Au-delà des propriétés mécaniques, les liaisons hydrogène peuvent également être utilisées pour manipuler le mécano-chromisme de matériaux²⁹.

2. Réseaux dynamiques commutables par la lumière

Les matériaux déformables sous irradiation sont de plus en plus étudiés grâce à la possibilité d'ajuster plusieurs paramètres de ce stimulus comme la longueur d'onde et l'intensité d'irradiation ou encore la zone irradiée. Dans la plupart des cas, les matériaux photodéformables contiennent des molécules photoréactives qui absorbent des longueurs d'onde spécifiques et subissent, en conséquence, des modifications structurales et des altérations simultanées à cause de leurs propriétés chimiques et physiques³⁰. Différents processus par lesquels la lumière peut contrôler la connexion et déconnexion de composantes moléculaires existent, comme la photodissociation, la (rétro)photodimérisation ou, ce qui nous

intéresse plus spécifiquement, la photoisomérisation²³. Lors de cette dernière, la structure chimique du matériau est modifiée sous irradiation et des modifications des caractéristiques physiques (*e.g.* polarité, couleur) ou thermiques de ce dernier peuvent en résulter. Différentes réactions peuvent être à l'origine de la photoisomérisation, comme une isomérisation *trans* – *cis*, comme il sera étudié ultérieurement dans le Chapitre III avec des dérivés d'azobenzènes.

Les matériaux réactifs à la lumière sont parmi les plus intéressants. Ils peuvent présenter différentes propriétés de changement de couleur selon les stimuli appliqués mais également les structures chimiques des polymères et leurs environnements. Les groupes fonctionnels les plus utilisés pour obtenir ce genre de caractéristique d'autocicatrisation sont les furanes et les maléimides et leurs dérivés⁶. D'autres composés, par ailleurs caractérisés par leur photochromie (*i.e.* dont la couleur est modifiée sous effet de la lumière), peuvent être utilisés, comme les spiropyranes, les spiroxazines, les azobenzènes ou encore les diaryléthènes. Ces derniers se basent sur la réaction réversible d'isomérisation de leur(s) double(s) liaison(s) qui peut entraîner des modifications de l'indice de réfraction, le moment dipolaire, la force ionique et la polarité, la conductivité, la solubilité et la forme moléculaire. De plus, au-delà des propriétés d'autoréparation et d'auto-cicatrisation, le photochromisme peut être intéressant pour influencer et contrôler les propriétés rhéologiques, de surface et/ou mécanique (influence sur le module)^{31,32}. Par exemple, la réaction réversible d'agrégation/de désagrégation peut être et contrôlée par irradiation et a été intensivement étudiée dans les systèmes de nanoparticules à base de dérivés de chromophores azobenzènes ou de composés spiro-³³⁻³⁵. Zhao et *al.* ont travaillé sur la micellisation induite par irradiation de copolymère à deux blocs amphiphiles contenant des groupes azo pendants³⁶.

Ces molécules, sur lesquelles reposent les mécanismes photoréversibles, peuvent être intégrées à des systèmes manufacturés sous forme de films, de particules, de gels ou de

réservoirs (*e.g.* micelles). L'intégration des parties photochromes dans le polymère *via* des liaisons chimiques entraîne une amélioration de la photostabilité, de la stabilité chimique et de la réversibilité. L'incorporation de composés photochromes dans des matrices polymères a de nombreuses applications, par exemple en bioimagerie, le marquage cellulaire ou le systèmes de délivrance de médicaments³⁷⁻³⁹.

3. Conclusion

Au cours de ce chapitre, le principe et des exemples de réseaux dynamiques ont été donnés. Entre-autres, les mécanismes associatif et dissociatif des réseaux covalents adaptables (CANs) et les différentes réactions réversibles sur lesquelles sont basées ces dynamiques ont été expliqués. Une attention particulière a été portée aux liaisons imines (covalentes) et hydrogène (supramoléculaire), en particulier sur les propriétés d'autocicatrisation qu'elles peuvent apporter, puisqu'il s'agit des mécanismes utilisés dans le prochain chapitre de cette partie. Une brève description (pour éviter toute redondance avec le Chapitre 3, Partie I) de l'impact de l'irradiation de systèmes photosensibles, en particulier la photoisomérisation, sur les propriétés générales a également été faite.

Même si de nombreux polymères adaptables présentent des propriétés uniques comparés aux polymères classiques, peu d'entre-eux sont aujourd'hui commercialisés. L'accroissement de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle de nouveaux produits, bien que ces derniers soient constamment demandés, est soumis aux exigences de performance et de coût. Ainsi, les nouveaux polymères doivent présenter des performances (*e.g.* propriétés mécaniques) équivalentes aux polymères actuels tout en diminuant les coûts de production. Or, la synthèse et la fabrication des CANs et autres systèmes présentés dans cet état de l'art loin d'être exhaustif sont généralement compliquées et coûteuses. Les approches de polymérisation à plusieurs étapes sont également un frein à leur passage à l'échelle industrielle. Un autre frein

est le besoin, pour certaines réactions, de conditions spécifiques et énergivores et/ou chronophages (*e.g.* températures élevées nécessaires) ou sont basées sur l'utilisation d'un catalyseur (qui ajoute au coût et à la complexité de la réaction). De plus, ce catalyseur peut limiter la durée de vie du polymère en étant inhibé au cours du temps.

Références

- (1) Lucherelli, M. A.; Duval, A.; Avérous, L. Biobased Vitrimers: Towards Sustainable and Adaptable Performing Polymer Materials. *Prog. Polym. Sci.* **2022**, *127*, 101515. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101515>.
- (2) Keller, M. W.; White, S. R.; Sottos, N. R. A Self-Healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (14), 2399–2404. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700086>.
- (3) White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. Autonomic Healing of Polymer Composites. *Nature* **2001**, *409* (6822), 794–797. <https://doi.org/10.1038/35057232>.
- (4) Life Cycle Assessment Explained: An Introduction to Building LCA. *One Click LCA® software*, 2020.
- (5) Roy, N.; Bruchmann, B.; Lehn, J.-M. DYNAMERS: Dynamic Polymers as Self-Healing Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (11), 3786–3807. <https://doi.org/10.1039/C5CS00194C>.
- (6) Dahlke, J.; Zechel, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. How to Design a Self-Healing Polymer: General Concepts of Dynamic Covalent Bonds and Their Application for Intrinsic Healable Materials. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5* (17), 1800051. <https://doi.org/10.1002/admi.201800051>.
- (7) Guggari, S. Recyclability Purpose – Vitrimers Strategy. *SP's articles*, 2022.
- (8) Angot, F. Élastomères siloxanes à liens dynamiques. phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- (9) Scott, T. F.; Schneider, A. D.; Cook, W. D.; Bowman, C. N. Photoinduced Plasticity in Cross-Linked Polymers. *Science* **2005**, *308* (5728), 1615–1617. <https://doi.org/10.1126/science.1110505>.
- (10) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **2011**, *334* (6058), 965–968. <https://doi.org/10.1126/science.1212648>.
- (11) Re-Healable Polyimine Thermosets: Polymer Composition and Moisture Sensitivity. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (46), 7052–7056. <https://doi.org/10.1039/c6py01395c>.
- (12) Taynton, P.; Yu, K.; Shoemaker, R. K.; Jin, Y.; Qi, H. J.; Zhang, W. Heat- or Water-Driven Malleability in a Highly Recyclable Covalent Network Polymer. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (23), 3938–3942. <https://doi.org/10.1002/adma.201400317>.

- (13) Denissen, W.; Winne, J. M.; Prez, F. E. D. Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-like Fluidity. *Chem. Sci.* **2015**, *7* (1), 30–38. <https://doi.org/10.1039/C5SC02223A>.
- (14) Rekondo, A.; Martin, R.; Luzuriaga, A. R. de; Cabañero, G.; Grande, H. J.; Odriozola, I. Catalyst-Free Room-Temperature Self-Healing Elastomers Based on Aromatic Disulfide Metathesis. *Mater. Horiz.* **2014**, *1* (2), 237–240. <https://doi.org/10.1039/C3MH00061C>.
- (15) Feldman, K. E.; Kade, M. J.; de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. Polymers with Multiple Hydrogen-Bonded End Groups and Their Blends. *Macromolecules* **2008**, *41* (13), 4694–4700. <https://doi.org/10.1021/ma800375r>.
- (16) Phadke, A.; Zhang, C.; Arman, B.; Hsu, C.-C.; Mashelkar, R. A.; Lele, A. K.; Tauber, M. J.; Arya, G.; Varghese, S. Rapid Self-Healing Hydrogels. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109* (12), 4383–4388. <https://doi.org/10.1073/pnas.1201122109>.
- (17) Schneiderman, D. K.; Hillmyer, M. A. 50th Anniversary Perspective: There Is a Great Future in Sustainable Polymers. *Macromolecules* **2017**, *50* (10), 3733–3749. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00293>.
- (18) Blaiszik, B. J.; Kramer, S. L. B.; Olugebefola, S. C.; Moore, J. S.; Sottos, N. R.; White, S. R. Self-Healing Polymers and Composites. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40*, 179–211. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104532>.
- (19) Delaittre, G.; Guimard, N. K.; Barner-Kowollik, C. Cycloadditions in Modern Polymer Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (5), 1296–1307. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00075>.
- (20) Hager, M. D.; Greil, P.; Leyens, C.; van der Zwaag, S.; Schubert, U. S. Self-Healing Materials. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (47), 5424–5430. <https://doi.org/10.1002/adma.201003036>.
- (21) Imato, K.; Natterodt, J. C.; Sapkota, J.; Goseki, R.; Weder, C.; Takahara, A.; Otsuka, H. Dynamic Covalent Diarylbibenzofuranone-Modified Nanocellulose: Mechanochromic Behaviour and Application in Self-Healing Polymer Composites. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (13), 2115–2122. <https://doi.org/10.1039/C7PY00074J>.
- (22) Chao, A.; Negulescu, I.; Zhang, D. Dynamic Covalent Polymer Networks Based on Degenerative Imine Bond Exchange: Tuning the Malleability and Self-Healing Properties by Solvent. *Macromolecules* **2016**, *49* (17), 6277–6284. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01443>.
- (23) Kathan, M.; Kovaříček, P.; Jurissek, C.; Senf, A.; Dallmann, A.; Thünemann, A. F.; Hecht, S. Control of Imine Exchange Kinetics with Photoswitches to Modulate Self-Healing in

- Polysiloxane Networks by Light Illumination. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2016**, *55* (44), 13882–13886. <https://doi.org/10.1002/anie.201605311>.
- (24) Li, Y.; Yang, L.; Zeng, Y.; Wu, Y.; Wei, Y.; Tao, L. Self-Healing Hydrogel with a Double Dynamic Network Comprising Imine and Borate Ester Linkages. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (15), 5576–5583. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01301>.
- (25) Lei, X.; Jin, Y.; Sun, H.; Zhang, W. Rehealable Imide–Imine Hybrid Polymers with Full Recyclability. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (40), 21140–21145. <https://doi.org/10.1039/C7TA07076D>.
- (26) Taynton, P.; Ni, H.; Zhu, C.; Yu, K.; Loob, S.; Jin, Y.; Qi, H. J.; Zhang, W. Repairable Woven Carbon Fiber Composites with Full Recyclability Enabled by Malleable Polyimine Networks. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (15), 2904–2909. <https://doi.org/10.1002/adma.201505245>.
- (27) Wei, M.; Zhan, M.; Yu, D.; Xie, H.; He, M.; Yang, K.; Wang, Y. Novel Poly(Tetramethylene Ether)Glycol and Poly(ϵ -Caprolactone) Based Dynamic Network via Quadruple Hydrogen Bonding with Triple-Shape Effect and Self-Healing Capacity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (4), 2585–2596. <https://doi.org/10.1021/am507575z>.
- (28) Zechel, S.; Geitner, R.; Abend, M.; Siegmann, M.; Enke, M.; Kuhl, N.; Klein, M.; Vitz, J.; Gräfe, S.; Dietzek, B.; Schmitt, M.; Popp, J.; Schubert, U. S.; Hager, M. D. Intrinsic Self-Healing Polymers with a High E-Modulus Based on Dynamic Reversible Urea Bonds. *NPG Asia Mater.* **2017**, *9* (8), e420–e420. <https://doi.org/10.1038/am.2017.125>.
- (29) Dynamic Covalent Polymer Networks with Mechanical and Mechanoresponsive Properties Reinforced by Strong Hydrogen Bonding. *Polym. Chem.* **2022**, *13* (15), 2173–2177. <https://doi.org/10.1039/d2py00179a>.
- (30) Kondo, M. Photomechanical Materials Driven by Photoisomerization or Photodimerization. *Polym. J.* **2020**, *52* (9), 1027–1034. <https://doi.org/10.1038/s41428-020-0367-0>.
- (31) Abdollahi, A.; Roghani-Mamaqani, H.; Razavi, B. Stimuli-Chromism of Photoswitches in Smart Polymers: Recent Advances and Applications as Chemosensors. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *98*, 101149. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101149>.
- (32) Peng, S.; Guo, Q.; Hughes, T. C.; Hartley, P. G. Reversible Photorheological Lyotropic Liquid Crystals. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* **2014**, *30* (3), 866–872. <https://doi.org/10.1021/la4030469>.

- (33) Klajn, R.; Bishop, K. J. M.; Grzybowski, B. A. Light-Controlled Self-Assembly of Reversible and Irreversible Nanoparticle Suprastructures. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104* (25), 10305–10309. <https://doi.org/10.1073/pnas.0611371104>.
- (34) Housni, A.; Zhao, Y.; Zhao, Y. Using Polymers To Photoswitch the Aggregation State of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution. *Langmuir* **2010**, *26* (14), 12366–12370. <https://doi.org/10.1021/la101798x>.
- (35) Shiraishi, Y.; Shirakawa, E.; Tanaka, K.; Sakamoto, H.; Ichikawa, S.; Hirai, T. Spiropyran-Modified Gold Nanoparticles: Reversible Size Control of Aggregates by UV and Visible Light Irradiations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (10), 7554–7562. <https://doi.org/10.1021/am5009002>.
- (36) Wang, G.; Tong, X.; Zhao, Y. Preparation of Azobenzene-Containing Amphiphilic Diblock Copolymers for Light-Responsive Micellar Aggregates. *Macromolecules* **2004**, *37* (24), 8911–8917. <https://doi.org/10.1021/ma048416a>.
- (37) Kumar, K. S.; Kumar, V. B.; Paik, P. Recent Advancement in Functional Core-Shell Nanoparticles of Polymers: Synthesis, Physical Properties, and Applications in Medical Biotechnology. *J. Nanoparticles* **2013**, *2013*, e672059. <https://doi.org/10.1155/2013/672059>.
- (38) Chen, J.; Zeng, F.; Wu, S.; Su, J.; Tong, Z. Photoreversible Fluorescent Modulation of Nanoparticles via One-Step Miniemulsion Polymerization. *Small Weinh. Bergstr. Ger.* **2009**, *5* (8), 970–978. <https://doi.org/10.1002/smll.200801067>.
- (39) Zhu, M.-Q.; Zhang, G.-F.; Hu, Z.; Aldred, M. P.; Li, C.; Gong, W.-L.; Chen, T.; Huang, Z.-L.; Liu, S. Reversible Fluorescence Switching of Spiropyran-Conjugated Biodegradable Nanoparticles for Super-Resolution Fluorescence Imaging. *Macromolecules* **2014**, *47* (5), 1543–1552. <https://doi.org/10.1021/ma5001157>.

Chapitre II : Élaboration d'un réseau polymère adaptable à double dynamique

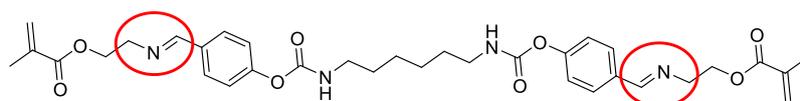
1. Généralités et objectifs

Comme évoqué, ce chapitre se base sur l'utilisation d'un monomère synthétique, nommé Bbox (Figure 1), présentant une double dynamique à base de liaisons imine et hydrogène. Pour permettre son intégration dans le réseau polymère principal, des groupements méthacrylates ont été greffés aux extrémités de la chaîne. Bien que réalisées dans un deuxième temps, les mêmes caractérisations que pour la molécule à double dynamique ont été faites avec des molécules dites de « contrôle » (Ctrl Imine et Ctrl Upy, Figure 1), *i.e.* ne présentant qu'une dynamique. Les différentes synthèses ont été réalisées lors de travaux de thèse de Raphaël Pauchet sous la direction de Nicolas Guiseppone de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg. Les structures chimiques et les dynamiques impliquées sont présentées en Figure 1. Concernant les liaisons hydrogène, l'eau est le principal stimulus utilisé pour leur activation/désactivation (rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires si de l'eau est présente dans le réseau) et pour les liaisons imines, le stimulus principal considéré est la température (même si l'eau entre également en jeu). En effet, la métathèse des imines, l'une des deux réactions possibles (avec l'hydrolyse/la condensation) dans notre cas, nécessite le chauffage du milieu réactif (à des températures avoisinant les 80 °C (voir Figure 5, Chapitre 1)⁵.

L'objectif principal de cette étude est donc l'élaboration d'un réseau polymère présentant à la fois des propriétés adaptables et réversibles, pour être inclus dans un matériau recyclable, remodelable et/ou autoréparant, mais également des propriétés mécaniques conséquentes. En effet, les domaines d'applications des réseaux covalents adaptables (CAN)

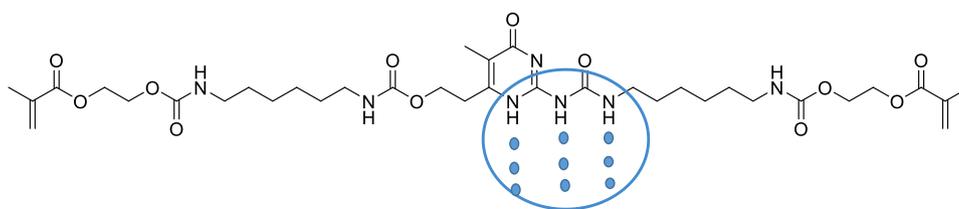
actuels sont fortement limités par des propriétés mécaniques (*e.g.* résistance aux espèces chimiques, résilience, rigidité...) insuffisantes. Différents tests ont été réalisés afin de déterminer :

- Si les molécules intégrant des liaisons dynamiques pouvaient être incorporées dans le réseau polymère principal et si oui, en quelle proportion ;
- Les propriétés des polymères obtenus ;
- Quelles applications pouvaient être visées.



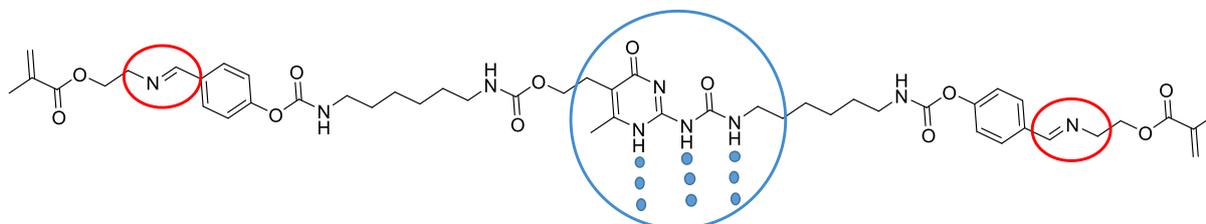
(((1E,1'E)-(((hexane-1,6-diylbis(azanediy))bis(carbonyl))bis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methaneylylidene))bis(azaneylylidene))bis(ethane-2,1-diyl) bis(2-methylacrylate)

Ctrl Imine



16-(2-(3-(6-(((2-(methacryloyloxy)ethoxy)carbonyl)amino)hexyl)ureido)-6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-5-yl)-4,13-dioxo-3,14-dioxo-5,12-diazahexadecyl methacrylate

Ctrl Upy



2-(((E)-4-(((6-(3-(5-(2-(((6-(((4-((E)-((2-(methacryloyloxy)ethyl)imino)methyl)phenoxy)carbonyl)amino)hexyl)carbonyl)oxy)ethyl)-6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)ureido)hexyl)carbonyl)oxy)benzylidene)amino)ethyl methacrylate

Bbox

Figure 1: Structures chimiques des trois composés testés au cours de cette étude (Ctrl Imine, Ctrl Upy, Bbox) et mise en avant de leur partie dynamique respective (liaisons imine en rouge et hydrogène en bleu)

Différentes techniques de caractérisation ont été employées pour le suivi de la photopolymérisation comme la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel (RT-FTIR). Lors d'un stage de deux semaines à l'Université de Technologie de Cracovie,

quelques tests de (photo-)calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de Fluorescence Probe Technique (FPT) ont également pu être réalisés pour certains systèmes.

Au cours de cette étude, des moules de différentes matières (en acier inoxydable, en silicone rigide, en téflon) ont été testés pour obtenir les échantillons polymérisés sous forme d'éprouvette ou de croix. Par la suite et comme aucun d'entre-eux ne permettait un démoulage facile et sans endommager le polymère, un quatrième type de moule a été réalisé au sein du laboratoire avec du silicone très flexible. Ce dernier matériau a également été utilisé pour réaliser les polymères sous forme de rectangle pour les tests de collage (en dernière partie de ce chapitre). La plupart des polymères ont été obtenus sous irradiation avec un projecteur LED à 395 nm, 100 mW/cm² (placé à 10 cm de l'échantillon), sous air (UA) et à température ambiante (TA). Dans le but de se concentrer sur l'impact des monomères sur les propriétés finales plutôt que sur celui du photoamorceur (PI), seul l'oxyde de phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine (BAPO), dont la structure est donnée ci-après en Figure 2, a été employé comme PI.

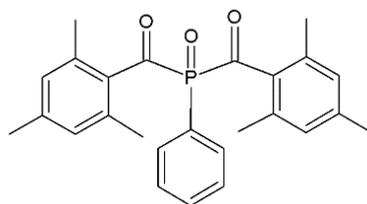


Figure 2: Structure chimique du BAPO utilisé comme PI tout au long de cette étude

2. Photopolymérisation et caractérisations physiques

La première partie de cette étude consistait à déterminer si le monomère Bbox ainsi que les monomères Ctrl Upy et Ctrl Imine pouvaient être intégrés (et en quelle proportion) à un réseau polymère photopolymérisable. Ensuite, deux principales caractérisations physiques ont

été réalisées : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et un test de gonflement (par absorption/désorption d'eau).

2.1 Suivis FTIR et FPT

Dans un premier temps, quatre monomères commerciaux (l'acrylate de lauryle (LA), le méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA), le polyéthylène glycol 600 diacrylate (PEGDA), le diacrylate de 1,6-hexanediol (HDDA)) ont été testés comme matrice afin de déterminer si la structure et la fonctionnalité des monomères impactaient les cinétiques et les taux de conversions de la photopolymérisation. Pour chaque échantillon, le terme « monomère » se réfère à ces derniers (introduits en plus grande quantité) et chaque concentration massique est calculée à partir de ceux-ci. Des échantillons à base de la molécule Bbox et du PI en monomère, dont les structures sont présentées en Figure 3, ont été réalisés et leurs irradiations (par une LED à 405 nm, 110 mW/cm², RT, UA, épaisseur d'échantillon environ 0,5 cm) suivies par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel (RT-FTIR). Pour une caractérisation plus complète du système sous irradiation, cette dernière a également été suivie grâce à la caméra thermique.

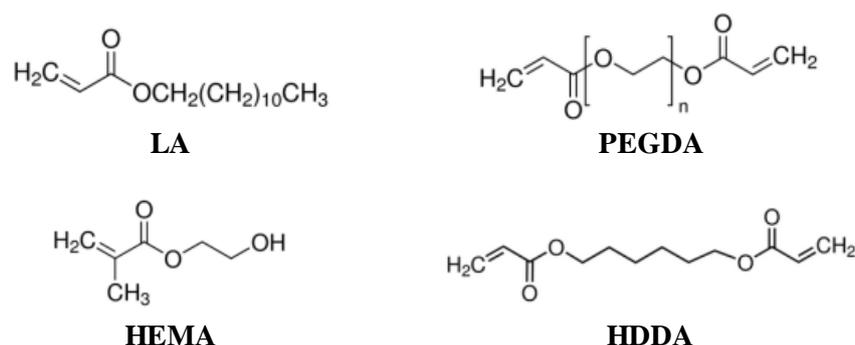


Figure 3: Structures chimiques des monomères testés initialement comme matrice

Lorsque le LA est utilisé comme monomère, la photopolymérisation ne permet pas d'obtenir un polymère dur, quelle que soit la concentration (1, 3 ou 5 %_{wt.}) en molécule Bbox.

Bien que des taux de conversion plus importants soient obtenus lorsque seulement 1 %_{wt.} de Bbox est introduit dans le système (*i.e.* environ 90 % contre environ 70 et 60 pour 3 et 5 %_{wt.}, respectivement), trois échantillons gélifiés sont obtenus après ces expériences. Ces résultats peuvent être expliqués par le manque de points de réticulation du réseau, résultant de l'unique fonction polymérisable et de la longue chaîne carbonée du LA, de la faible quantité de Bbox (jouant le rôle de pont de réticulation) combinés à la différence de vitesse de propagation entre les fonctions acrylates et méthacrylates. Des tests avec le HEMA, un monomère monofonctionnel mais dont la chaîne est nettement plus courte, ont été effectués pour vérifier cette hypothèse. Les conversions mesurées en fonction du temps d'expérience sont données en exemple en Figure 4. Des polymères entiers et durs ont été obtenus avec le HEMA, quelle que soit la concentration en Bbox (1, 3 ou 5 %_{wt.}). De la même manière qu'avec le LA, les conversions en fonction méthacrylates sont plus importantes avec 1 %_{wt.} de Bbox (100 %) par rapport à 3 ou 5 %_{wt.}, qui présentent par ailleurs des conversions proches (respectivement 76 et 69 %).

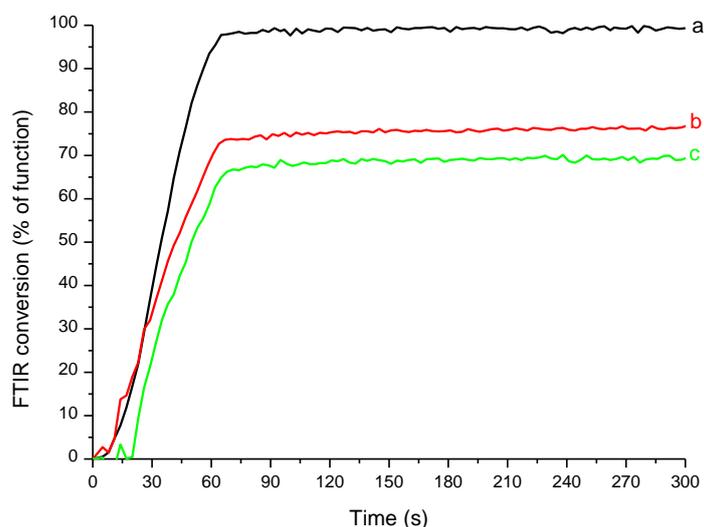


Figure 4: Conversions en fonction du temps d'expérience mesurées en RT-FTIR pour les systèmes à base de (a) 1 %_{wt.} Bbox, (b) 3 %_{wt.} Bbox et (c) 5 %_{wt.} Bbox avec 0,5 %_{wt.} BAPO dans du HEMA. Irradiation pendant 1 min débutée 7 s après le lancement du RT-FTIR

Deux diacrylates, le PEGDA et le HDDA, présentant des structures (et donc des propriétés) différentes ont été utilisés pour vérifier qu'un polymère compact pouvait être obtenu malgré la légère différence de fonction réactive. Si des taux de conversion assez importants sont mesurés avec le PEGDA (> 80 %), ceux mesurés avec le HDDA ne sont que de 50 % et des trous sont observés dans la structure du polymère à base de HDDA. Des exemples de spectres obtenus sont donnés en Figure S1 et S2, Annexe V. Cette différence très marquée peut être expliquée par la flexibilité du PEGDA (grâce à la longue chaîne carbonée) qui permet une plus grande disponibilité des fonctions réactives.

Il est à noter que, contrairement aux monomères Bbox et Ctrl Imine, les formulations intégrant le Ctrl Upy présentent un aspect blanc laiteux, rendant impossible le suivi FTIR de la polymérisation à cause d'une trop grande diffusion de la lumière. Si la cinétique et les taux de conversions finaux ne peuvent être connus, des polymères rigides avec des surfaces non collantes sont obtenus pour un même temps d'irradiation.

Pour la suite des expériences et au vu de la structure gélifiée et du manque d'intégrité des polymères obtenus avec respectivement le LA et le HDDA, seuls le HEMA et le PEGDA seront utilisés comme monomères. Des mélanges en différentes proportions (de 1:1 à 1:4 en faveur du HEMA) seront également réalisés pour ajuster les propriétés mécaniques. Une flexibilité du réseau étant nécessaire pour permettre son adaptation aux dynamiques impliquées, une plus faible quantité de PEGDA est engagée. En effet, une réticulation plus importante du réseau est attendue avec le PEGDA (du fait de sa double fonctionnalité), renforçant le réseau et diminuant la flexibilité de celui-ci. D'autres concentrations en monomère Bbox (puis par la suite avec Ctrl Upy et Ctrl Imine) seront également testées mais la concentration maximale est rapidement atteinte (10 %_{wt.}) à cause d'une solubilisation difficile et/ou d'une instabilité entraînant la gélification prématurée de la formulation. De plus, les taux de conversion calculés sont d'autant plus faibles que la concentration en monomère dynamique est grande. Si cette

caractéristique est expliquée par une plus grande réticulation du réseau (donc une mobilité de chaîne et une disponibilité des fonctions réactives plus faibles), elle pourrait impacter les propriétés mécaniques et rendre le réseau plus cassant.

Afin d'augmenter la stabilité des échantillons, notamment pour les derniers tests, du 4-méthoxyphénol (MEHQ) a été ajouté aux formulations comme inhibiteur (sa présence sera indiquée).

Pour une partie des formulations, des tests de FPT (« Fluorescence Probe Technique) ont pu être réalisés. Cette technique est utilisée, au même titre que le RT-FTIR, pour suivre l'état d'avancement de la polymérisation¹. Pour cela, un suivi de la fluorescence, impactée par la viscosité du milieu, est réalisé. Ainsi, lors de la polymérisation du système, au cours de laquelle une perte de mobilité et une augmentation de la viscosité sont relevées, la fluorescence sera d'autant plus faible que la réaction est avancée. Dans notre cas, un fluorophore, la 7-diéthylamino-4-méthylcoumarin (dont la structure est donnée en Figure S3, Annexe V), a été ajouté au système. Les courbes FPT, dont un exemple est donné en Figure 5, présentent les mêmes allures et cinétiques que les courbes obtenues en RT-FTIR. De plus, les expériences ont pu être réalisées avec les molécules Ctrl Upy et Ctrl Imine et prouvent que la présence de ces monomères dynamiques ne modifie pas le processus de photopolymérisation.

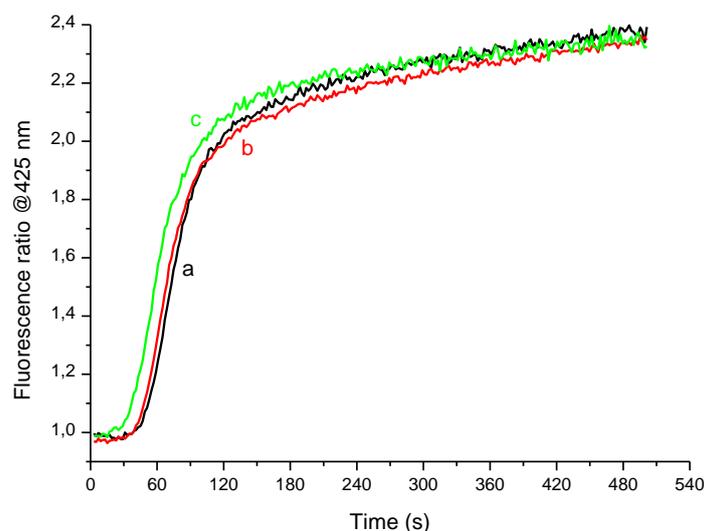


Figure 5: Courbes de suivi de fluorescence mesurée par FPT pour (a) la « référence » (0,5 %_{wt.} BAPO, fluorophore, HEMA), (b) 10 %_{wt.} Ctrl Upy, 0,5 %_{wt.} BAPO, fluorophore, HEMA et (c) 10 %_{wt.} Ctrl Imine, 0,5 %_{wt.} BAPO, fluorophore, HEMA

En conclusion, les trois monomères dynamiques, *i.e.* Bbox, Ctrl Upy, Ctrl Imine, ont pu être intégrés avec succès dans le réseau polymère lors de la photopolymérisation. L'impact de la structure des monomères utilisés comme matrice et des concentrations en monomères dynamiques sur les cinétiques de polymérisation et les taux de conversion finale ont également été décrits.

2.2 Mesure des températures de transition vitreuse (T_g)

Si dans les chapitres précédents la DSC était exclusivement employée pour déterminer les énergies de réaction et les taux de conversion des systèmes en polymérisation thermique, elle permet également de mesurer les températures de transition vitreuse T_g d'un système. Pour cela, chaque expérience s'est déroulée en trois temps : une première montée en température (de 15 à 140 °C à raison de 5 °C/min), une descente en température (jusqu'à 15 °C) puis une deuxième montée en température (jusqu'à 140 °C). Entre chaque étape, la température était stabilisée pendant 2 min. Un exemple de thermogramme obtenu est donné en Figure 6.

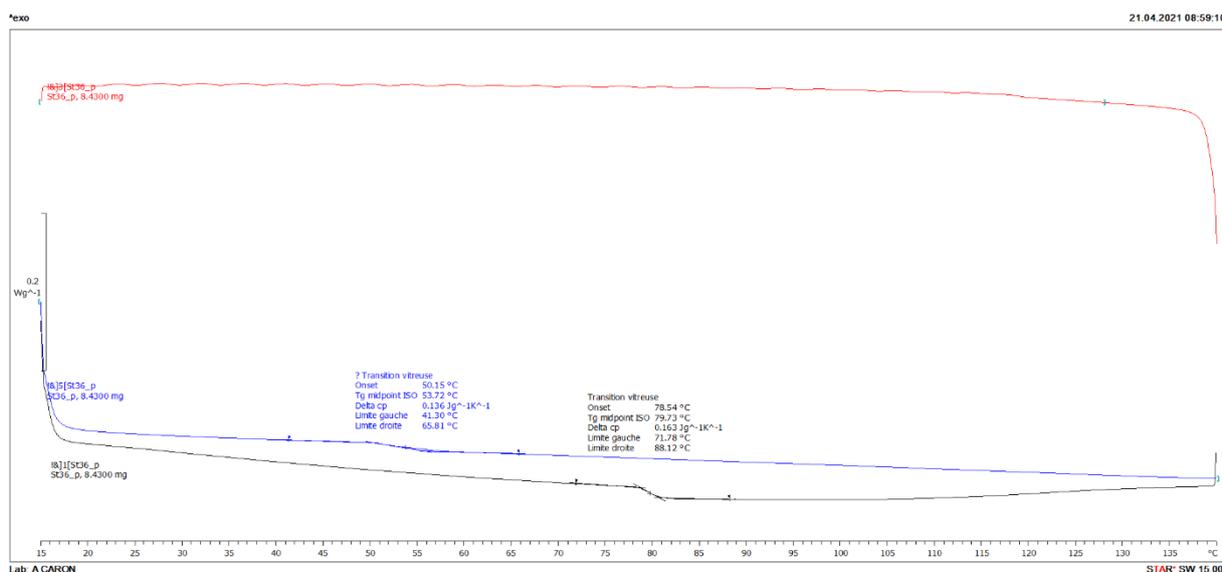


Figure 6 : Exemple de thermogramme obtenu après expérience (courbes de première montée en température, de descente en température et de deuxième montée en température) et traitement des données pour une formulation à base de 1 %_{wt.} Bbox, 1 %_{wt.} BAPO dans un mélange 1:1 HEMA:PEGDA

Malgré des thermogrammes parfois compliqués à interpréter, *e.g.* des différences de capacités calorifiques faibles ou des lignes de référence instables avant/après la transition (observations plus fréquentes lors de l'utilisation du mélange des monomères comme matrice), quelques caractéristiques ont été relevées. Pour commencer, des températures plus élevées doivent être atteintes pour les systèmes avec 10 %_{wt.} en monomère dynamique pour observer les transitions vitreuses. En effet, peu de différence est à noter pour les systèmes sans ou avec 1 ou 2 %_{wt.} en monomère dynamique. Ensuite, la nature du monomère dynamique introduit dans le système de base, *i.e.* PI et monomère, ne semble pas affecter les T_g . Par exemple, des températures de transition de 78, 76 et 77 °C sont calculées pour les systèmes avec 10 %_{wt.} de Ctrl Upy, Ctrl Imine et Bbox respectivement dans une formulation avec 0,25 %_{wt.} BAPO dans un mélange 1:4 PEGDA:HEMA. Enfin, lors de la détermination des T_g obtenues lors de la première ou de la deuxième montée en température, une différence significative (jusqu'à 30 °C) entre les deux valeurs peut être notée. La deuxième montée en température présentant toujours une valeur plus faible, l'hypothèse avancée est la rupture des liaisons hydrogène lors de la

première montée (jusque 140 °C). Pour cette expérience, réalisée en creuset fermé et sous flux d'azote, l'absence d'eau/d'humidité ambiante explique l'irréversibilité de la liaison.

2.3 Tests de gonflement par absorption et désorption d'eau

La dernière caractérisation effectuée a été des tests de gonflement par absorption d'eau à température ambiante. Un suivi gravimétrique été réalisé avec pesée des échantillons avant et à intervalles déterminées après immersion des échantillons. Pour certaines expériences, un séchage complet des échantillons avec suivi des masses et de l'aspect des échantillons était réalisé au préalable par le placement des échantillons dans une étuve à 120 °C.

Différents comportements peuvent être relevés. Tout d'abord, pour des concentrations importantes en monomère dynamique, de grand écarts sont relevés entre les taux d'absorption entre les formulations avec et sans ces monomères, comme montré avec les entrées 1 – 3 du Tableau 1. Ensuite, une absorption plus importante est relevée pour les formulations avec du PEGDA seul comme matrice tandis que celles contenant de HEMA présentent des taux d'absorption similaires (entrées 3 – 5 du Tableau 1). Enfin, les polymères dans lesquels des liaisons hydrogène ont été intégrées présentent des taux d'absorption plus importants (Entrées 5 – 7). Des différences d'absorption sont également notées entre les monomères Bbox et Ctrl Upy. L'hypothèse avancée comme explication est la présence des liaisons imines et/ou la différence de longueur de chaîne qui offrirait des volumes libres entre les points de réticulations plus importants. Outre des taux d'absorption différents, des distinctions entre les états physiques ont également été relevées, notamment un fort assouplissement des échantillons à base de HEMA et l'apparition de craquelures voire la décomposition en un très grand nombre de petits morceaux des échantillons à base de PEGDA seul (contenant une faible densité de liaisons dynamiques). Si ce deuxième résultat est inattendu, il pourrait néanmoins être mis à profit pour une dégradation souhaitée du réseau.

Tableau 1: Taux de gonflement (en pourcentage par rapport à la masse initiale de l'échantillon) pour différentes formulations (avec 0,5 %_{wt.} BAPO dans chaque et avec 0,5 %_{wt.} MEHQ pour les entrées 6 et 7) après immersion dans l'eau (n.d : non déterminé)

Entrée	Monomère	Monomère dynamique (10 % _{wt.})	Après 15h45	Après 16h45	Après 21h	Après 23h	Moyenne
1	PEGDA	/	/	59,9	n.d.	62,6	61,3
2	PEGDA	Ctrl Upy	18,6	n.d.	18,2	n.d.	18,4
3	PEGDA	Ctrl Imine	11,6	n.d.	11,6	n.d.	11,6
4	HEMA	Ctrl Imine	8	n.d.	8,3	n.d.	8,2
5	1:4 PEGDA:HEMA	Ctrl Imine	7,5	n.d.	7,8	n.d.	7,7
6	1:4 PEGDA:HEMA	Ctrl Upy	33,6	n.d.	39,2	n.d.	36,4
7	1:4 PEGDA:HEMA	Bbox	50,8	n.d.	51,0	n.d.	50,9

Pour résumer, des tests de gonflements ont été réalisés et montrent que l'insertion des monomères a un impact direct sur les propriétés d'absorption du polymère final *via* une plus grande densité de réticulation du réseau. L'impact des structures et du type de liaisons des monomères dynamiques a également été discuté.

3. Caractérisation des propriétés thermomécaniques

Après avoir déterminé qu'il était possible d'obtenir un polymère intégrant les monomères synthétiques par photopolymérisation et avoir réalisé quelques tests de caractérisation physique des réseaux obtenus, des caractérisations thermomécaniques ont été réalisées. Dans ce but, les propriétés rhéologiques ont été mesurées sous irradiation, *i.e.* photorhéologie, à différentes températures ainsi que des montées en température. Concernant les températures choisies pour ces tests, elles ont été déterminées par des résultats préliminaires de Raphaël Pauchet sur un prépolymère intégrant ces dynamiques. Ensuite, des essais de traction ont été réalisés. Pour l'ensemble de ces résultats, le mélange du HEMA et du PEGDA n'a été réalisé que dans une seule proportion, *i.e.* 1:4. En effet, les polymères obtenus

à partir de celui-ci semblaient présenter les meilleures comportements en immersion et sous température grâce à une quantité plus faible de PEGDA, qui reste néanmoins utile pour obtenir une plus grande densité de réticulation du réseau.

3.1 Propriétés (photo)rhéologiques

Des expériences de photorhéologie, qui correspond à la mesure des propriétés rhéologiques de l'échantillon pendant la photopolymérisation, ont été réalisées. Grâce à cette nouvelle méthode de caractérisation, trois principales propriétés mécaniques sont accessibles : le module de conservation G' , le module de perte G'' et le facteur d'amortissement $\tan\delta^2$. Le module de conservation G' correspond à la composante élastique du matériau et à sa rigidité. Il exprime la capacité du corps à stocker l'énergie mécanique de la sollicitation (ici une oscillation) et à la restituer intégralement sous forme de déformation élastique, donc réversible. Le module de perte G'' désigne quant à lui la composante visqueuse du matériau et il traduit la capacité du matériau à dissiper l'énergie mécanique, irréversiblement, généralement sous forme de chaleur. La troisième donnée, calculée cette fois, est le facteur d'amortissement $\tan\delta$, qui correspond au ratio G''/G' . Ce facteur exprime la capacité du corps viscoélastique à dissiper l'énergie mécanique en chaleur et est indépendante de la forme de l'échantillon. Au travers de ces expériences, deux autres propriétés peuvent être déterminées : la réactivité du système et le retrait. Si, pour la réactivité, ces expériences ne seront qu'une confirmation des résultats obtenus en RT-FTIR et FPT, elles permettront de quantifier le retrait du système au cours de la photopolymérisation, problème bien connu des réactions radicalaires. Celui-ci sera quantifié par la différence d'entrefer (*i.e.* la distance entre la partie mobile et la partie stationnaire de l'appareil) qui est adaptée au cours de la mesure pour avoir une force appliquée constante. Enfin, le photorhéomètre disponible étant thermostaté, les expériences ont pu être réalisées à

différentes température et, sur les polymères obtenus, des montées en température sous oscillation ont également pu être faites.

Tout d'abord, pour l'ensemble des expériences, la réactivité des systèmes a été confirmée par une augmentation brusque et importante des modules après le début de l'irradiation, comme montré en Figure 7.

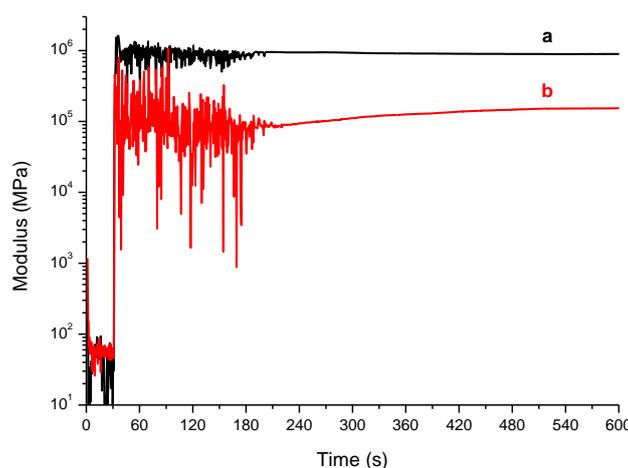


Figure 7: Mesure des modules de conservation (a) et de perte (b) en fonction du temps d'expérience après 30 s d'irradiation à 405 nm, 110 mW/cm² débutées à t = 30 s à 25 °C pour une formulation à base de 10 %wt. Bbox, 0,5 %wt. BAPO dans 1:4 PEGDA:HEMA

Comme pour les autres techniques, il est compliqué de comparer les systèmes formulés à partir de monomères différents. Pour ceux basés sur le PEGDA seul et à une même température, une augmentation de la concentration en Bbox n'engendre que peu de modification des valeurs des modules de conservation et de perte mais un retrait moins important est noté (de 6,10 %_{relatif} à 1,06 %_{relatif} pour des concentrations en Bbox respectives de 0,5 à 10 %_{wt.}). De même, l'ajout des molécules « contrôle » (Ctrl Upy ou Ctrl Imine) entraîne, à 60 °C, une forte augmentation des modules accompagnée d'une diminution drastique du retrait. Ce comportement peut être expliqué par les propriétés plus élastiques et réversibles de ces molécules ainsi qu'un réseau déjà réticulé sans les molécules dynamiques. Au contraire, si la tendance d'augmentation des valeurs de modules se retrouve après ajout des

monomères dynamiques dans les formulations à base de HEMA, seul ou en mélange, un retrait plus important est engendré, pouvant provenir d'une réticulation du réseau et donc une capacité réduite d'expansion.

Dans un deuxième temps, des expériences de montée en température sous oscillation ont également pu être réalisées sur le polymère final. Concernant celles-ci, deux principaux comportements ont été observés :

- Lors du premier, les modules de conservation et de perte ainsi que le facteur d'amortissement décroissent progressivement de manière graduelle avec l'augmentation des températures. Cette absence de différence dans le comportement du polymère sous oscillation laisse penser à une activation des dynamiques grâce à la température ;
- Le deuxième, présenté en Figure 8, fait intervenir des changements de comportement entre, dans la majorité des cas, 70 et 90 °C. Ces températures, légèrement supérieures à celles déterminées par DSC comme température de transition vitreuse, peuvent également correspondre aux T_g des matériaux, mesurées cette fois sous oscillation.

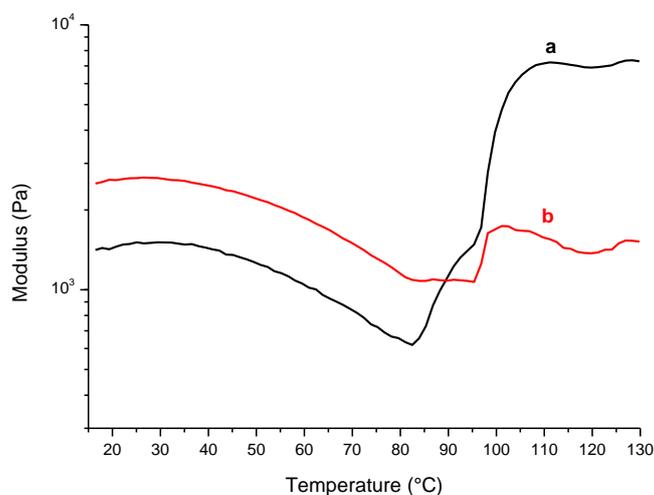


Figure 8: Mesure des modules de conservation (a) et de perte (b) en fonction de la température pour une formulation à base de 10 %_{wt.} Bbox, 0,5 %_{wt.} BAPO, 0,5 %_{wt.} MEHQ dans du HEMA

Le deuxième comportement a été observé pour une majorité des formulations présentant des liaisons dynamiques hydrogène. L'explication suivante, qui se base sur deux phénomènes, est avancée : lors de la montée en température, les molécules d'eau seraient « extraites » du réseau et la rupture entraînerait une modification du réseau, modification accentuée par une mobilité des chaînes plus grande aux alentours de la T_g . Les hautes températures associées à des chaînes plus mobiles permettraient la polymérisation de fonctions réactives jusque-là emprisonnées dans le réseau, phénomène marqué par la forte augmentation du module de conservation par rapport au module de perte.

3.2 Propriétés mécaniques : tests de traction

Les éprouvettes ont été obtenues par polymérisation des formulations dans un moule fabriqué au sein du laboratoire. Pour réaliser ce dernier, des éprouvettes normalisées (ASTM D638 – IV) ont été imprimées par impression 3D (utilisation d'une imprimante Anycubic Photon S) et un négatif de ces éprouvettes a été réalisé en silicone souple (Figure 9). Des différences de propriétés mesurées (pour une même matrice) peuvent donc survenir, et ce, de deux facteurs majeurs : la reproductibilité des échantillons (avec notamment des lots de monomères différents) et les conditions expérimentales (éprouvettes pouvant présenter des défauts microscopiques).

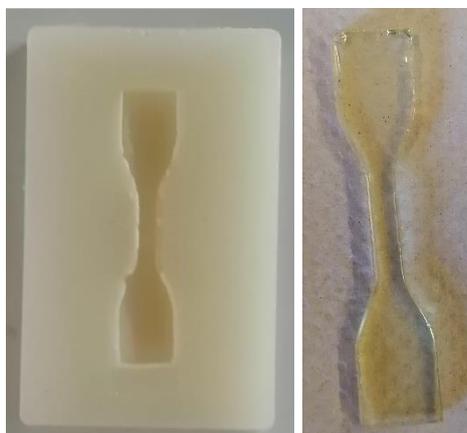


Figure 9: Photos du moule (à gauche) et d'un exemple de polymère obtenu (à droite)

Dès la mise en place des échantillons, des différences de propriétés mécaniques peuvent qualitativement être notées. En effet, contrairement à la plupart des échantillons à base du mélange HEMA/PEGDA, ceux à base des monomères seuls semblent être très friables/cassants et présentent des fissures voire des ruptures lors du serrage avec les mors de la machine. Cette difficulté de mise en place a également influencé la précision des résultats (à cause d'un plus faible nombre d'échantillons testés).

Lors de ces essais, cinq caractéristiques principales peuvent être calculées³ : le module d'Young E_t , la contrainte et la déformation maximale, notées respectivement σ_m et ε_m , et enfin la contrainte et la déformation à la rupture, notées σ_B et ε_B . Des exemples de courbes obtenues et/ou réunies sur un même graphique pour différents systèmes sont donnés en Figure 10. L'intégralité des résultats est présentée en Tableau S1 à S3, Annexes V.

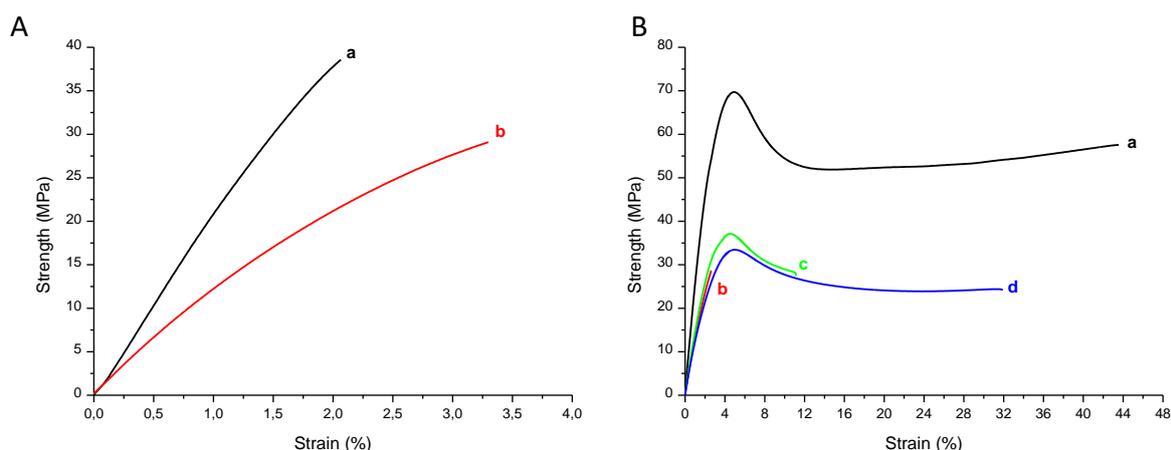


Figure 10: Courbes de traction (allongement en fonction de la force) obtenues pour des formulations (A) à base de 0,5 %wt. BAPO dans HEMA avec (a) 10 %wt. Ctrl Upy et (b) 10 %wt. Ctrl Imine et (B) (a) 0,5 %wt. BAPO dans HEMA/PEGDA, (b) 10 %wt. Bbox, 0,5 %wt. BAPO dans HEMA/PEGDA, (c) 10 %wt. Ctrl Upy, 0,5 %wt. BAPO dans HEMA/PEGDA et (d) 10 %wt. Ctrl Imine, 0,5 %wt. BAPO dans HEMA/PEGDA

Des comportements différents sont observés selon les monomères et leurs propriétés avant insertion du monomère dynamique. Par exemple, la molécule Ctrl Upy augmente le module d'Young et diminue l'élasticité du réseau dans le PEGDA mais l'inverse est observé dans le HEMA (en particulier pour l'allongement avant rupture). Pour les formulations à base

de HEMA (seul ou en mélange), une diminution importante de l'ensemble des caractéristiques mécaniques est relevée (Figure 10.B.) : par l'intégration d'un monomère bi-fonctionnel, et donc la réticulation du réseau, la fragilité du matériau final est augmentée. Une grande différence est également constatée entre les systèmes à base du mélange des monomères et ceux dans les monomères seuls : les premiers vont présenter un comportement ductile tandis que les deuxièmes présentent des comportements friables. Ainsi, par l'adaptation des monomères de départ, les propriétés mécaniques de l'objet peuvent être modulées, malgré leur diminution lors de l'introduction de monomères dynamiques.

4. *Applications envisagées*

Dès les premiers tests et les premiers photopolymères obtenus, la réaction de ces derniers au stimulus de l'eau a été étudiée qualitativement. Des polymères en forme de croix ont été réalisés avant d'être immergés quelques secondes dans de l'eau pour étudier l'impact de cette dernière comme stimulus sur les deux types de liaisons dynamiques. Lors de leur sortie de l'eau, le mouvement des polymères, bien que lent, était clairement observable. Le polymère retrouvait par ailleurs sa forme initiale lorsqu'il était laissé à l'air libre, comme montré en Figure 11. Si l'intérêt pratique de ces mouvements lents est très limité, ces expériences prouvent que l'eau peut effectivement être utilisée comme stimulus pour des dynamiques réversibles dans des applications plus concrètes.



Figure 11: Photos d'échantillon (1 %_{wt.} Bbox, 0,5 %_{wt.} BAPO dans du PEGDA) avant (gauche), 5 min après (milieu) et 28 min après (droite) immersion dans de l'eau pendant quelques secondes

4.1 Propriétés d'auto-réparation

Les propriétés d'auto-réparation de ces systèmes ont été testées en premier lieu. Pour cela, des rayures ont été faites manuellement avec une pointe de scalpel sur des polymères. Un microscope optique numérique a été utilisé pour observer les rayures avec plus de précision avant que les polymères soient placés sous stimuli pour un temps prolongé. Deux stimuli, ainsi que leur combinaison, ont été étudiés : l'eau principalement pour rompre les liaisons hydrogène intermoléculaires (mais également participer à l'hydrolyse des fonctions imines) et la température pour majoritairement permettre la métathèse des fonctions imines ($T = 120^{\circ}\text{C}$). Des images au microscope, dont quelques-unes sont présentées en Figure 12, ont été de nouveau réalisées afin d'observer les possibles changements.

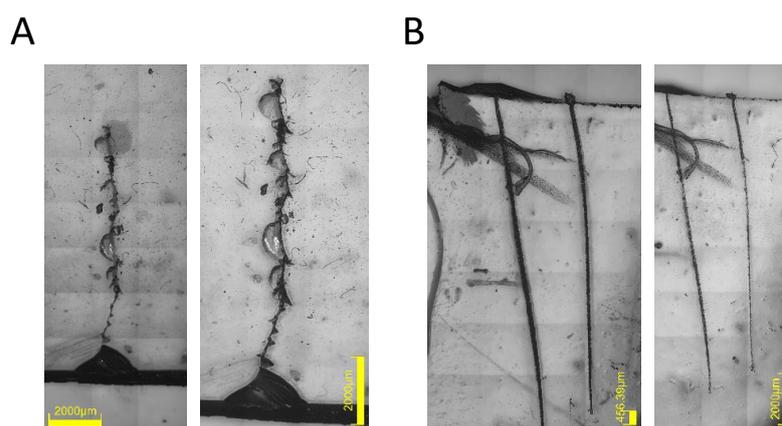


Figure 12: Images d'échantillons observés au microscope optique numérique avant (à gauche) et après (à droite) stimuli pour (A) 10 %wt. Bbox, 0,5 %wt. BAPO dans PEGDA et (B) 10 %wt. Bbox, 0,5 %wt. BAPO dans PEGDA:HEMA

Les rayures ont dans un premier temps été effectuées sur la face. Deux configurations expérimentales ont été testées : l'une pour laquelle aucune contrainte n'était appliquée sur les échantillons (qui étaient alors plongés librement dans l'eau) et l'autre pour laquelle une contrainte mécanique était appliquée sur l'échantillon. Pour cela, les échantillons étaient placés entre deux lames de microscope maintenues par une pince à papier. Si les échantillons placés dans l'eau ne semblaient pas présenter de dégradation supplémentaire, ce n'était pas le cas pour

ceux placés directement à haute température qui présentaient *a minima* une augmentation des rayures (dans la longueur et non la profondeur). Une atmosphère humide est donc nécessaire pour conserver l'intégrité du réseau. Un résultat très encourageant a par ailleurs été obtenu avec une formulation à base de 10 %_{wt.} Bbox, 0,5 %_{wt.} BAPO dans du HEMA. En effet, un échantillon sous forme d'éprouvette peut être reconstitué à partir des deux parties séparées, sous pression mécanique, à 100 °C pendant environ 7 h puis placés dans un bac d'eau (toujours sous pression mécanique). La Figure 13 montre le principe de l'expérience ainsi que l'échantillon avant (image de microscope optique numérique) et après stimuli pour réparation. Malheureusement, les très faibles propriétés de l'objet n'ont pas permis son déplacement sur une lame de microscope pour une observation plus précise du phénomène. Les autres expériences basées sur le même schéma n'ont pas abouti.

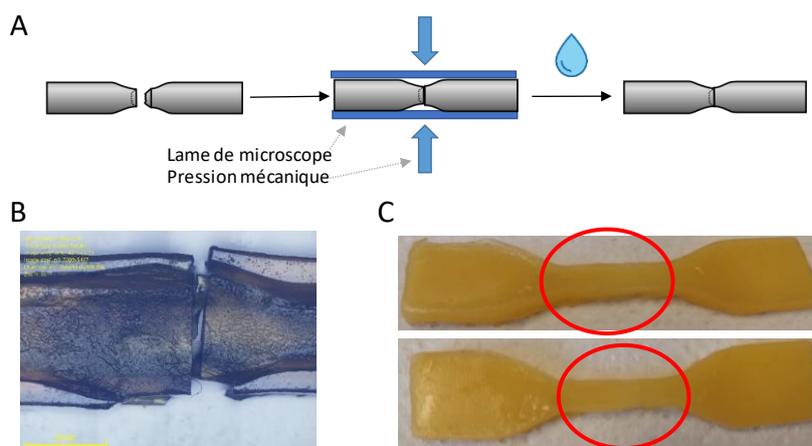


Figure 13: (A) Schéma explicatif de l'expérience ; (B) Image observée au microscope optique numérique après endommagement de l'échantillon et (C) photos prises après sortie de l'eau (2^{ème} stimuli appliqué) pour un polymère à base de 10 %_{wt.} Bbox, 0,5 %_{wt.} BAPO dans HEMA

Quel que soit le type de polymère testé et après placement des échantillons sous stimuli (à 120 °C et/ou dans de l'eau) pour tenter de réparer les rayures (faites sur les faces puis sur les tranches des échantillons), aucune amélioration n'a été relevée. L'hypothèse émise alors était que le réseau polymère ne contenait pas assez de liaisons dynamiques pour que celui-ci soit reconstitué. La flexibilité du réseau, associée à une pression mécanique trop forte (empêchant

les mouvements du réseau) et à une trop grande profondeur des rayures réalisées, doit être pris en compte pour expliquer l'absence d'autoréparation du polymère.

Si ces expériences n'ont pas permis de mettre en avant les propriétés attendues (de manière contrôlée et reproductible), un autre avantage a été découvert : une capacité adhésive des échantillons.

4.2 Collage

Afin d'approfondir les propriétés de collage remarquées lors des expériences précédentes entre le polymère et son environnement (*i.e.* la lame de microscope en verre), deux échantillons de même nature sont cette fois placés ensemble sous pression mécanique et immergés dans de l'eau (à température ambiante ou à 70 °C pour observer si la température impacte ces propriétés) pour la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires et pour la métathèse des liaisons imines. Au début des expériences, les collages étaient simplement réalisés des morceaux d'éprouvettes récupérés après les essais mécaniques, comme montrés en Figure 14.

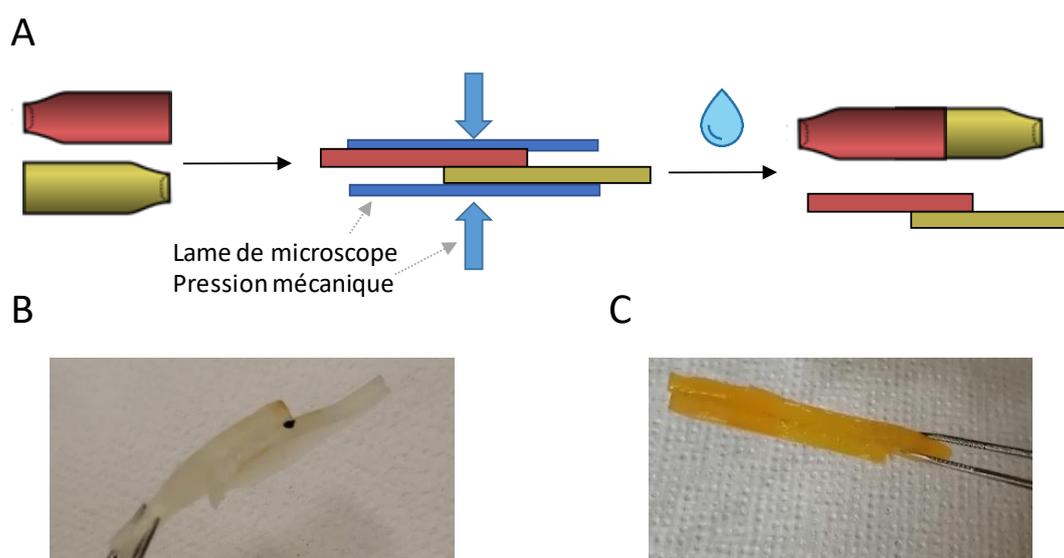


Figure 14: (A) Schéma explicatif de l'expérience avec collage des polymères de même nature récupérés après les essais de traction avec des vues de côté et du dessus ; (B) (C) Photos des échantillons collés après expérience. (B) 10 %wt. Ctrl Upy, 0,5 %wt. BAPO dans du HEMA après avoir été immergé dans de l'eau et placé dans l'étuve à 70 °C et (C) 10 %wt. Ctrl Imine, 0,5 %wt. BAPO dans du HEMA après avoir été immergé dans de l'eau pendant environ 15 h

Ces expériences, qui n'ont pu être réalisées en grande partie qu'avec les monomères Ctrl Upy et Ctrl Imine (forte instabilité en milieu réactionnel de la molécule Bbox du dernier lot reçu), montrent que seules des formulations contenant du HEMA présentent les propriétés adhésives. En effet, dès que du PEGDA est introduit dans le réseau polymère, les échantillons deviennent friables. De plus, peu de différences sont relevées entre Bbox et Ctrl Upy. En revanche, si les polymères intégrant Ctrl Imine sont collés, la force de ce collage semble plus faible et les matériaux semblent plus fragiles. En ce qui concerne les réactions aux stimuli, des meilleurs résultats sont obtenus lorsque les échantillons sont soumis à la température (70 °C) et à l'eau. Ces derniers résultats confirment l'intervention des deux dynamiques basées sur les liaisons hydrogène et imines (puisque des collages sont réalisés en intégrant seulement Ctrl Upy ou Ctrl Imine) mais un effet moins significatif de ces dernières est relevé (comme le collage des polymères intégrant Ctrl Imine est plus faible).

Afin de réaliser des caractérisations plus standards et sur des matériaux plus larges, un moule rectangulaire a été réalisé avec le même silicone flexible qu'auparavant. La Figure 15 montre une photo de ce moule ainsi qu'une photo de deux polymères rectangulaires collés entre eux. Ce collage a été réalisé de la même manière que précédemment : les deux polymères de même nature étaient placés l'un sur l'autre entre deux lames de microscope et une pression mécanique a été appliquée.



Figure 15: Photos du moule utilisé (gauche) et des échantillons à base de 10 %wt. Ctrl Upy, 0, 5 %wt. BAPO dans du HEMA et après avoir été immergés sous eau et sous pression mécanique pendant plusieurs heures (droite)

Dans le but de caractériser plus précisément la force adhésive des matériaux, des tests de pelage ont été envisagés⁴. Cependant, pour respecter certaines normes, plusieurs inconvénients sont à noter comme la nécessité d'avoir des échantillons secs. Or, lors des précédentes expériences, il a été observé que le séchage des échantillons entraînait dans la majorité des cas l'apparition de craquelures/fissures. Ensuite, un renfort doit être intégré dans chacun des polymères afin que ceux-ci ne se déchirent pas pendant le test de pelage. Deux renforts ont été testés : le premier était un quadrillage tissé tandis que le deuxième, plus efficace, consistait en un tissu. Si ce deuxième a été utilisé dans la majorité des cas (et notamment lors des tests de pelage), il engendre des ruptures dans le réseau et/ou des difficultés de photopolymérisation uniforme. Enfin, il est nécessaire que les polymères et le collage soient les plus uniformes possibles. Pour cela, différentes techniques de pression ont été essayées mais la plus efficace et régulière restait d'entourer les échantillons avec deux lames de microscope sur lesquelles la pression mécanique était appliquée grâce à une pince. La Figure 16 présente quelques photos des différents systèmes (et leurs états) juste après l'arrêt des stimuli (température et eau).



Figure 16: Photos des échantillons après avoir été immergés dans de l'eau pendant environ 24 h. (A) 10 %wt. Ctrl Upy, 0, 5 %wt. BAPO dans du HEMA ; (B) (C) 10 %wt. Bbox, 0, 5 %wt. BAPO dans du HEMA

Des essais de pelage ont pu être réalisés sur les polymères collés présentés en Figure 16. Les courbes de la charge en fonction du déplacement obtenues lors de ces tests sont présentées en Figure 17. Les différents pics observables sont caractéristiques d'une hétérogénéité dans le collage, qui peut provenir des différences de pression appliquée sur les échantillons.

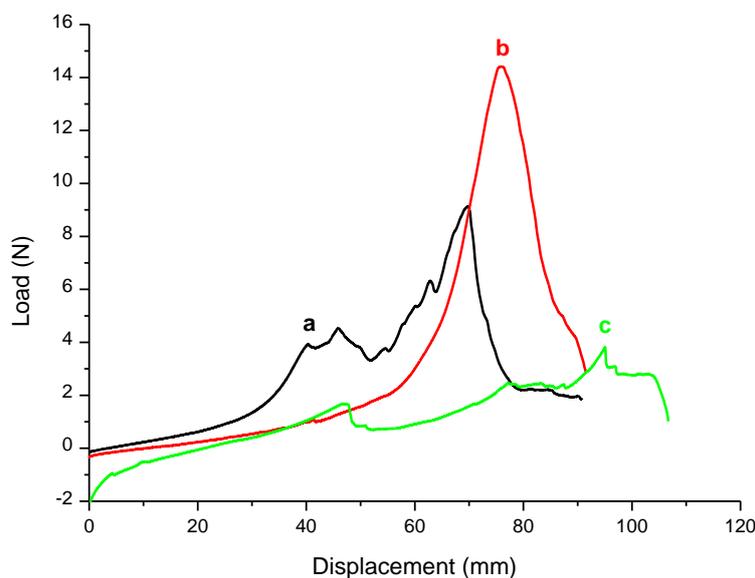


Figure 17: Courbes obtenues en tests de pelage pour les échantillons à base de (a), (b) 10 %_{wt.} Bbox, 0,5 %_{wt.} BAPO dans du HEMA et (c) 10 %_{wt.} Ctrl Upy, 0,5 %_{wt.} BAPO dans du PEGDA:HEMA

Bien que ces tests montrent qu'une optimisation du collage et des conditions expérimentales soit nécessaire, ils sont néanmoins très encourageants puisque des propriétés adhésives ont été relevées et sont suffisamment importantes pour qu'un test de pelage soit réalisable. L'origine avancée de ces propriétés d'adhésion est le remodelage du réseau à l'interface des deux polymères mis en jeu sous stimulus/stimuli : les liaisons dynamiques du polymère 1 « s'ouvriraient » et se reformeraient avec des molécules du polymère 2, créant des ponts entre les deux réseaux et assurant leur maintien. L'optimisation du système pourrait passer par une analyse plus fine et plus détaillée de deux dynamiques et de leurs interactions. Des tests de pelage de polymères sans liaisons dynamiques doivent également être réalisés pour confirmer l'apport majeur de ces dernières dans les propriétés d'adhésion. Néanmoins, qualitativement, lorsque des collages de ces réseaux (sans liaison dynamique) étaient réalisés,

les polymères collés étaient facilement détachables l'un de l'autre et il est possible que les forces engagées soient trop faibles pour être mesurées par des tests mécaniques.

5. Conclusion

Pour conclure, trois monomères synthétiques présentant une ou deux dynamiques (liaisons imines, liaisons hydrogène) ont pu être intégrés de manière efficace à un réseau polymère lors d'une photopolymérisation. Différentes caractérisations ont été réalisées, comme du RT-FTIR, de la FPT et de la photorhéologie pour prouver leur intégration dans le réseau photoréticulé sans perte majeure de réactivité. Néanmoins, leur intégration engendre une diminution des propriétés mécaniques (le modules d'Young, les contraintes et allongements maximum et à la rupture).

Deux stimuli ont été étudiés : l'eau, qui interviendrait en majorité sur les liaisons hydrogène, et la température pour la métathèse des liaisons imines. Au cours des différentes expériences, il a été constaté que l'eau (*a minima* un certain degré d'humidité) était primordiale pour l'intégrité des polymères *via* le maintien d'une certaine flexibilité pour une adaptation du réseau. Une propriété a particulièrement retenu notre attention : l'adhésion de polymères de même nature. Celle-ci, effective grâce à la formation de liaisons à l'interface des deux polymères collés, a d'ailleurs été assez efficace pour être caractérisée en tests de pelage. Enfin, des tests d'écriture laser ont été réalisés pour déterminer la précision et le contrôle de la photopolymérisation mais lors de ceux-ci, la polymérisation s'étendait au-delà de la zone irradiée, ce qui peut être causé par la diffusion de la lumière sur les échantillons (non transparents).

Pour une possible perspective de ce sujet d'étude, d'autres expériences pourraient être réalisées afin d'optimiser les propriétés adhésives ou de, pourquoi pas, obtenir un réseau auto-cicatrisant. Pour cela, il pourrait être intéressant d'intégrer les monomères synthétiques (en

proportions plus importantes) dans d'autres matrices monomère, plus flexibles. Les molécules Bbox et Ctrl Upy et Imine pourraient également être incorporées dans un même réseau. Enfin, des tests de collage de polymères de natures différentes (mais présentant au minimum un type de liaison dynamique commun) pourraient être réalisés.

Références

- (1) Hu, S.; Popielarz, R.; Neckers, D. C. Fluorescence Probe Techniques (FPT) for Measuring the Relative Efficiencies of Free-Radical Photoinitiators. *Macromolecules* **1998**, *31* (13), 4107–4113. <https://doi.org/10.1021/ma971390l>.
- (2) Malkin, A. Ya.; Isayev, A. I. INTRODUCTION. RHEOLOGY: SUBJECT AND GOALS. In *Rheology (Fourth Edition)*; Malkin, A. Ya., Isayev, A. I., Eds.; ChemTec Publishing, 2022; pp 1–8. <https://doi.org/10.1016/B978-1-927885-93-2.50008-9>.
- (3) Kausch, H.-H.; Heymans, N.; Plummer, C. J.; Decroly, P. *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*; PPUR presses polytechniques, 2001.
- (4) Li, Q.; Batra, R. C.; Graham, I.; Dillard, D. A. Examining T-Peel Specimen Bond Length Effects: Experimental and Numerical Explorations of Transitions to Steady-State Debonding. *Int. J. Solids Struct.* **2019**, *180–181*, 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2019.07.012>.
- (5) Aljuhani, M. A.; Pelletier, J. D. A.; Basset, J.-M. Imine Metathesis by Silica-Supported Catalysts Using the Methodology of Surface Organometallic Chemistry. *JoVE J. Vis. Exp.* **2019**, No. 152, e59409. <https://doi.org/10.3791/59409>.

Annexe V

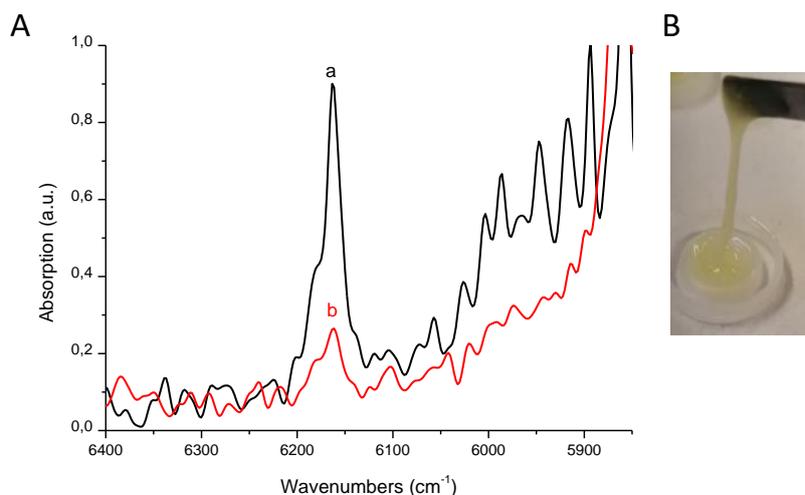


Figure S1: (A) Spectres d'absorption d'un mélange 5 %_{wt.} Bbox - 1 %_{wt.} BAPO - LA , mesurés au FTIR (a) avant et (b) après 30 s d'irradiation à 405 nm, 110 mW/cm², RT, UA et (B) photo de l'échantillon après irradiation

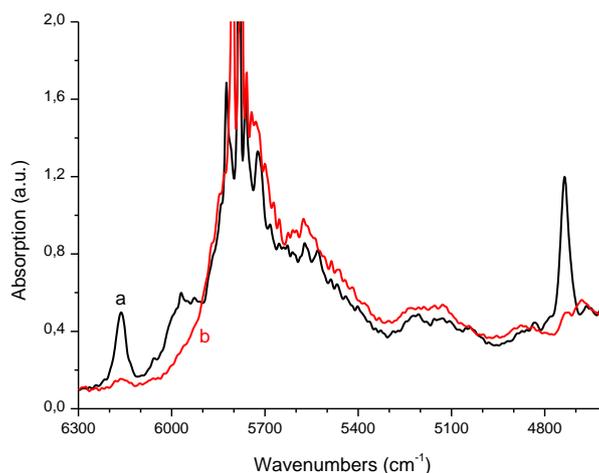


Figure S2: Spectres d'absorption d'un mélange 2 %_{wt.} Bbox - 1 %_{wt.} BAPO - PEGDA , mesurés au FTIR (a) avant et (b) après 30 s d'irradiation à 405 nm, 110 mW/cm², RT, UA

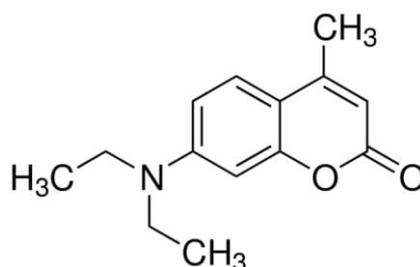


Figure S3: Structure chimique de la 7-diéthylamino-4-méthylcoumarin, fluorophore utilisé en FPT

Tableau S1 : Récapitulatifs des données mesurées lors des essais de traction pour des formulations à base de 0,5 %_{wt.} BAPO dans le mélange 1:4 PEGDA:HEMA

Entrée	Monomère dynamique (10 % _{wt.})	E_t (MPa)	σ_m (MPa)	ε_m (%)	σ_B (MPa)	ε_B (%)	Nombre d'échantillon
1	/	2283,56	60,35	22,26	50,88	61,85	4
2	Bbox	1224,77	20,00	2,32	20,00	2,32	3
3	Ctrl Imine	1529,98	39,99	5,06	24,84	20,97	6
4	Ctrl Upy	1924,76	49,6	4,52	38,19	14,21	5

Tableau S2: Récapitulatifs des données mesurées lors des essais de traction pour des formulations à base de 0,5 %_{wt.} BAPO dans le PEGDA

Entrée	Monomère dynamique (10 % _{wt.})	E_t (MPa)	σ_m (MPa)	ε_m (%)	σ_B (MPa)	ε_B (%)	Nombre d'échantillon
1	/	26,78	3,32	11,93	2,96	14,24	4
2	Ctrl Upy	41,07	2,22	5,66	2,22	5,66	1
3	Ctrl Upy	40,47	0,94	2,38	0,94	2,38	1

Tableau S3: Récapitulatifs des données mesurées lors des essais de traction pour des formulations à base de 0,5 %_{wt.} BAPO dans le HEMA

Entrée	Monomère dynamique (10 % _{wt.})	E_t (MPa)	σ_m (MPa)	ε_m (%)	σ_B (MPa)	ε_B (%)	Nombre d'échantillon
1	/	1973,70	53,00	3,70	53,00	3,70	4
2	Ctrl Imine	1347,54	29,10	3,30	29,10	3,30	1
3	Ctrl Upy	2390,40	44,22	2,02	44,22	2,02	4

Chapitre III : Perspective – Réseaux polymères dynamiques basés sur la photoisomérisation de molécules azoïques

1. Généralités et objectifs

Les molécules de type azobenzène sont des molécules azoïques non substituées par un groupement amine, présentant très peu voire pas de fluorescence¹. La substitution de ces composés par un groupe halogène, alkyle, acyle ou nitro n'entraîne que peu de modification du spectre d'absorption, tout comme la polarité du solvant a une faible influence sur ce dernier. Par soucis de clarté, les caractéristiques pour les molécules de type aminoazobenzènes et de type pseudo-stilbène ou push-pull ne seront pas évoquées.

Le processus d'isomérisation des composés de type azobenzène, dépendant des substitutions de la molécule, conduit à deux formes possibles, *i.e.* la forme *cis* et la forme *trans* comme montré en Figure 1 pour l'azobenzène non substitué, présentant des caractéristiques énergétiques (l'isomère *trans* présente une configuration plus stable que l'isomère *cis*), géométriques et optiques différentes (*e.g.* diminution de la distance des carbones en *para* des cycles benzènes de 9,0 à 5,5 Å)¹. Des modifications importantes du spectre d'absorption sont notamment relevées pour les deux différentes configurations : par exemple pour l'azobenzène, une bande d'absorption peu intense dans le visible correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{max} = 443 \text{ nm}$; $\epsilon = 510 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et une bande d'absorption intense dans l'UV correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{max} = 319 \text{ nm}$; $\epsilon = 22000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) sont déterminées sur le spectre d'absorption de sa forme *trans* tandis que, pour la forme *cis*, ces bandes sont décalées à, respectivement, 440 nm ($\epsilon = 1500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 260 nm ($\epsilon = 7000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)².

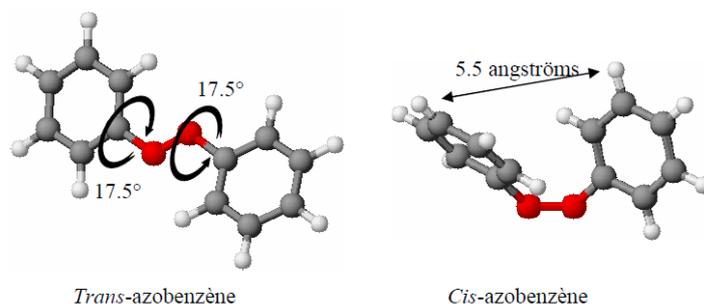


Figure 1: Structures des formes *cis* et *trans* de l'azobenzène¹

Le processus d'isomérisation peut, pour ces composés, être déclenché thermiquement ou sous irradiation. Quelle que soit la nature du déclenchement, le rendement quantique d'isomérisation des formes *cis* vers *trans*, noté $\phi_{cis \rightarrow trans}$, est plus important que le rendement quantique d'isomérisation des formes *trans* vers *cis*, noté $\phi_{trans \rightarrow cis}$. En ce qui concerne l'isomérisation thermique, sa vitesse dépend fortement du type de mécanisme d'isomérisation, donc de la nature des substituants chimiques. Qu'elle soit réalisée en masse ou en solution, cette isomérisation suit dans la majorité des cas une cinétique du premier ordre et est peu influencée par la nature du solvant¹.

Le processus de photoisomérisation des composés de type azobenzène est complexe et a été initialement expliqué par deux mécanismes : une rotation autour de la liaison $N = N$ qui perd alors son caractère de double liaison (par analogie avec la molécule de stilbène ou une inversion des doublets libres présents sur l'azote qui entraîne une modification de l'angle $C - N - N$ (proposé par Curtin en 1966³)). Cependant, aucun de ces processus n'expliquait l'ensemble des résultats obtenus expérimentalement, notamment les mécanismes impliqués dans l'excitation et la désexcitation des états électroniques $n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$. La violation de la loi de Kasha, stipulant que l'émission d'un photon ne se produit, avec un rendement appréciable, qu'à partir de l'état excité le plus bas (pour une multiplicité donnée), s'explique par les grands écarts d'énergie entre les états excités. Par la suite, selon les niveaux d'énergie impliqués (notamment le niveau excité S_2) et aussi l'encombrement stérique de la molécule, le mécanisme

d'inversion concerté (*i.e.* au cours duquel les cycles benzéniques basculent de façon concertée) a été envisagé⁴. Grâce aux avancées technologiques des méthodes de caractérisation (*e.g.* spectroscopies *pico-* et *femto-*secondes)^{5,6}, des progrès ont été réalisés dans la compréhension du mécanisme impliqué bien que ce dernier soit toujours incertain et que des recherches continuent d'être effectuées dans ce domaine.

L'intégration de composés azoïques dans une matrice polymère peut être réalisée *via* deux voies différentes : par leur insertion/piégeage dans le réseau 3D du polymère ou par liaison covalente avec la structure du polymère, que ce soit dans sa chaîne principale ou en tant que groupement pendent⁷. En toute logique, les processus d'isomérisations thermiques et/ou photochimiques (*i.e.* sous irradiation UV ou visible) dépendent fortement des propriétés structurales du polymère, notamment de la mobilité des chaînes et, par conséquent, de la taille de la molécule, de l'état du polymère (*i.e.* en solution, vitreux, caoutchoutique). Par exemple, un volume libre minimum de $0,12 \text{ nm}^3$ est nécessaire pour permettre la photoisomérisation de la molécule d'azobenzène^{2,8}. De plus, la photoisomérisation d'un composé *trans* en composé *cis*, qui suit une cinétique du premier ordre, est plus rapide pour un polymère en solution ou à l'état caoutchoutique ($T > T_g$) que pour un polymère à l'état vitreux ($T < T_g$). Par ailleurs, dans ce dernier cas de figure, l'isomérisation n'est possible que si la matrice polymère présente une flexibilité suffisante⁹.

Lorsque les composés azoïques se trouvent dans des groupements pendants, une composition identique, *i.e.* le même ratio d'isomères *trans* et *cis*, à l'état stationnaire est relevée pour des polymères en solution (quelle que soit la concentration) ou caoutchoutique tandis qu'une plus faible quantité d'isomère *cis* est détectée pour un polymère à l'état vitreux. Ceci est le résultat d'un composé *trans* plus stable (donc en quantité initiale plus importante) et d'un taux de conversion *trans* → *cis* plus faible¹. Lorsque les groupes azoïques sont intégrés dans

la chaîne polymère principale, des taux de conversion très différents sont mesurés pour des isomérisations en solution (conversion beaucoup plus efficace) ou en masse.

Tout comme pour la photoisomérisation, différents paramètres vont influencer l'isomérisation thermique, dont la nature du composé azoïque (sa substitution)^{10,11} mais aussi la nature de la matrice polymère dans laquelle est intégrée le composé azoïque^{11,12}. De plus, il a été montré au cours de différentes études que l'isomérisation thermique est plus efficace lorsque le composé est piégé dans la matrice polymère plutôt que lié à elle¹²⁻¹⁴. Contrairement à la photoisomérisation, l'isomérisation thermique des composés liés de manière covalente au polymère suit, lorsque ces derniers se trouvent dans un état vitreux, une cinétique en deux étapes : dans un premier temps, les composés *cis* se trouvant dans une partie contrainte de la phase vitreuse subissent rapidement une isomérisation en composés *trans* (plus stables) et dans un deuxième temps, le système suit une loi du premier ordre, similaire à celle suivie lors de l'isomérisation des polymères caoutchoutiques¹³.

Les polymères intégrant des composés azoïques dans leurs structures peuvent être utilisés pour différentes applications grâce à leurs propriétés variées et contrôlables¹⁵. Ainsi, ces composés ont été employés dans le domaine biomédical^{16,17}, le domaine des polymères à empreinte moléculaire (MIPs) photosensibles¹⁸, pour le stockage d'informations et d'énergie¹⁹⁻²¹ ou encore pour des dispositifs photoniques ou microfluidiques photo-contrôlables^{22,23}. Les propriétés mécaniques de certains composés polymères comportant ces dérivés d'azobenzène peuvent également être modifiés : le matériau subit alors une photo-fluidisation ou une transition de phase solide à liquide réversible (RSLPT) au cours desquelles il va être assoupli²⁴⁻²⁶.

Le but de cette étude est donc l'intégration d'un dérivé d'azobenzène photoisomérisable, nommé VS63, au sein d'un réseau polymère pour une modification photo-contrôlée des propriétés du polymère obtenu. Notamment, lors de la photoisomérisation, une modification de la longueur des liaisons pourrait permettre un remodelage de l'objet dans son intégralité, comme décrit en Figure 2.

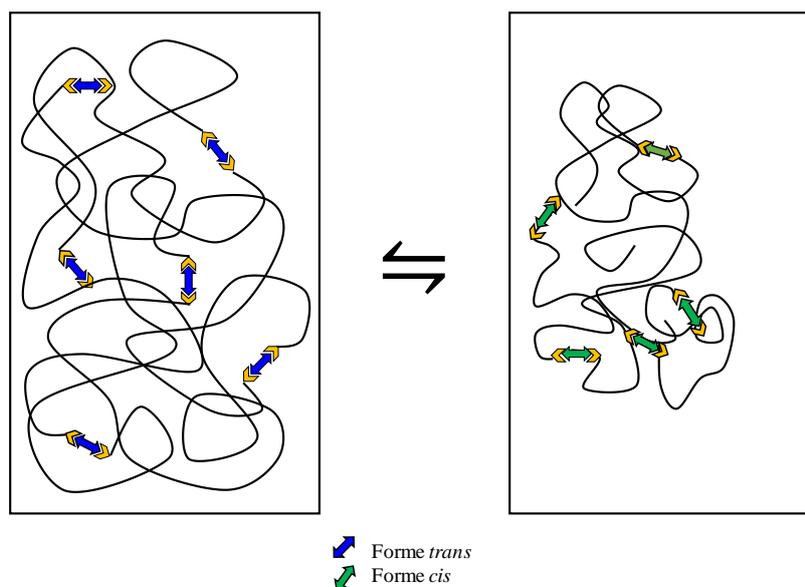


Figure 2: Illustration schématique de la modification sous irradiation du réseau polymère après intégration du VS63

Afin que cette molécule, dont la structure est présentée en Figure 3, synthétisée par nos collaborateurs de l'équipe de Matteo Mauro (Université de Strasbourg), soit intégrée dans le réseau polymère lors de la photopolymérisation, elle a été substituée à ses extrémités par des groupements acrylates. Si différents tests, notamment la mesure des spectres d'absorption, ont été effectués en solvant et en monomère, ils ne représentent que le début des recherches pouvant être réalisées (*e.g.* intégration de cette molécule dans le polymère en solution, dans la chaîne principale et caractérisation du réseau obtenu). Ce chapitre est donc présenté en tant que perspective pour un futur travail.

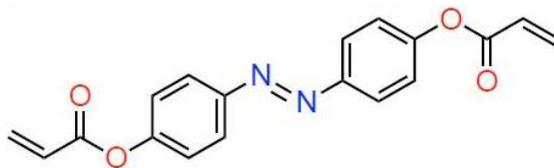


Figure 3: Structure chimique du composé VS63, dérivé d'un azobenzène

2. Étude réalisée

Le but étant d'intégrer cette molécule dans un polymère obtenu par photopolymérisation, l'oxyde de phenylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine (BAPO), un photoamorceur (PI) de type I classique, a été choisi tandis que trois monomères ont été choisis : l'hydroxyéthyl de méthacrylate (HEMA), le polyéthylène glycol 600 diacrylate (PEGDA) et un mélange de ces deux monomères en ratio 4 :1 HEMA : PEGDA, appelé MixM. Les structures chimiques de ces trois composés sont rappelées en Figure 4.

La majorité des tests ont été réalisés lors d'un stage au sein de l'équipe du Pr. Ortyl J. dans le laboratoire de Photochimie et de Spectroscopie Optique de l'Université de Technologie de Cracovie.

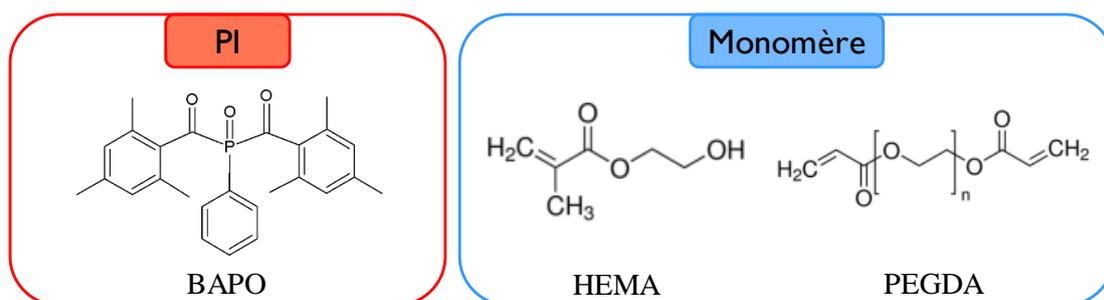


Figure 4: Structures chimiques du PI et des monomères utilisés dans cette étude

Dans un premier temps, les spectres d'absorption ainsi que les photolyses (irradiation avec une LED Thorbarlbs, 395 ou 455 nm, 20/100/500 mA à 25 °C) du VS63 et du BAPO (1 mg) ont été réalisés dans de l'acétonitrile (ACN – 50 mL), solvant polaire aprotique. Un exemple des graphiques obtenus est donné en Figure 5.

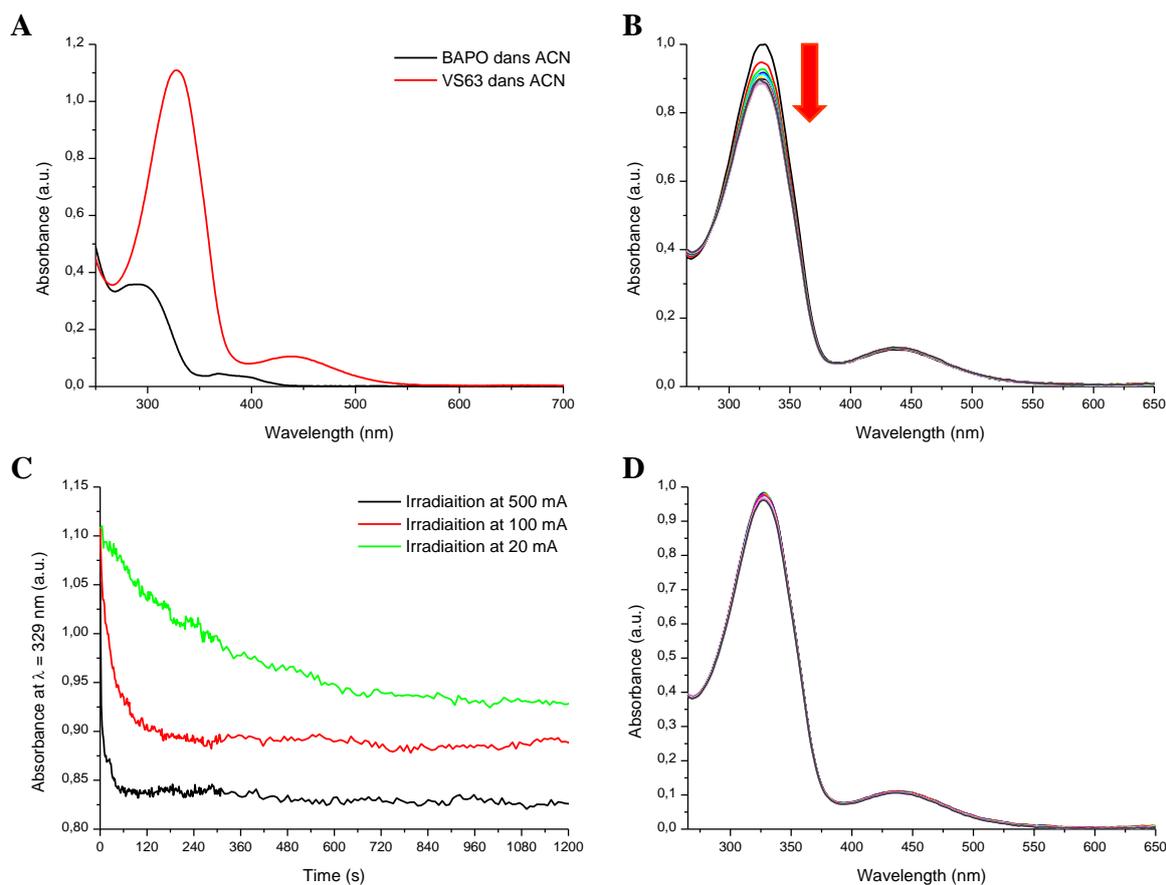


Figure 5: (A). Spectres d'absorption UV-Visible du BAPO et VS63 dans de l'ACN ; (B). Photolyse du VS63 dans de l'ACN pour une irradiation à 395 nm, 100 mA, 25 °C pendant 20 min ; (C). Évolution du pic à $\lambda_{max} = 329$ nm pour une irradiation à 395 nm, 20, 100 et 500 mA, 25 °C pendant 20 min ; (D). Photolyse du VS63 dans de l'ACN pour une irradiation à 455 nm, 500 mA, 25 °C pendant 20 min

La photolyse du BAPO conduit très rapidement à une forte diminution, voire à une disparition, du pic d'absorbance, indiquant la décomposition de la molécule et confirmant sa réactivité en tant que PI. Pour la photolyse du VS63 en ACN à 395 nm (Figure 5.B.), une diminution assez marquée du pic à 320 nm et une très faible augmentation du pic à 440 nm sont relevées au cours de l'irradiation. Ces modifications sont attribuées au passage d'une forme *trans* vers une forme *cis*. Comme le montre le graphique en Figure 5.C., l'isomérisation de ce dérivé d'azobenzène est d'autant plus efficace que la puissance d'irradiation est importante. Des irradiation à 395 nm mais à plus forte puissance, *i.e.* 8 W/cm², ont été réalisées et montrent une augmentation du pic à 440 nm plus marquée. De plus, on remarque un changement de couleur très marquée de la formulation avant et après irradiation (Figure 6). En

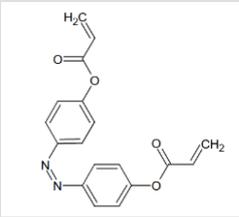
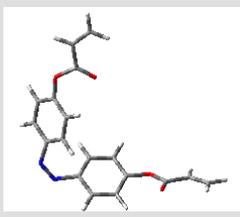
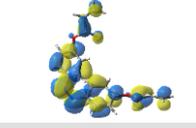
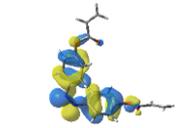
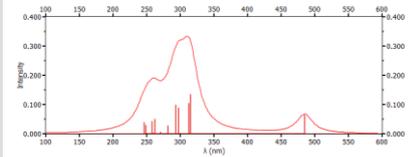
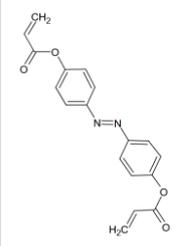
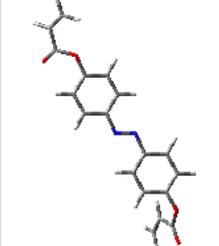
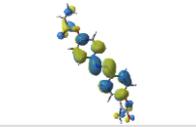
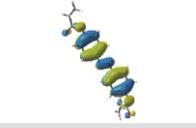
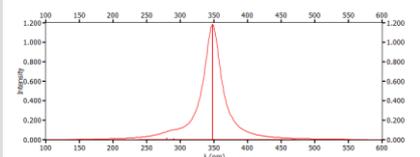
opposition à ces résultats, la photolyse du VS63 en ACN par irradiation à 455 nm (Figure 5.D.) montre une moins bonne efficacité avec notamment une variation moins marquée du pic à 320 nm, caractéristique de la forme *trans* de la molécule.



Figure 6: Photos du VS63 dans de l'ACN avant (à droite) et après (à gauche) irradiation à 395 nm, 8 W/cm², température ambiante

Pour confirmer l'attribution de chaque pic à la forme correspondante du VS63, les structures chimiques optimisées des formes *cis* et *trans* ainsi que leurs orbitales moléculaires frontières, *i.e.* l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO), ont été calculées théoriquement (selon la méthode uB3LYP/6-31G) et sont présentées, avec les spectres d'absorption théoriques correspondants en Tableau 1. Les spectres théoriques calculés confirment que le pic aux alentours de 320 nm correspond majoritairement à la forme *trans* tandis que le pic à environ 440 nm marque la présence initiale de la forme *cis*. De plus, ce deuxième pic ne semble pas subir de variation importante au cours de l'irradiation, ce qui est être expliqué par une isomérisation *trans* → *cis* plus favorable (le facteur F étant théoriquement bas, indiquant une transition peu permise).

Tableau 1: Structures chimiques optimisées des isomères *cis* et *trans* du VS63, ainsi que les orbitales LUMO et HOMO et les spectres d'absorption théoriques correspondants

Molécule étudiée	Aperçu molécule optimisée	HOMO/LUMO	Spectre d'absorption UV-Visible théorique
 <p>$C_{18}H_{14}N_2O_4$ Cis</p>		 <p>LUMO</p>  <p>HOMO</p>	 <p>(100 nm < λ < 600 nm) $\lambda_{max} = 313$ nm F= 0.105 $\lambda_{max} = 485$ nm F= 0.064 $\lambda_{max} = 262$ nm F= 0.051</p>
 <p>$C_{18}H_{14}N_2O_4$ Trans</p>		 <p>LUMO</p>  <p>HOMO</p>	 <p>(100 nm < λ < 600 nm) $\lambda_{max} = 348$ nm F= 1.183 $\lambda_{max} = 280$ nm F= 0.018</p>

Deux formulations contenant 2 %_{wt.} de VS63 et 1 %_{wt.} de BAPO dans du HEMA et le MixM ont été réalisées afin de mesurer les spectres d'absorption sous irradiation du VS63 en monomère. Les spectres d'absorption résultant de l'irradiation dans le HEMA sont donnés à titre d'exemple en Figure 7. La première remarque vient de la qualité des spectres obtenus : en effet, les spectres sont beaucoup moins bien définis dans les longueurs d'onde ultraviolettes. Ensuite, même pour des irradiations à 500 mA, les modifications restent faibles, indiquant une isomérisation plus compliquée dans le HEMA et dans le MixM qu'en solvant. Si ceci peut logiquement être expliqué par la forte diminution du volume libre disponible pour le VS63, il indique également qu'une irradiation plus puissante pourrait être nécessaire pour une photoisomérisation, et donc un contrôle des propriétés optiques, efficace.

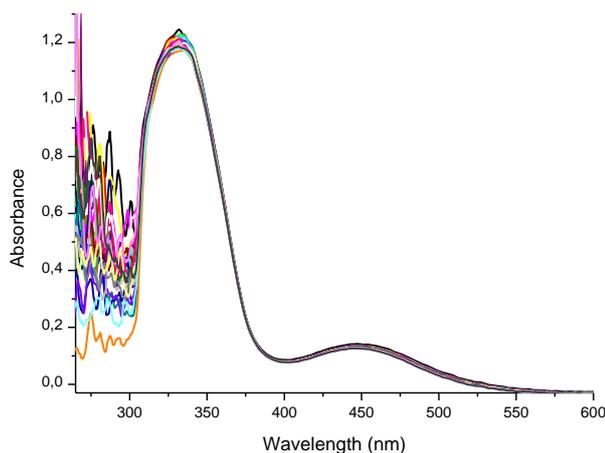


Figure 7: Suivi de l'absorption UV-Visible au cours de l'irradiation à 395 nm, 500 mA, 25 °C pendant 20 min de la formulation à base de VS63 et de BAPO dans du HEMA

Pour mesurer l'impact du VS63 sur la photopolymérisation, des suivis de polymérisation en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été effectués. Les échantillons ont été réalisés dans un premier temps en épaisseur (quelques millimètres) puis en films minces (entre deux feuilles de polypropylène), puisque la couleur intense du VS63 ne permet ni le suivi en FTIR ni la photopolymérisation d'échantillons épais à cause d'une pénétration trop limitée de la lumière (*i.e.* effet de filtre interne – voir Figure 5.A.).

Comme montré en Figure 8, la concentration en VS63 et en BAPO ainsi que le monomère ont un impact direct sur la cinétique de photopolymérisation et sur le taux de conversion finale. Ainsi, des cinétiques plus rapides sont obtenues pour une concentration en BAPO plus importante. De plus, une cinétique plus rapide mais une conversion plus faible sont relevées avec le PEGDA (courbe **a**) par rapport au HEMA (courbe **b**), qui peut être expliqué par une constante de propagation des fonctions acrylates plus grande que celle des méthacrylates et une différence de fonctionnalité entre les deux monomères. Le mélange de ces monomères conduit également une diminution du taux de conversion (courbes **c**, **d** et **e**). Enfin, comme montré par les courbes **d** et **e**, une concentration plus importante en VS63 (3 %_{wt.} plutôt

que 1 %_{wt.} par rapport au monomère) diminue considérablement la cinétique et le taux de conversion (de 90 à 82 % de conversion).

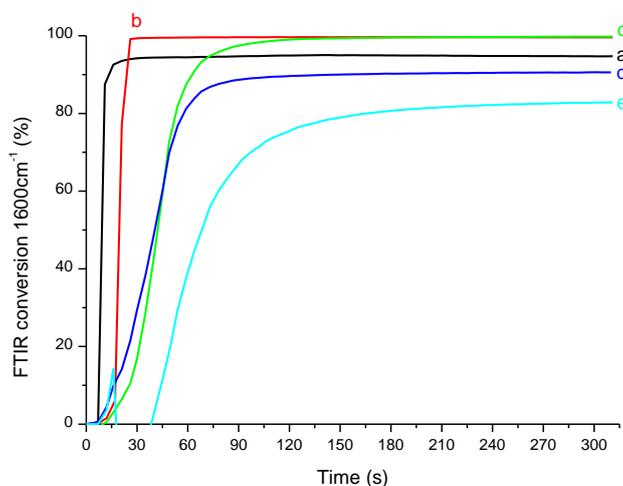


Figure 8: Taux de conversion FTIR en fonction du temps lors d'une irradiation à 405 nm, 1,2 A, pendant 300 s (début de l'irradiation à $t = 7$ s), pour des échantillons minces composés de (a) 1 %_{wt.} VS63, 5 %_{wt.} BAPO dans du PEGDA ; (b) 1 %_{wt.} VS63, 5 %_{wt.} BAPO dans du HEMA ; (c) 1 %_{wt.} VS63, 0,5 %_{wt.} BAPO dans un mélange 1 :1 PEGDA :HEMA ; (d) 1 %_{wt.} VS63, 0,5 %_{wt.} BAPO dans du MixM et (e) 3 %_{wt.} VS63, 0,5 %_{wt.} BAPO dans du MixM

Ces suivis FTIR de photopolymérisation ont été réalisés pour observer si la concentration en VS63 avait un impact sur la cinétique et le taux de conversion final. En toute logique, l'objectif est de trouver la quantité maximale en VS63 pouvant être intégrée dans le réseau polymère sans affecter les performances de la photopolymérisation de ce dernier. En effet, une concentration plus grande en VS63, et donc en fonctions photoisomérisables, permettrait une modification plus conséquente du réseau (par modification des distances entre les points de réticulations). L'étape suivante serait donc de déterminer, pour différentes concentrations en VS63 en **polymère**, si des modifications des spectres d'absorption sont mesurées sous irradiation et si une modification de la structure du réseau polymère dans son ensemble est possible.

3. Conclusion

Pour conclure, une modification sous irradiation des spectres d'absorption a été mesurée, que ce soit en solvant ou en monomère, prouvant l'isomérisation du VS63. Cependant, une forte perte d'efficacité est relevée lorsque ce dérivé d'azobenzène est introduit dans le réseau polymère à cause d'un effet de filtre interne et/ou d'une mobilité de chaîne trop réduite (à cause du réseau polymère dans lequel le VS63 est intégré). Une autre limitation à ce système est le pourcentage de VS63 pouvant être introduit dans la matrice polymère : la solubilité en monomère industriel est relativement basse et, le VS63 étant de couleur orange, l'effet de filtre interne survient à de faibles quantités introduites, rendant impossible la photopolymérisation de composés épais. En effet, l'intégralité du polymère final, intégrant le VS63 et les autres monomères, doit pouvoir être irradié pour permettre la photoisomérisation d'un maximum de fonctions réactives et une modification du réseau plus efficace.

Afin de contrer les effets observés lors du passage solvant vers monomère, un changement de monomère pourrait être réalisé pour l'obtention de chaînes plus flexibles ou l'obtention d'un polymère dont la température de transition vitreuse serait inférieure à la température de travail. Une autre solution à étudier serait le chauffage du monomère/polymère (en deçà ou au-delà de sa T_g) afin de diminuer sa viscosité et augmenter l'efficacité de l'isomérisation.

Références

- (1) Delorme, N. Elaboration de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable. Thèse, Université du Maine, 2004.
- (2) Zollinger, H. *Azo and Diazo Chemistry; Aliphatic and Aromatic Compounds.*; Interscience Publishers: New York, 1961.
- (3) Curtin, D. Y.; Grubbs, E. J.; McCarty, C. G. Uncatalyzed Syn-Anti Isomerization of Imines, Oxime Ethers, and Haloimines¹. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88 (12), 2775–2786. <https://doi.org/10.1021/ja00964a029>.
- (4) Cattaneo, P.; Persico, M. An Abinitio Study of the Photochemistry of Azobenzene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1 (20), 4739–4743. <https://doi.org/10.1039/A905055H>.
- (5) Fujino, T.; Arzhantsev, S. Yu.; Tahara, T. Femtosecond/Picosecond Time-Resolved Spectroscopy of Trans- Azobenzene: Isomerization Mechanism Following S₂(Ππ*) ← S₀Photoexcitation. *BCSJ* **2002**, 75 (5), 1031–1040. <https://doi.org/10.1246/bcsj.75.1031>.
- (6) Nägele, T.; Hoche, R.; Zinth, W.; Wachtveitl, J. Femtosecond Photoisomerization of Cis-Azobenzene. *Chemical Physics Letters* **1997**, 272 (5), 489–495. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00531-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00531-9).
- (7) Xie, S.; Natansohn, A.; Rochon, P. Recent Developments in Aromatic Azo Polymers Research. *Chem. Mater.* **1993**, 5 (4), 403–411. <https://doi.org/10.1021/cm00028a003>.
- (8) Naito, T.; Horie, K.; Mita, I. The Effect of Polymer Rigidity on Photoisomerization of 4-Dimethylamino-4'-Nitroazobenzene. *Polym J* **1991**, 23 (6), 809–813. <https://doi.org/10.1295/polymj.23.809>.
- (9) Eisenbach, C. D. Isomerization of Aromatic Azo Chromophores in Poly(Ethyl Acrylate) Networks and Photomechanical Effect. *Polymer* **1980**, 21 (10), 1175–1179. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90083-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90083-X).
- (10) Barrett, C.; Natansohn, A.; Rochon, P. Cis-Trans Thermal Isomerization Rates of Bound and Doped Azobenzenes in a Series of Polymers. *Chem. Mater.* **1995**, 7 (5), 899–903. <https://doi.org/10.1021/cm00053a014>.
- (11) Sarkar, N.; Sarkar, A.; Sivaram, S. Isomerization Behavior of Aromatic Azo Chromophores Bound to Semicrystalline Polymer Films. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 81 (12), 2923–2928. <https://doi.org/10.1002/app.1742>.
- (12) Barrett, C.; Natansohn, A.; Rochon, P. Thermal Cis-Trans Isomerization Rates of Azobenzenes Bound in the Side Chain of Some Copolymers and Blends. *Macromolecules* **1994**, 27 (17), 4781–4786. <https://doi.org/10.1021/ma00095a019>.

- (13) Paik, C. S.; Morawetz, H. Photochemical and Thermal Isomerization of Azoaromatic Residues in the Side Chains and the Backbone of Polymers in Bulk. *Macromolecules* **1972**, *5* (2), 171–177. <https://doi.org/10.1021/ma60026a015>.
- (14) Sekkat, Z.; Morichère, D.; Dumont, M.; Loucif-Saïbi, R.; Delaire, J. A. Photoisomerization of Azobenzene Derivatives in Polymeric Thin Films. *Journal of Applied Physics* **1992**, *71* (3), 1543–1545. <https://doi.org/10.1063/1.351228>.
- (15) Wang, X. *Azo Polymers - Synthesis, Functions and Applications*; Springer Berlin, Heidelberg, 2017.
- (16) Cheng, H.-B.; Zhang, S.; Qi, J.; Liang, X.-J.; Yoon, J. Advances in Application of Azobenzene as a Trigger in Biomedicine: Molecular Design and Spontaneous Assembly. *Advanced Materials* **2021**, *33* (26), 2007290. <https://doi.org/10.1002/adma.202007290>.
- (17) Ji, W.; Wu, Q.; Han, X.; Zhang, W.; Wei, W.; Chen, L.; Li, L.; Huang, W. Photosensitive Hydrogels: From Structure, Mechanisms, Design to Bioapplications. *Sci. China Life Sci.* **2020**, *63* (12), 1813–1828. <https://doi.org/10.1007/s11427-019-1710-8>.
- (18) Wei, Y.; Tang, Q.; Gong, C.; Lam, M. H.-W. Review of the Recent Progress in Photoresponsive Molecularly Imprinted Polymers Containing Azobenzene Chromophores. *Analytica Chimica Acta* **2015**, *900*, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.022>.
- (19) Colquhoun, H. M. Materials That Heal Themselves. *Nature Chem* **2012**, *4* (6), 435–436. <https://doi.org/10.1038/nchem.1357>.
- (20) Ikeda, T.; Tsutsumi, O. Optical Switching and Image Storage by Means of Azobenzene Liquid-Crystal Films. *Science* **1995**, *268* (5219), 1873–1875. <https://doi.org/10.1126/science.268.5219.1873>.
- (21) Wu, S.; Butt, H.-J. Solar-Thermal Energy Conversion and Storage Using Photoresponsive Azobenzene-Containing Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2020**, *41* (1), 1900413. <https://doi.org/10.1002/marc.201900413>.
- (22) Priimagi, A.; Shevchenko, A. Azopolymer-Based Micro- and Nanopatterning for Photonic Applications. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2014**, *52* (3), 163–182. <https://doi.org/10.1002/polb.23390>.
- (23) Ikeda, T.; Mamiya, J.; Yu, Y. Photomechanics of Liquid-Crystalline Elastomers and Other Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (4), 506–528. <https://doi.org/10.1002/anie.200602372>.

- (24) Xu, W.-C.; Sun, S.; Wu, S. Photoinduced Reversible Solid-to-Liquid Transitions for Photoswitchable Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (29), 9712–9740. <https://doi.org/10.1002/anie.201814441>.
- (25) Xu, G.; Li, S.; Liu, C.; Wu, S. Photoswitchable Adhesives Using Azobenzene-Containing Materials. *Chemistry – An Asian Journal* **2020**, *15* (5), 547–554. <https://doi.org/10.1002/asia.201901655>.
- (26) Weis, P.; Tian, W.; Wu, S. Photoinduced Liquefaction of Azobenzene-Containing Polymers. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (25), 6494–6505. <https://doi.org/10.1002/chem.201704162>.

Conclusion et perspectives

Au cours de cette dernière partie, deux systèmes à base de monomères présentant différentes dynamiques ont été étudiés dans le but d'obtenir des polymères modifiables sous stimuli. Avant l'étude expérimentale, un état de l'art non exhaustif a été présenté pour introduire plus précisément le concept de réseau covalent adaptable (CAN) et les dynamiques en jeu. Les monomères utilisés ont été synthétisés par deux équipes de collaborateurs et présentaient des fonctions (méth)acrylates en bout de chaîne afin d'être intégrées dans le réseau photopolymère global.

Le premier monomère présentait une double dynamique basée sur des liaisons imines et hydrogènes. Des molécules présentant une seule dynamique, dites de « contrôle », ont également été testées. Différentes méthodes de caractérisation des propriétés photochimiques (RT-FTIR, FPT...) et thermomécaniques (photorhéologie, essais de traction) ont été réalisées. Des propriétés pouvant être exploitées pour des applications concrètes sont également présentées.

Le deuxième monomère, peu étudié par manque de temps, se basait sur une photoisomérisation pour modifier la structure du réseau. En effet, un changement notable de longueur de liaisons lors du passage de la forme *trans* à la forme *cis* du monomère synthétisé pourrait permettre une adaptation du réseau polymère sous irradiation. Des suivis d'absorption UV-Visible ont été réalisés sous irradiation (en solvant et en monomère) et confirment la capacité du réseau à être isomérisé. Cependant, des tests complémentaires, notamment l'irradiation de ces systèmes après photopolymérisation, doivent encore être conduits pour vérifier l'adaptabilité du réseau final.

*CONCLUSION
GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES*

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont été financés par la région Grand-Est au travers du projet Matière Informée Programmable Pour l'Impression 4D (MIPPI4D). Ce projet regroupe 9 centres de recherche répartis en Alsace, Lorraine et Champagne-Ardenne dont l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse.

Les différentes études réalisées peuvent être regroupées autour de deux axes de recherche principaux : (i) l'utilisation d'une irradiation proche infrarouge (NIR) pour amorcer la polymérisation (**Partie II**) et (ii) la modification du réseau polymère par intégration de liaison dynamique ou de fonctions stimulables (**Partie IV**). Des recherches complémentaires ont été effectuées pour étudier la photopolymérisation d'échantillons épais en conditions difficiles, à savoir des échantillons chargés et/ou présentant des zones d'ombre (**Partie III**).

Ainsi, dans la **Partie II**, plusieurs systèmes ont été mis au point dans l'optique d'amorcer la réaction de polymérisation grâce à une irradiation NIR. Dans notre cas, deux avantages ont été utilisés pour justifier l'utilisation de ces longueurs d'onde, moins énergétiques : leur plus grande pénétration au sein du matériau, permettant d'atteindre un plus grand nombre d'espèces réactives, et leur plus grande sûreté pour le manipulateur. Sur les trois systèmes étudiés, deux se sont basés sur l'important effet photothermique engendré à ces longueurs d'onde pour amorcer une polymérisation thermique photoinduite. Si cette voie diffère de l'objectif initial d'obtenir des réactions purement photochimiques, elle permet néanmoins de profiter des avantages de la photochimie (*i.e.* un contrôle spatial et temporel) et de réduire, par comparaison avec une polymérisation thermique classique, les coûts énergétiques. Le troisième système se basait quant à lui sur l'Upconversion par annihilation des états triplet-triplet. Ce concept, assez novateur et étudié pour la première fois au sein de l'équipe, offre la possibilité de générer une lumière bleue dans l'ensemble de l'échantillon à

partir d'une irradiation proche infrarouge. Cependant, une intensité lumineuse insuffisante pour amorcer la photopolymérisation a été observée pour les systèmes étudiés et n'a pas permis d'obtenir des polymères.

Dans la **Partie III** de ce manuscrit, deux voies de polymérisations basées sur une polymérisation frontale (PF) et la chimiluminescence (CL) ont été étudiées. L'efficacité de la première (la PF) a permis la polymérisation photoinduite de polymères épais ($> 3 \text{ cm}$). La deuxième voie, dont le but était d'utiliser la chimiluminescence comme source d'irradiation ponctuelle dans un milieu réactionnel unique (regroupant les systèmes de CL et de polymérisation), n'a pas permis l'obtention de polymère.

Le deuxième axe de recherche de cette thèse, présenté en **Partie IV**, était la mise au point de systèmes dynamiques et réversibles présentant des propriétés mécaniques conséquentes pour, après optimisation, des applications en impression 4D. Deux collaborations académiques, avec une équipe de l'Institut Charles Sadron (ICS) et une équipe de l'Université de Strasbourg, ont permis de tester des monomères synthétiques intégrant différents types de liaisons dynamiques : des liaisons imines (covalentes) et hydrogène (supramoléculaire) pour le premier et des liaisons photoisomérisables pour le deuxième. Les stimuli envisagés sont donc, respectivement, l'eau et/ou la température et la lumière. Pour le premier cas (monomère dynamique provenant de l'ICS), après différentes caractérisations dont de photorhéologie et des essais de traction, l'utilisation des polymères obtenus comme matériel autocicatrisant a été proposé, sans succès. Une concentration trop faible en liaisons dynamiques et un réseau réticulé trop rigide peuvent expliquer ces résultats. Les propriétés adhésives de ces polymères, notées au cours des différentes expériences, ont néanmoins pu être mises à profit et caractérisées. Pour le deuxième monomère, de nombreuses recherches restent à être menées mais un réseau

polymère très flexible sera également nécessaire pour permettre la photoisomérisation et donc l'adaptation après une diminution des longueurs de liaisons. Une deuxième limitation de l'utilisation de ce monomère en photopolymérisation provient de sa couleur de de l'effet de filtre interne engendré.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse présentent de bonnes pistes de recherche pour des systèmes appliqués à l'impression 3D/4D. En effet, l'utilisation des systèmes optimisés de la Partie II ou III en impression 3D pourrait permettre une augmentation des vitesses d'impression et/ou une étape de post-traitement réduite sous irradiation NIR. Quant aux systèmes de la Partie IV, une impression 4D serait envisageable grâce aux propriétés réversibles mises en avant.

En parallèle de ce travail de thèse, un étudiant en stage a été supervisé et une participation au salon Global Industrie a été réalisée (avec réalisation sur place d'objet grâce à une imprimante 3D Liquid Crystal) aux côtés des instituts Mica Carnot. Une valorisation de ces résultats a été réalisée par deux articles publiés dans des journaux internationaux à comité de lecture et une présentation orale récompensée au 6th European Symposium of Photopolymer Science (ESPS). La présentation réalisée à ce congrès a par ailleurs été récompensée par le prix de la meilleure présentation dans la catégorie Photoamorceurs.

PARTIE
EXPÉRIMENTALE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1.	SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE-PROCHE INFRAROUGE	348
2.	SPECTROSCOPIE D'EMISSION	348
3.	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (SUIVIE EN TEMPS REEL).....	349
4.	SUIVI DE POLYMERISATION PAR CAMERA THERMIQUE	351
5.	(PHOTO)CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC).....	352
6.	FLUORESCENCE PROBE TECHNOLOGY (FPT).....	354
7.	PHOTORHEOLOGIE	355
8.	TESTS MECANIKES : ESSAIS DE TRACTION	356
9.	ECRITURE LASER.....	357
	<i>REFERENCES</i>	358

1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible-Proche infrarouge

La spectroscopie d'absorption est une technique de caractérisation non destructive qui consiste à irradier un échantillon *via* une source polychromatique afin de déclencher, par l'apport d'une quantité d'énergie correspondante à la différence de niveaux d'énergie, des transitions électroniques des espèces du milieu réactionnel. Ces dernières se traduisent alors par une absorption aux longueurs d'onde correspondantes.

En pratique, une mesure de l'intensité lumineuse est réalisée après passage du rayon lumineux dans l'échantillon. À partir de cette intensité, notée I , et de l'intensité initiale notée I_0 , le spectrophotomètre mesure l'absorption A selon l'équation suivante : $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$. Outre la détermination du spectre d'absorption d'un composé ou d'un système entier, l'absorption, reliée à la concentration c , à la longueur du chemin optique l et au coefficient d'extinction molaire ε par la loi de Beer-Lambert $A = \varepsilon lc$, permet de calculer la concentration et de suivre une réaction chimique selon cette dernière.

Les spectres d'absorption UV – visible – proche infrarouge ont été mesurés par un spectrophotomètre Jasco V730 avec une vitesse de balayage de $400 \text{ nm}/\text{min}$. Pour ces mesures, les échantillons ont été réalisés dans le monomère et étaient placés dans des cuves optiques en PMMA de $10 \times 10 \text{ mm}$.

2. Spectroscopie d'émission

La spectroscopie d'émission est une technique de spectroscopie optique basée sur l'émission de photons suite à une excitation qui peut avoir différentes origines, notamment lumineuse. Deux phénomènes d'émission de photons se distinguent après excitation lumineuse de l'échantillon : la fluorescence et la phosphorescence. Ces deux phénomènes proviennent tous deux des états excités $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$ produit après excitation (et le passage d'un électron depuis une orbitale moléculaire de basse énergie occupée vers une orbitale de haute énergie non

occupée) de molécules aromatiques, hétérocycliques ou des carbonyles aromatiques. La fluorescence, se produisant lors du passage d'un état excité singulet S_1 à l'état fondamental S_0 , est caractérisée entre-autre par une brève durée de vie contrairement à la phosphorescence, qui apparaît lors du passage d'un état excité triplet T_1 (après croisement inter-système) vers l'état fondamental¹.

Comme pour les spectres d'absorption, une cuve optique en PMMA contenant les systèmes à étudier (en monomère) a été utilisée. Cette dernière a été placée dans un spectrofluorimètre Jasco FP-6200 puis, selon les études, soumise à une irradiation à 785 nm (systèmes d'Upconversion présentés en Partie II – Chapitre I) ou non soumise à une irradiation lorsque celle-ci n'était pas nécessaire pour déclencher l'émission de photons (systèmes de chimiluminescence présentés en Partie III – Chapitre II). L'émission en sortie a alors été mesurée.

3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (suivie en temps réel)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse non destructive particulièrement adaptée aux réactions de polymérisation puisqu'elle est basée sur la détection des vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, notamment les liaisons multiples, par un faisceau d'analyse infrarouge (IR) traversant l'échantillon de part en part. Pour cela, un interféromètre de Michelson et la démodulation par transformée de Fourier du signal reçu sont utilisés afin d'obtenir un spectre IR de l'échantillon sur un temps très court.

Un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) Jasco 6600 a été employé afin de suivre la conversion de la double liaison C=C des groupes (méth)acrylates pour des échantillons en couches minces (placés entre deux feuilles de polypropylène) ou plus fréquemment en échantillon épais (maximum 1,4 mm d'épaisseur). Ce spectromètre présente également

l'avantage, quand la configuration expérimentale le permet, de suivre en temps réel cette conversion au cours de l'exposition de l'échantillon (RT-FTIR), comme montré en Figure 1.

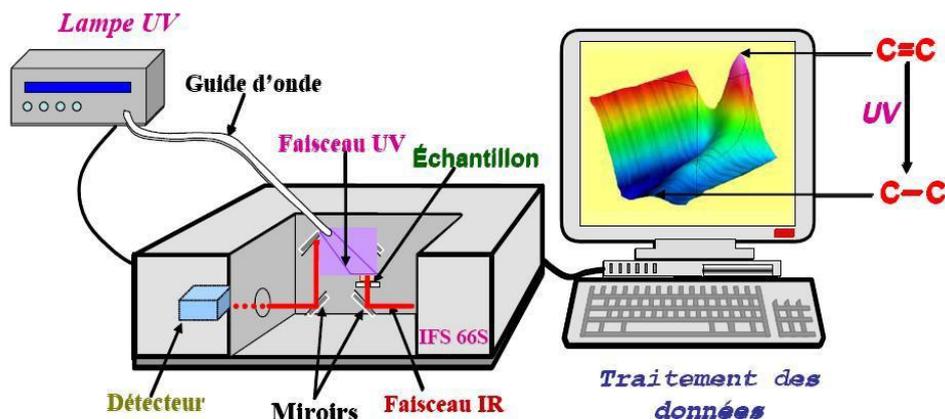


Figure 1: Dispositif expérimental de FTIR utilisé lors du suivi en temps réel d'une photopolymérisation

Au cours des études basées sur une irradiation en proche infrarouge et nécessitant une caractérisation FTIR, seuls les spectres avant et après irradiation sont fournis puisqu'une diode laser Thorlabs @785 nm (de puissance ajustable jusqu'à $2,5 W/cm^2$) se trouvant dans un laboratoire séparé a été utilisée pour réaliser les irradiations. Les irradiations étaient réalisées dans des moules circulaires (1,2 ou 0,9 cm de diamètre), à température ambiante (TA), sous air (UA) ou sous film de polypropylène (*i.e.* en laminé) pour limiter au maximum l'inhibition par l'oxygène. À partir des spectres récoltés et plus précisément des aires sous la courbes des pics d'intérêt (vers $1650 cm^{-1}$ ou entre 6100 et $6200 cm^{-1}$ pour les doubles liaisons selon l'épaisseur de l'échantillon), le taux de conversion en fonctions réactives du monomère peut être calculé à partir de la relation suivante, avec A_0 et A_t les absorbances avant irradiation et à l'instant t de l'irradiation respectivement :

$$conv (\%) = 100 \left(1 - \frac{A_t}{A_0} \right)$$

4. Suivi de polymérisation par caméra thermique

L'imagerie thermique apparaît comme un appareil de suivi de polymérisation de valeur, présentant un temps de réponse très court (moins d'une seconde), une grande répétabilité de la mesure, une adaptation importante aux conditions d'expérimentation et un suivi facile².

Pour suivre la variation de température de l'échantillon tout au long de l'expérience, une caméra thermique Fluke TiX500 a été utilisée. Une photo du montage expérimental réalisé pour l'ensemble des expériences présentées en Partie II de ce travail de thèse est donnée en Figure 2. Une vidéo de chaque expérience est enregistrée sur une clé USB et permet le traitement postérieur des données : la température maximale atteinte dans une zone préalablement définie ainsi que le temps d'irradiation nécessaire pour l'atteindre ont relevés et les courbes de l'évolution de la température en fonction du temps d'irradiation ont été tracées.



Figure 2: Photo du dispositif expérimental de suivi de températures lors de l'irradiation des échantillons par une diode laser à 785 nm

Une deuxième fonctionnalité de la caméra a été utilisée pour suivre le front de polymérisation en polymérisation frontale (voir Partie III – Chapitre I). Pour cela, une pipette pasteur obstruée a été utilisée comme moule et placée verticalement juste en dessous de la

source d'irradiation (une LED à 405 nm), comme montré en Figure 3 (gauche). Sur la caméra thermique (Figure 3 – droite), trois marqueurs de mesure de température ont été placés (manuellement et pour chaque échantillon) à différentes profondeurs de l'échantillon (du papier millimétré a été utilisé pour plus de précision) afin de suivre le déplacement du front de polymérisation grâce au relevé des températures.

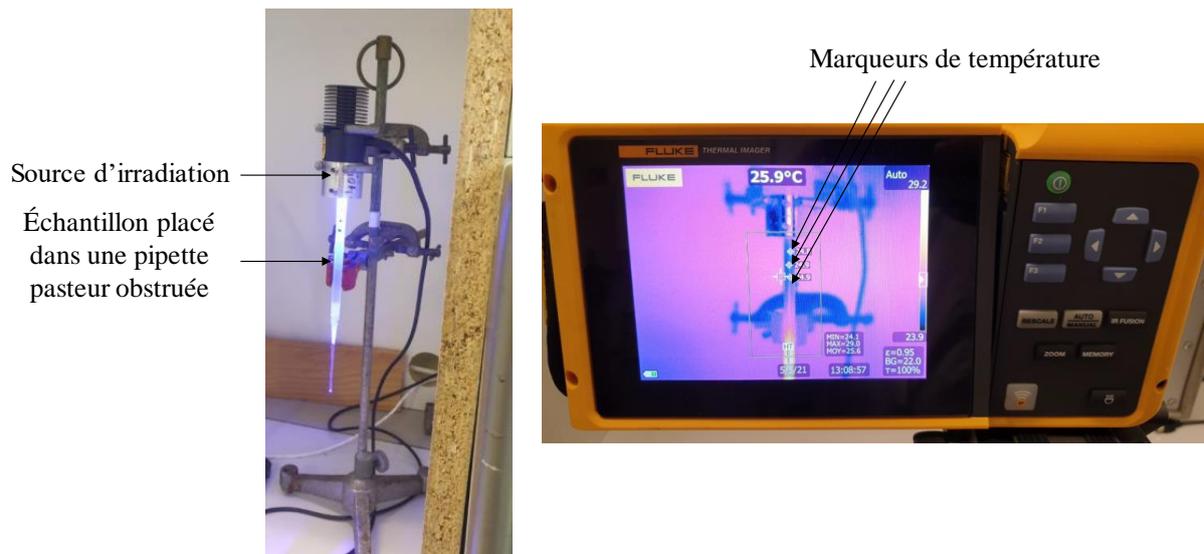


Figure 3: Photo du dispositif expérimental d'irradiation (gauche) et de l'interface de la caméra thermique sur laquelle les trois marqueurs de température peuvent être distingués (droite)

5. (Photo)calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Une technique relativement rapide et continue utilisée en laboratoire et industriellement pour étudier le comportement thermique d'un échantillon est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique se base sur la différence de chaleur absorbée ou relarguée par un système par rapport à une référence (dans notre cas un creuset vide) lors d'un traitement thermique (en général une montée et/ou une descente en température), et donc la quantité d'énergie à apporter au système pour maintenir la même température entre les deux creusets. Ces derniers sont placés dans une cellule unique, sous flux d'azote, pour être soumis au même

programme de température^{3,4}. Les transitions thermiques ou les des polymères peuvent être déterminées grâce à cette technique.

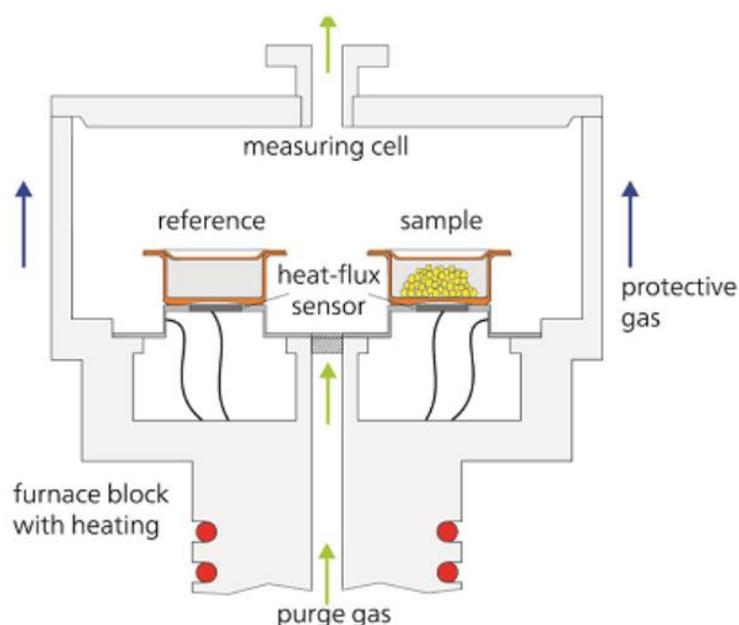


Figure 4: Principe de fonctionnement d'une cellule de calorimétrie différentielle à balayage

Une Metler-Toledo DSC 1 a été utilisée pour réaliser ces expériences. Les échantillons étaient placés dans un creuset en aluminium de 100 μL avec une vitesse de chauffe de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous un flux d'azote constant (100 mL/min). Pour la majorité des expériences menées, une seule montée en température a été réalisée entre 25 et 300 ou 500 $^{\circ}\text{C}$. Pour l'étude du réseau polymère dynamique (Partie IV de ce manuscrit), deux montées et une descente en températures (entre lesquelles des stabilisations en température ont été réalisées) ont été effectuées entre 15 et 150 $^{\circ}\text{C}$. Les courbes du flux thermique (W/g) en fonction de la température ont ensuite été exploitées, notamment par intégration des aires sous la courbe.

Pour certains systèmes de la Partie IV (étude d'un réseau polymère dynamique), des photo-DSC ont pu être réalisées lors d'un stage de deux semaines (en octobre 2021) au sein de l'équipe du Pr. Ortyl J. dans le laboratoire de Photochimie et de Spectroscopie Optique de

l'Université de Technologie de Cracovie. Cette technique, dérivée de la DSC « classique », permet la mesure de l'énergie libérée lors de l'irradiation.

Les expériences ont été menées à l'aide d'une photo-DSC 204 F1 Phoenix® (Netzsch-Gerätebau GmbH) équipée d'une LED à 395 nm, 435 mW (intensité lumineuse mesurée en sortie de fibre optique par un radiomètre OmniCure® R2000) sous atmosphère inerte (flux d'azote à 20 mL/min) et à température fixe (25 °C)⁵. Les échantillons étaient placés dans des creusets en aluminium et les irradiations ont été réalisées durant 1100 s (~18,3 min) avec un début d'irradiation 10 s après le début de l'expérience.

6. *Fluorescence probe technology (FPT)*

Au cours de ce même stage à l'Université de Technologie de Cracovie, la Fluorescence Probe Technology (FPT) a pu être utilisée pour caractériser quelques systèmes à base de molécules synthétisées pour l'obtention de réseaux polymère dynamiques (Partie IV). La FPT est une méthode relativement récente de suivi de polymérisation via l'utilisation de molécules fluorescentes, appelées molécules sondes, dont les caractéristiques de fluorescence, impactées par les changements dans leurs environnements, sont mesurées à l'aide d'un spectromètre à balayage rapide⁶. La FPT a été utilisée pour le suivi de FRP grâce à ses avantages comme sa haute précision, une réponse rapide de la molécule sonde et au caractère non-invasif et non destructif de cette méthode.

Le système de mesure, présenté en Figure 5, était composé d'un compartiment pour l'échantillon équipé d'un capteur spécialement conçu pour ce dispositif et contenant une LED à $\lambda_{max} = 395 \text{ nm}$ comme source d'irradiation, d'une tête thermostatique (basée sur une cellule à effet Peltier), d'un spectromètre CCD miniature (SilverNova, StellarNet Inc., USA), et d'une interface pour l'acquisition des données. Les mesures ont été réalisées avec une coumarine (la 7-diéthylamino-4-méthyl-coumarin) comme fluorophore à une température constante de 25 °C.

Avant les mesures, deux gouttes de la formulation photosensibles ont été déposées entre deux lames de microscope séparées par un écarteur de $0,09\text{ mm}$ et maintenues par un clip à document.

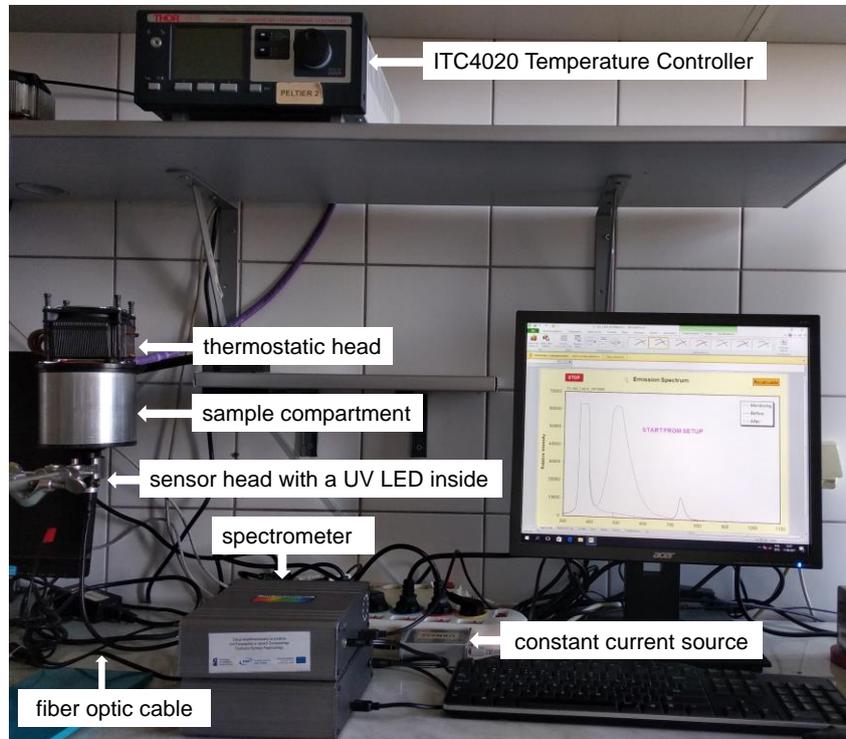


Figure 5: Photo du dispositif expérimental de FPT⁷

7. Photorhéologie

Un photorhéomètre est un appareil de mesure permettant de mesurer les propriétés rhéologiques, *i.e.* les propriétés d'écoulement et de déformation, d'un matériau sous contrainte externe lors de son irradiation. Différents paramètres peuvent être mesurés grâce au photorhéomètre, notamment les modules de conservation G' et de perte G'' , paramètres influencés par la température, la pression, le taux de cisaillement...

Les expériences de photorhéologie ont été effectuées grâce au photorhéomètre HAAKE Mars 40 avec un module de température de type Peltier TM-PE-C UV, une base en verre (afin que l'irradiation arrive directement sur l'échantillon) et une géométrie de mesure P8-CTC/Al. Quelques gouttes de la résine photosensible étaient placées au centre du plateau de verre, au

travers duquel était irradié l'échantillon par une LED Thorlabs à 405 nm, 1,2 A. Une configuration plan-plan, un entrefer de 0,2 mm et une fréquence de 10 Hz ont été choisis comme paramètres d'expérience fixes. Des premières mesures d'oscillations (pour des déformations γ de 1.10^{-5} à 100) et des suivis de polymérisations ont été réalisées. Ces derniers consistaient à l'enregistrement des données rhéologiques au cours du temps (pour une déformation fixe $\gamma_0 = 0,01$) lors de l'irradiation (débutée 30 s après le début de l'expérience). Bien que la majorité des systèmes ont été soumis à 15 s d'irradiation, différents temps d'irradiations ont été réalisés pour s'adapter à la réactivité des formulations. Ces expériences ont été réalisées à 15, 25, 60 et 100 °C. Une montée en température, entre 15 et 130 °C, a également été réalisée en 20 min (5,75 °C/min). Le retrait linéaire a été évalué en maintenant constante la force normale lors de ces irradiations : l'entrefer était alors ajusté et exprimait la variation d'épaisseur de l'échantillon.

8. Tests mécaniques : essais de traction

Le test de traction, qui consiste à étirer jusqu'à rupture un échantillon placé entre deux mors (dont un est fixe), est une méthode de caractérisation destructive classique des polymères. Différentes caractéristiques de ces derniers peuvent être obtenues *via* cette méthode, par exemple le module d'Young, l'allongement et la contrainte à la rupture.

Un dynamomètre ZwickRoell couplé au logiciel textXpert III a été utilisé pour ces essais. Un écartement initial des mors de 25 mm, un capteur de 1 kN et une vitesse d'écartement de 10 000 m/min ont été définis pour chaque expérience. La largeur et l'épaisseur des échantillons utilisés, appelés éprouvettes ou haltères (à cause de leur forme), ont été mesurées avant de placer ces derniers entre les mors de l'appareil.

9. Ecriture laser

Une diode laser à 405 nm (200 mW, spot d'environ 50 μm de diamètre) a été utilisée pour une irradiation spatialement contrôlée (sous air) de schéma choisi préalablement. Le temps d'irradiation peut être ajusté de manière à optimiser la densité énergétique (mW/cm^2) délivrée. La résolution maximale doit être réévaluée à chaque changement de PIS (nature ou concentration) et de résine.

Ce dispositif est une bonne approximation, en 2D, de ce qui peut être réalisé en 3D *via* stéréolithographie.

Références

- (1) Beddard, G. S.; Allen, N. S. 22 - Emission Spectroscopy. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*; Allen, G., Bevington, J. C., Eds.; Pergamon: Amsterdam, 1989; pp 499–516. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00022-7>.
- (2) Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Photoinitiators and Light Sources: Novel Developments. In *Photoinitiators*; John Wiley & Sons, Ltd, 2021; Vol. 1, pp 537–557. <https://doi.org/10.1002/9783527821297.ch15>.
- (3) Sindhu, R.; Binod, P.; Pandey, A. Chapter 17 - Microbial Poly-3-Hydroxybutyrate and Related Copolymers. In *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*; Pandey, A., Höfer, R., Taherzadeh, M., Nampoothiri, K. M., Larroche, C., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2015; pp 575–605. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63453-5.00019-7>.
- (4) Richardson, M. J. 36 - Thermal Analysis. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*; Allen, G., Bevington, J. C., Eds.; Pergamon: Amsterdam, 1989; pp 867–901. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00036-7>.
- (5) Topa, M.; Hola, E.; Galek, M.; Petko, F.; Pilch, M.; Popielarz, R.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Lalevée, J.; Ortyl, J. One-Component Cationic Photoinitiators Based on Coumarin Scaffold Iodonium Salts as Highly Sensitive Photoacid Generators for 3D Printing IPN Photopolymers under Visible LED Sources. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (32), 5261–5278. <https://doi.org/10.1039/D0PY00677G>.
- (6) Ortyl, J.; Galek, M.; Milart, P.; Popielarz, R. Aminophthalimide Probes for Monitoring of Cationic Photopolymerization by Fluorescence Probe Technology and Their Effect on the Polymerization Kinetics. *Polymer Testing* **2012**, *31* (3), 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.01.008>.
- (7) Hola, E.; Gruchała, A.; Popielarz, R.; Ortyl, J. Non-Destructive Visual Inspection of Photocurable Coatings Based on Fluorescent Response of Naked-Eye Visible Colorimetric and Fluorescent Sensors. *European Polymer Journal* **2021**, *160*, 110802. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110802>.