



HAL
open science

Activation photothermique dans le proche-infrarouge pour l'impression 4D

Valentin Launay

► **To cite this version:**

Valentin Launay. Activation photothermique dans le proche-infrarouge pour l'impression 4D. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2022. Français. NNT : 2022MULH5166 . tel-04287819

HAL Id: tel-04287819

<https://theses.hal.science/tel-04287819v1>

Submitted on 15 Nov 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.



Thèse en chimie

Université de Haute-Alsace

Spécialité : Chimie des matériaux

Activation photothermique dans le proche-infrarouge pour l'impression 4D

École doctorale de physique et chimie physique ED182

Thèse présentée et soutenue le 10 mai 2022 par

Valentin LAUNAY

Membres du jury

Pr. Chantal ANDRAUD	École Normale Supérieure de Lyon	Rapporteur
Pr. Xavier COQUERET	Université de Reims	Rapporteur
Dr. Didier GIGMES	Université d'Aix-Marseille	Examineur
Dr. Céline DIETLIN	Université de Haute-Alsace	Co-encadrant
Pr. Jacques LALEVÉE	Université de Haute-Alsace	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse mené au cours des trois dernières années a pu être effectué grâce à la contribution et l'entourage de nombreuses personnes que je souhaite remercier par ces quelques mots.

En premier lieu, je souhaite chaleureusement remercier mon directeur de thèse, le Pr. Jacques Lalevée, pour m'avoir accueilli au sein de son groupe de recherche et permis de travailler sur un sujet captivant. Je le remercie aussi bien pour ses précieux conseils que pour sa confiance, ses encouragements et son enthousiasme perpétuel. Cette thèse n'aurait jamais pu être réalisée sans son aide précieuse.

J'adresse également mes remerciements au Pr. Vincent Roucoules, directeur à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, de m'avoir donné la chance de travailler au sein de son laboratoire.

Cette thèse s'inscrit dans le projet Matière Informée Programmable Pour l'Impression 4D (MIPPI4D) soutenu par la région Grand-Est. Ce projet regroupe 9 centres de recherche académique répartis entre l'Alsace, la Champagne-Ardenne et la Lorraine. Je remercie la région pour le soutien financier et ces centres de recherche avec qui j'ai pu échanger au cours des réunions annuelles.

Je tiens également à remercier le Pr. Frédéric Dumur et le Dr. Didier Gigmes de l'Institut de Chimie Radicalaire à Marseille pour leur étroite collaboration et la synthèse de molécules.

Ma gratitude s'adresse également aux Pr. Xavier Coqueret, Pr. Chantal Andraud et Dr. Didier Gigmes pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche.

Tout au long de cette thèse, j'ai également pu bénéficier de l'assistance technique des responsables de plateformes de l'IS2M, Gautier, Aissam, Philippe et Cyril à côté desquels j'ai approfondi mes connaissances.

De plus, mes remerciements vont aux membres de mon groupe de recherche Qiang, Aria, Alex, Yijun, Shaohui, Noëlle, Élodie, Estelle, Valentine, Méline, Mahmoud, Tuba, Mariem, Alexandre, Fatima, Serife et Hanine pour l'ambiance de travail et leur écoute. Je remercie plus particulièrement Romain et Fabrice pour leur aide au cours de cette thèse.

Pour tous les agréables moments passés au sein de l'institut mais aussi en-dehors, j'adresse mes sincères remerciements à Rana, Tom, Gabriel, Olha, Constance, Alexis, Laurent, Marwan, Eliot et Sylvie.

Je tiens également à remercier chaudement les personnes qui ont partagées mon bureau tout au long de cette aventure à savoir Marc, Loïc, Chloé, Aurore et Ferial. Merci de m'avoir soutenu et d'avoir créé un excellent environnement de travail. Merci notamment pour l'aide que vous m'avez apportée dans le domaine scientifique mais aussi en informatique et pour les formalités administratives. Je vous remercie également pour tous les moments que nous avons pu partager en-dehors du travail.

Enfin, aucun mot ne pourra exprimer la gratitude que j'éprouve envers les personnes avec qui j'ai tissé le plus de liens au cours de ma thèse. Hansel, merci pour ta sympathie, tes petits plats et tous les bons moments. Quentin, merci pour ton soutien et ta gentillesse sans égal. Marie, merci pour ta bonne humeur permanente, ton hospitalité et ton aide lors de la relecture du manuscrit. Seb, merci pour ton soutien tant professionnel qu'extra-professionnel, tes conseils avisés, ta relecture du manuscrit, ton énergie à toute épreuve et ta bienveillance. Je réalise la chance que j'ai de vous avoir dans mon cercle proche et n'oublierai jamais tous les moments que j'ai pu partager avec vous.

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
Références	7
PARTIE I. ÉTAT DE L'ART	11
CHAPITRE 1. LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE.....	15
I. Les différentes étapes de la polymérisation radicalaire	17
1. Amorçage	17
2. Propagation.....	17
3. Terminaison	18
4. Transfert de chaîne	19
II. Les amorceurs utilisés en polymérisation radicalaire	20
1. Amorçage redox	20
2. Amorçage thermique	21
3. Amorçage radiochimique	22
4. Amorçage photochimique	23
III. Les difficultés rencontrées au cours d'une photopolymérisation radicalaire	28
1. Inhibition par le dioxygène	28
2. Difficulté de pénétration de la lumière	31
IV. Références	33
CHAPITRE 2. LES COLORANTS	39
I. Histoire des colorants.....	40
II. Colorants et chimie	42
III. Les colorants proche-infrarouges	45
1. Molécules push-pull	45
2. Quinones.....	47

3. Complexes métalliques	48
4. Les cyanines	50
IV. Références	55
CHAPITRE 3. DE L'IMPRESSION 3D À L'IMPRESSION 4D	65
I. De l'impression 3D	65
1. Apparition et essor de l'impression 3D	65
2. Principe de l'impression 3D	67
3. Les différents types d'impression 3D.....	68
4. Les différents types d'imprimantes 3D utilisant les résines photosensibles	72
II. ... À l'impression 4D	79
1. Le solvant	81
2. Le pH.....	83
3. La température.....	84
4. L'électricité.....	85
5. Le champ magnétique	86
6. La lumière	87
III. Références	89
PARTIE II. GÉNÉRATION DE L'EFFET PHOTOTHERMIQUE	95
I. Influence du colorant proche-infrarouge	102
II. Influence de la concentration.....	112
III. Influence de la longueur d'onde d'excitation.....	115
IV. Influence de l'irradiance	118
V. Influence du monomère	123
VI. Conclusion	125
VII. Annexe	127

VIII. Références	142
PARTIE III. EXPLOITATION DE L'EFFET PHOTOTHERMIQUE	145
CHAPITRE 1. BÉNÉFICES DE L'ACTIVATION PHOTOTHERMIQUE.....	151
I. Résumé.....	151
II. Introduction	154
III. Partie expérimentale	158
1. Composés chimiques.....	158
2. Photopolymérisation en masse suivie par spectroscopie RT-FTIR	159
3. Effet du colorant proche-infrarouge suivi par caméra thermique	160
4. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	160
5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	160
6. Analyse thermogravimétrique (TGA)	161
7. Microscopie optique	161
IV. Résultats et discussion	162
V. Conclusion	173
VI. Annexe	174
VII. Références.....	181
CHAPITRE 2. MODIFICATION DE FORME DE POLYMÈRES DANS LE PROCHE- INFRAROUGE	187
I. Résumé.....	187
II. Introduction	189
III. Partie expérimentale	192
1. Composés chimiques.....	192
2. Préparation des polymères	193
3. Spectroscopie RT-FTIR.....	194

4. Caméra thermique	194
5. Panneau de LED Phoseon	194
6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	195
IV. Résultats et discussion	196
1. Le retraitement des polymères thermoplastiques	196
2. Déshydratation proche-infrarouge d'hydrogels	202
V. Conclusion	206
VI. Annexe	207
VII. Références.....	216
CHAPITRE 3. STÉRILISATION DE SURFACE PAR IRRADIATION PROCHE-	
INFRAROUGE	221
I. Résumé.....	221
II. Introduction	223
III. Partie expérimentale	227
1. Composés chimiques.....	227
2. Préparation des échantillons.....	228
3. Dosages d'unités formant des colonies (CFU).....	228
4. Irradiation proche-infrarouge suivie par caméra thermique.....	229
5. Tests de lixivation.....	229
IV. Résultats et discussion	230
V. Conclusion	239
VI. Annexe	240
VII. Références.....	242
CHAPITRE 4. IMPRESSION 4D À L'AIDE DE LA LUMIÈRE PROCHE-INFRAROUGE	
.....	247

I. Introduction.....	247
II. Partie expérimentale	249
1. Composés chimiques.....	249
2. Préparation des polymères à l'aide d'une imprimante 3D LCD	250
3. Irradiations réalisées à l'aide d'un panneau de LED Phoseon	251
III. Résultats et discussion.....	252
IV. Conclusion	264
V. Annexes.....	265
VI. Références	269
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	273
MATÉRIEL ET MÉTHODES	277
I. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	279
II. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier suivie en temps réel (RT-FTIR)....	280
III. Irradiations proche-infrarouges suivies par caméra thermique	282
IV. Impression 3D.....	284
V. Essais de traction.....	285
VI. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	287
VII. Analyse thermogravimétrique (ATG)	288
VIII. Références	289

INTRODUCTION

Les polymères sont des matériaux incontournables de notre vie quotidienne. En effet, ils sont utilisés dans quasiment tous les domaines industriels depuis l'avènement des polymères synthétiques. Ces derniers peuvent être utilisés pour des applications de grande consommation (emballages, bouteilles, jouets, *etc...*) jusqu'à des applications plus avancées (aérospatial, médical, électronique, *etc...*).[1-6] Le succès des polymères provient notamment de leur densité beaucoup plus faible que les alliages.[7][8] De plus, leur mise en forme nécessite des températures bien inférieures à celles utilisées pour les alliages.[9][10] Ainsi, de nombreux travaux de recherche ont suivi l'émergence des polymères, contribuant à leur essor mondial.

Cependant, de nouvelles problématiques concernant la sécurité et l'environnement ont émergé dans les années 1980 avec la popularisation du dérèglement climatique. Le cahier des charges s'est ainsi progressivement garni, les matériaux devant être dans la mesure du possible non toxiques, préparés dans des conditions plus douces, recyclables et biodégradables.[11][12] En particulier, les réactions de polymérisation doivent minimiser tout risque de pollution, être très peu dangereuses, consommer moins de matières fossiles et se réaliser dans des conditions plus douces.

Les polymérisations amorcées par voie thermique classiquement utilisées sont fortement décriées pour leur impact nocif sur l'environnement. En effet, la chaleur générée par ce type d'amorçage requiert une consommation d'énergie élevée, peut générer des composés organiques volatils et les amorceurs thermiques utilisés sont généralement toxiques.[13] C'est dans ce contexte que la photopolymérisation, c'est-à-dire la polymérisation d'un monomère réactif en un polymère solide sous l'action d'une source lumineuse souvent ultraviolette, a pris de plus en plus d'importance. En effet, la photopolymérisation présente de nombreux avantages en comparaison de la polymérisation

thermique (Figure 1).[14] Tout d'abord, elle ne nécessite pas de solvant, ce qui limite fortement l'émission de composés organiques volatils. De plus, l'amorçage peut se faire à température ambiante, ce qui se traduit par une consommation d'énergie réduite. En outre, l'utilisation de la lumière permet un contrôle aussi bien temporel que spatial de la polymérisation. Enfin, la réactivité des polymérisations photoinduites sont beaucoup plus élevées que celles amorcées par voie thermique. Cette technique est particulièrement adaptée aux polymérisations radicalaires et sont utilisées dans de nombreux domaines tels que les revêtements, la médecine, la dentisterie, l'impression 3D, *etc...*[15-18]

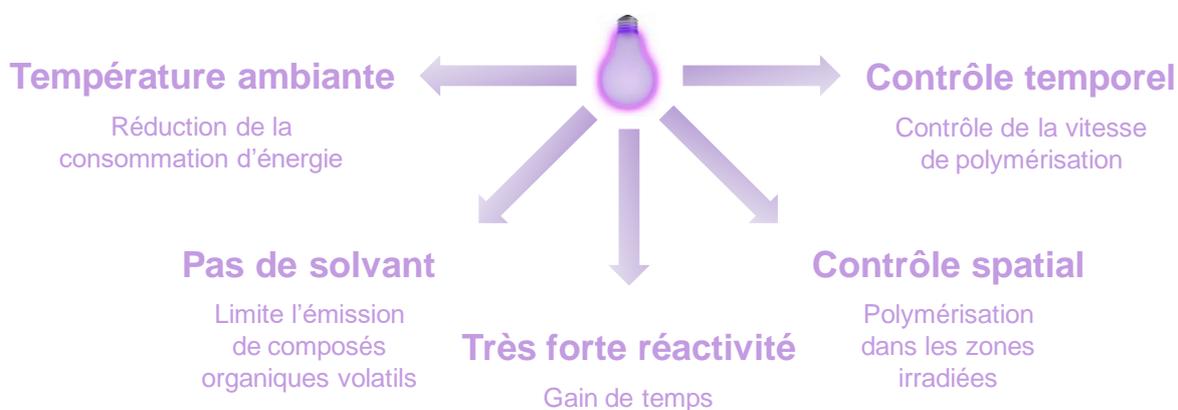


Figure 1. Avantages de la photopolymérisation.

L'impression 4D est une technologie basée sur l'impression 3D. En effet, cette technologie consiste à ajouter une dimension supplémentaire à l'impression 3D : le temps. Un polymère doit ainsi être élaboré de sorte à ce que des propriétés de l'objet 3D imprimé qui en résultent après impression comme la couleur ou la forme puissent être modifiées sous un stimulus. Différents stimuli peuvent être employés tels que le pH, la température, le solvant, le champ magnétique, le courant ou encore la lumière. De plus amples informations sur les impressions 3D et 4D seront fournies par la première partie de ce manuscrit de thèse.

L'objectif de ce projet de thèse est de procéder à l'élaboration d'un objet 4D, l'évolution temporelle étant obtenue grâce à une stimulation lumineuse sélective. Pour ce faire, des colorants proche-infrarouges aussi appelés heaters ont été utilisés. En effet, ces molécules ont la capacité de transmettre de la chaleur à un système lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement proche-infrarouge. De plus, les longueurs d'onde proche-infrarouges sont connues pour convertir la lumière en chaleur de manière efficace et sont capables de pénétrer les polymères plus en profondeur en comparaison des longueurs d'onde plus faibles.[19] Par ailleurs, les diodes électroluminescentes (LED) sont des sources d'énergie compactes qui sont peu chères et ont une consommation d'énergie beaucoup moins importante que les étuves également utilisées pour produire de la chaleur.[20] Ainsi, l'utilisation de la lumière proche-infrarouge permet d'accroître significativement la température d'un polymère dans des conditions douces et respectueuses de l'environnement tout en ayant un contrôle spatial de l'effet photothermique, le processus au cours duquel la lumière est convertie en chaleur.

Ce manuscrit dont le plan est donné sur la Figure 2 s'articule autour de trois parties principales. **La première partie** qui concerne l'état de l'art est divisée en trois chapitres. Dans le premier chapitre, les notions générales de polymérisation radicalaire seront abordées. Ensuite, les colorants seront étudiés dans le deuxième chapitre, en particulier les colorants proche-infrarouges. Enfin, les impressions 3D et 4D seront explorées dans le dernier chapitre.

La deuxième partie de ce manuscrit concerne la génération de l'effet photothermique. Ainsi, l'influence des colorants proche-infrarouges sur l'effet photothermique généré a été étudiée en profondeur. Pour ce faire, quelques colorants proche-infrarouges ont été analysés à l'aide de différentes techniques telles que la spectroscopie UV-Visible pour déterminer leurs propriétés d'absorption dans différents solvants et l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour définir leur dégradation thermique. Cette partie est composée de cinq sous-parties étudiant

l'influence de différents paramètres sur l'effet photothermique généré. En effet, l'influence du type de colorant, de la concentration en colorant, de la longueur d'onde d'irradiation, de l'irradiance de la source lumineuse et du type de polymère utilisé sur l'effet photothermique généré sous irradiation a été étudiée afin de pouvoir contrôler la température atteinte par un polymère sous différentes conditions. Cette partie est la pierre angulaire de cette thèse.

L'effet photothermique sert assurément de pilier pour **la troisième partie** de ce projet de thèse qui consiste à modifier les propriétés d'un polymère. Ainsi, plusieurs techniques d'analyse ont été employées telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier suivie en temps réel (RT-FTIR) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour connaître les taux de conversion et températures de transition vitreuse (T_g) des différents polymères. La T_g est particulièrement importante car elle correspond pour les polymères thermoplastiques à la température à laquelle ils passent d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Ainsi, le thermoplastique devient malléable lorsqu'il atteint une température supérieure à sa T_g . Cette propriété des thermoplastiques a été exploitée dans cette partie à travers les différents chapitres qui la composent. Ainsi, l'effet photothermique a été exploité pour modifier la forme de polymères, coller des polymères et obtenir des propriétés auto-cicatrisantes observées par microscopie optique. L'effet photothermique a également été exploité pour stériliser des polymères. En effet, les très hautes températures obtenues lors de courtes irradiations ont permis la destruction totale de microorganismes mésophiles. Ces résultats sont particulièrement intéressants puisque le temps et l'énergie consommés lors d'une stérilisation proche-infrarouge sont très largement inférieurs à ceux utilisés lors des stérilisations par chaleur sèche ou humide. Enfin, ces propriétés ont été appliquées à des objets imprimés en 3D.

Ce travail de thèse a donné lieu à deux articles publiés dans des journaux internationaux à comité de lecture ainsi qu'à un article soumis, tous trois en tant que premier auteur. De plus, un dernier article est en préparation sur la combinaison 3D/4D. Par ailleurs, un brevet portant sur l'utilisation de colorants organiques proche-infrarouges générant de la chaleur pour le retraitement et le recyclage de polymères a pu être déposé. Enfin, cette thèse a également été valorisée par une communication au 6th European Symposium of Photopolymer Science, un congrès international.

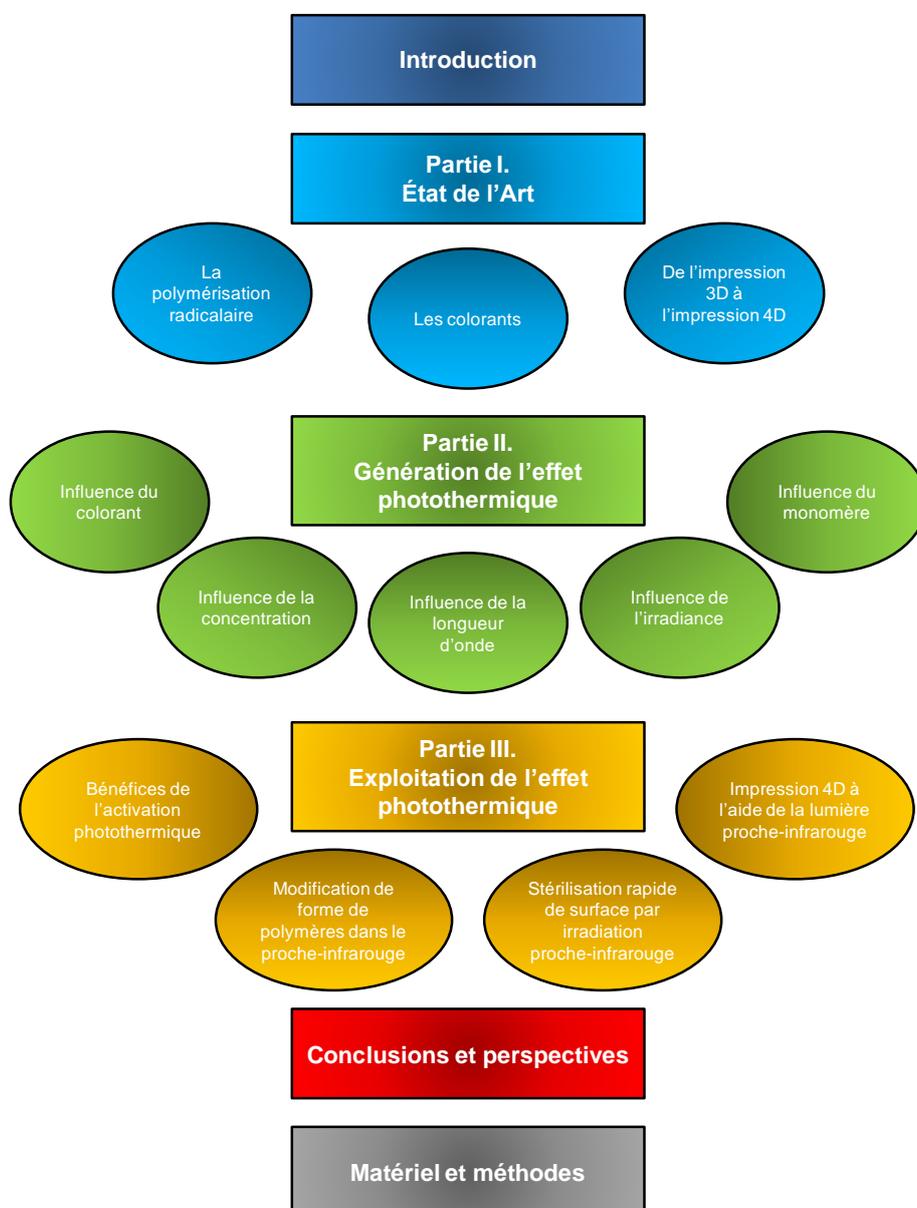


Figure 2. Plan de thèse.

Références

- [1] Hahladakis, J.N., Iacovidou, E. *Closing the loop on plastic packaging materials: What is quality and how does it affect their circularity?* Science of The Total Environment 2018, 630, 1394–1400.
- [2] Dutta, S., Nadaf, M.B., Mandal, J.N. *An Overview on the Use of Waste Plastic Bottles and Fly Ash in Civil Engineering Applications.* Procedia Environmental Sciences 2016, 35, 681–691.
- [3] Aurisano, N., Huang, L., Milà i Canals, L., Jolliet, O., Fantke, P. *Chemicals of concern in plastic toys.* Environment International 2021, 146, 106194.
- [4] Holmes, M. *Aerospace looks to composites for solutions.* Reinforced Plastics 2017, 61(4), 237–241.
- [5] Joseph, B., James, J., Kalarikkal, N., Thomas, S. *Recycling of medical plastics.* Advanced Industrial and Engineering Polymer Research 2021, 4(3), 199–208.
- [6] Xu, J.M. *Plastic electronics and future trends in microelectronics.* Synthetic Metals 2000, 115, 1–3.
- [7] Gillen, K.T., Clough, R.L., Dhooge, N.J. *Density profiling of polymers.* Polymer 1986, 27(2), 225–232.
- [8] Stankus, S.V., Khairulin, R.A. *The density of alloys of tin—lead system in the solid and liquid states.* High Temperature 2006, 44(3), 389–395.

- [9] D'Amico, T., Donahue, C.J., Rais, E.A. *Thermal Analysis of Plastics*. Journal of Chemical Education 2008, 85(3), 404-407.
- [10] Wannasin, J., Martinez, R.A., Flemings, M.C. *A Novel Technique to Produce Metal Slurries for Semi-Solid Metal Processing*. Solid State Phenomena 2006, 116-117, 366–369.
- [11] Prieto, A. *To be, or not to be biodegradable... that is the question for the bio-based plastics*. Microbial Biotechnology 2016, 9(5), 652–657.
- [12] Rajendran, S., Scelsi, L., Hodzic, A., Soutis, C., Al-Maadeed, M.A. *Environmental impact assessment of composites containing recycled plastics*. Resources, Conservation and Recycling 2012, 60, 131–139.
- [13] Sawut, A., Yimit, M., Sun, W., Nurulla, I. *Photopolymerisation and characterization of maleylated cellulose-g-poly(acrylic acid) superabsorbent polymer*. Carbohydrate Polymers 2014, 101, 231–239.
- [14] Clapper, J.D., Sievens-Figueroa, L., Guymon, C.A. *Photopolymerization in Polymer Templating*. Chemistry of Materials 2008, 20(3), 768–781.
- [15] Khudyakov, I.V. *Fast photopolymerization of acrylate coatings: Achievements and problems*. Progress in Organic Coatings 2018, 121, 151–159.
- [16] Chartrain, N.A., Williams, C.B., Whittington, A.R. *A review on fabricating tissue scaffolds using vat photopolymerization*. Acta Biomaterialia 2018, 74, 90–111.
- [17] Stansbury, J.W. *Curing Dental Resins and Composites by Photopolymerization*. Journal of Esthetic and Restorative Dentistry 2000, 12(6), 300–308.

[18] Bagheri, A., Jin, J. *Photopolymerization in 3D Printing*. ACS Applied Polymer Materials 2019, 1(4), 593–611.

[19] 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.

[20] Jandt, K.D., Mills, R.W. *A brief history of LED photopolymerization*. Dental Materials 2013, 29(6), 605–617.

PARTIE I. ÉTAT DE L'ART

Sommaire

CHAPITRE 1. LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE	15
I. Les différentes étapes de la polymérisation radicalaire	17
1. Amorçage	17
2. Propagation.....	17
3. Terminaison	18
4. Transfert de chaîne	19
II. Les amorceurs utilisés en polymérisation radicalaire.....	20
1. Amorçage redox	20
2. Amorçage thermique	21
3. Amorçage radiochimique	22
4. Amorçage photochimique	23
4.1. Photoamorceurs de Type I.....	23
4.2. Photoamorceurs de Type II.....	24
4.3. Optimisation du système photoamorceur.....	26
4.4. Conclusion.....	27
III. Les difficultés rencontrées au cours d'une photopolymérisation radicalaire	28
1. Inhibition par le dioxygène	28
2. Difficulté de pénétration de la lumière	31
IV. Références	33
CHAPITRE 2. LES COLORANTS	39
I. Histoire des colorants.....	40
II. Colorants et chimie	42
III. Les colorants proche-infrarouges	45

1. Molécules push-pull	45
2. Quinones.....	47
3. Complexes métalliques	48
4. Les cyanines	50
4.1. Les squaraines	51
4.2. Les rhodamines	52
4.3. Les pyrrométhènes	53
4.4. Les porphyrines et porphyrazines.....	53
IV. Références	55
CHAPITRE 3. DE L'IMPRESSION 3D À L'IMPRESSION 4D.....	65
I. De l'impression 3D	65
1. Apparition et essor de l'impression 3D	65
2. Principe de l'impression 3D.....	67
3. Les différents types d'impression 3D.....	68
3.1. Impression 3D par dépôt de matière fondue	68
3.2. Impression 3D par utilisation de poudre	69
3.3. Impression 3D par utilisation de résine photosensible.....	71
4. Les différents types d'imprimantes 3D utilisant les résines photosensibles	72
4.1. La stéréolithographie (SLA).....	72
4.2. Le traitement numérique de la lumière (DLP)	73
4.3. Les écrans à cristaux liquides (LCD)	75
4.4. Conclusion.....	77
II. ... À l'impression 4D	79
1. Le solvant	81
2. Le pH.....	83

3. La température.....	84
4. L'électricité.....	85
5. Le champ magnétique	86
6. La lumière	87
III. Références	89

CHAPITRE 1. LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE

Un polymère est une macromolécule constituée de plusieurs unités répétitives appelées monomères liées entre elles. Un homopolymère désigne un polymère issu de l'assemblage d'une même unité répétitive tandis qu'un copolymère désigne un polymère issu de l'assemblage de plusieurs monomères différents. Deux types de polymères peuvent être distingués, les thermoplastiques et les thermodurcissables.[1] Les thermoplastiques sont des polymères aux structures linéaires. Leurs propriétés mécaniques sont réversibles et dépendantes de la température. Ainsi, ils peuvent être modulés au-delà de leur température de transition vitreuse et sont fusibles, ce qui rend leur recyclage possible. Au contraire, les thermodurcissables sont des polymères possédant une structure tridimensionnelle. Les nœuds de réticulation formés durant la polymérisation sont irréversibles et rendent le polymère insoluble et infusible, le recyclage est donc souvent impossible. Ces propriétés sont résumées sur le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1. Propriétés des thermoplastiques et des thermodurcissables.

	Thermoplastique	Thermodurcissable
Structure	Linéaire	Tridimensionnel
Propriétés mécaniques	Dépendantes de la température et réversibles	Peu dépendantes de la température et irréversibles
Solubilité	Soluble	Insoluble
Fusibilité	Fusible	Infusible
Recyclabilité	Recyclable	Non recyclable

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

Il existe deux différents mécanismes de polymérisation, la polymérisation par étapes et la polymérisation en chaîne.[2] Lors d'une polymérisation par étapes, les monomères réagissent tout d'abord entre eux pour former des dimères qui vont ensuite réagir entre eux pour former des oligomères. Les oligomères vont à leur tour réagir entre eux jusqu'à obtenir le polymère final. Lorsque les étapes menant au polymère se font sous forme de réactions d'addition, on parle de polyaddition tandis qu'on parle de polycondensation lorsque les étapes menant aux polymères se font sous forme de réactions de condensation, c'est-à-dire que des sous-produits tels que l'eau ou l'ammoniac sont éliminés. Lors d'une polymérisation en chaîne, le polymère est obtenu par additions successives des monomères autour d'un centre actif. La disparition du monomère est donc progressive au contraire de la polymérisation par étapes où les monomères réagissent presque tous dès le départ de la polymérisation. Les centres actifs peuvent être de nature ionique ou radicalaire.[3]

Les polymérisations effectuées au cours de cette thèse étant radicalaires, nous nous intéresserons à celles-ci. Ainsi, les différentes étapes, les types d'amorçage et les difficultés rencontrées lors d'une polymérisation radicalaire seront abordés dans la suite de ce chapitre.

I. Les différentes étapes de la polymérisation radicalaire

1. Amorçage

L'amorçage est une réaction chimique entraînant des réactions secondaires. Dans le cas de la polymérisation radicalaire, les centres actifs sont des radicaux qui sont générés par la décomposition d'un amorceur. Les radicaux primaires ainsi générés réagissent ensuite avec une première unité monomère pour constituer les premiers macroradicaux. Le mécanisme réactionnel de la réaction d'amorçage est représenté sur la Figure 1 ci-dessous.

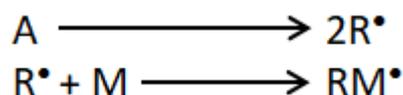


Figure 1. Mécanisme d'amorçage d'une polymérisation radicalaire.

La génération des centres actifs étant beaucoup moins rapide que l'addition des premières unités monomères, elle constitue l'étape limitante de l'amorçage. De plus, seule une fraction des radicaux primaires amorce efficacement la polymérisation. L'amorçage peut se faire de manière redox, thermique, photochimique ou plus rarement radiochimique.[4]

2. Propagation

Après l'étape d'amorçage survient l'étape de propagation. Durant cette étape, les monomères réagissent successivement avec le radical de la chaîne en croissance. Le mécanisme réactionnel de la réaction de propagation est représenté sur la Figure 2.

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

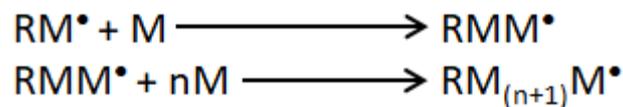


Figure 2. Mécanisme de propagation d'une polymérisation radicalaire.

Ainsi, la longueur de la chaîne en croissance augmente de plus en plus à chaque addition de monomère jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de monomère disponible, l'étape de propagation s'achève alors et laisse place à celle de terminaison.

3. Terminaison

L'étape de terminaison correspond à l'élimination des macro-radicaux. Lors de cette étape, deux réactions peuvent survenir de manière complémentaire : la recombinaison et la dismutation. Lorsque l'encombrement stérique est faible, une réaction de recombinaison a lieu entre deux macro-radicaux qui réagissent pour former une liaison covalente. Le mécanisme réactionnel de la réaction de recombinaison est donné sur la Figure 3.

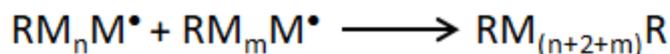


Figure 3. Mécanisme de terminaison d'une polymérisation radicalaire par recombinaison.

Lorsqu'au contraire l'encombrement stérique est important, une réaction de dismutation a lieu entre deux macro-radicaux. Il y a alors un transfert d'hydrogène d'un macro-radical à l'autre aboutissant à deux macromolécules, l'une avec une fin de chaîne insaturée et l'autre avec une fin de chaîne saturée. Le mécanisme réactionnel de la réaction de dismutation est donné sur la Figure 4.

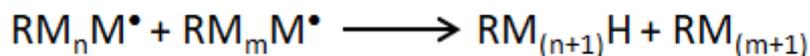


Figure 4. Mécanisme de terminaison d'une polymérisation radicalaire par dismutation.

4. Transfert de chaîne

Au cours de la polymérisation radicalaire, une réaction de transfert de chaîne peut avoir lieu. Celle-ci correspond au transfert d'un radical de la chaîne polymère en croissance vers une plus petite molécule. La Figure 5 présente le mécanisme réactionnel du transfert de chaîne.



Figure 5. Mécanisme de transfert de chaîne au cours d'une polymérisation radicalaire.

Lorsque le transfert de chaîne est souhaité pour, par exemple, contrôler la masse molaire du polymère, un agent à transfert de chaîne peut être employé. Il doit comporter une liaison chimique faible pour faciliter les réactions de transfert de chaîne. Ainsi, les thiols sont des agents de transfert souvent utilisés pour leur faible liaison S-H. Lorsque le transfert de chaîne a lieu en tant que réaction secondaire, le transfert peut se faire vers le solvant, l'amorceur, le monomère ou le polymère.

II. Les amorceurs utilisés en polymérisation radicalaire

Comme il a été expliqué dans la partie précédente, il est obligatoire d'utiliser des amorceurs pour réaliser une polymérisation radicalaire. L'amorçage, qui consiste à générer des radicaux, peut se faire de manière redox, thermique, radiochimique ou photochimique.[5]

1. Amorçage redox

L'amorçage redox générant des radicaux grâce à une réaction d'oxydoréduction, le milieu réactionnel doit contenir un agent oxydant ainsi qu'un agent réducteur pour qu'un transfert d'électron ait lieu. Les peroxydes, persulfates, permanganates ou encore les acides soufrés et azotés peuvent être utilisés en tant qu'agent oxydant pour les réactions d'oxydoréduction. A l'inverse, les cations métalliques tels que le Fe^{2+} ou le Cu^+ , les hydrures et les aldéhydes sont utilisés en tant qu'agent réducteur dans les réactions d'oxydoréduction.[5] Un exemple très connu d'amorceurs redox menant à la formation de radicaux primaires est celui des réactifs de Fenton dont le mécanisme réactionnel est donné sur la Figure 6.[6]

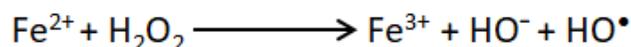


Figure 6. Réaction de Fenton.

L'amorçage redox possède l'avantage de pouvoir être effectué en solution et sous des conditions douces (sous air et à température ambiante).

2. Amorçage thermique

L'amorçage thermique est la technique la plus utilisée industriellement pour amorcer une polymérisation radicalaire. Pour effectuer un tel amorçage, l'amorceur thermique doit comporter au moins une liaison de faible énergie de dissociation (inférieure à $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). En effet, l'amorceur subit une rupture homolytique au niveau de la liaison de plus faible énergie lorsque la température atteinte est suffisante, il en résulte alors deux espèces radicalaires capables d'amorcer la réaction de polymérisation. Ainsi, les peroxydes, disulfures et composés azoïques sont des amorceurs thermiques très utilisés.[7][8] En effet, les liaisons O-O et S-S sont des liaisons très fragiles et les liaisons C-N habituellement fortes présentes dans les composés azoïques sont fragilisées par la très grande stabilité de la molécule de diazote alors formée. Les deux amorceurs thermiques les plus utilisés sont l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et le peroxyde de benzoyle (BPO).[9] Leur mécanisme de dissociation est donné sur la Figure 7.

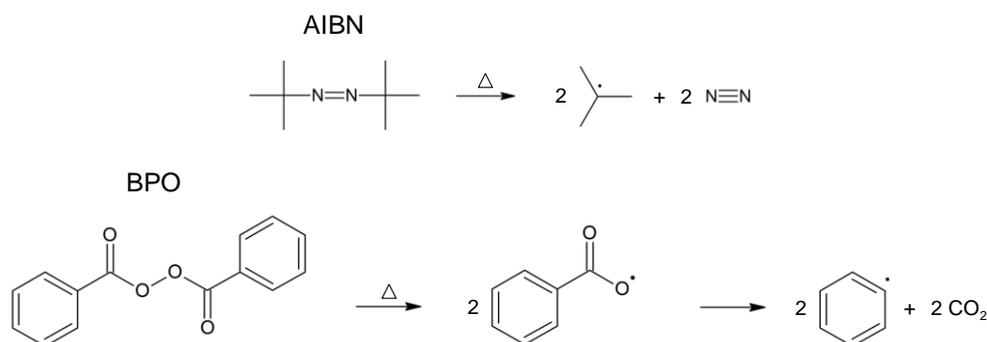


Figure 7. Dégradation thermique de AIBN et BPO.

Chaque amorceur thermique ayant sa propre gamme de température optimale, ils peuvent être sélectionnés en fonction de la température de synthèse souhaitée. A titre d'exemple, l'AIBN est utilisé entre 50°C et 60°C tandis que le BPO est utilisé entre 80°C et 100°C .

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

L'amorçage thermique est très utilisé industriellement car il possède de nombreux avantages. En effet, le coût des amorceurs thermiques est faible, l'homogénéité des polymères obtenus est très bonne et il est possible d'intégrer des charges très facilement. Cependant, les températures atteintes demandent une quantité d'énergie importante et entraînent souvent l'émission de composés organiques volatils.

3. Amorçage radiochimique

L'amorçage radiochimique est une technique très peu utilisée. Elle consiste à décomposer un amorceur à l'aide de rayons ionisants comme les rayons gamma par exemple.[10] Ainsi, ces rayons peuvent arracher les électrons des molécules rencontrées ou leur céder leur énergie. Des radicaux libres ou des ions peuvent alors être générés pour amorcer une polymérisation radicalaire ou ionique. Le mécanisme de dégradation d'un amorceur radiochimique soumis à des rayons de haute énergie est présenté sur la Figure 8.[11] Cette technique d'amorçage offre la possibilité d'obtenir des polymères de façon très rapide. Assez souvent, le monomère peut lui-même jouer le rôle d'amorceur sous ce type de rayonnements.

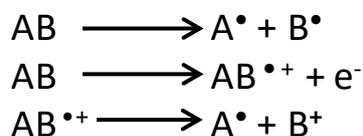


Figure 8. Dégradation de l'amorceur sous rayons ionisants.

4. Amorçage photochimique

L'amorçage photochimique a connu un essor considérable depuis son apparition pendant la seconde moitié du XX^e siècle. Cette technique consiste à décomposer un photoamorçeur sous l'action de la lumière généralement ultraviolette et plus rarement visible ou proche-infrarouge. Lorsque le photoamorçeur (ou le système photoamorçeur lorsqu'il est accompagné de co-amorceurs) est irradié dans sa bande d'absorption, il est excité et finit par produire des radicaux pouvant amorcer la réaction de polymérisation. Il existe deux sortes d'amorceurs photochimiques, les photoamorceurs de Type I et les photoamorceurs de Type II.[12]

4.1. Photoamorceurs de Type I

Les photoamorceurs de Type I permettent la génération de radicaux libre par rupture homolytique d'une liaison C-C ou C-P par exemple. En effet, le groupement carbonyle est excité après absorption d'un photon, permettant la rupture homolytique de la liaison en position α du groupement carbonyle. La benzoïne, l'oxyde de phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine (BAPO) et l'oxyde de diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine (TPO) sont des exemples de photoamorceurs de Type I très employés dont le mécanisme de dégradation est donné sur la Figure 9.[13][14]

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

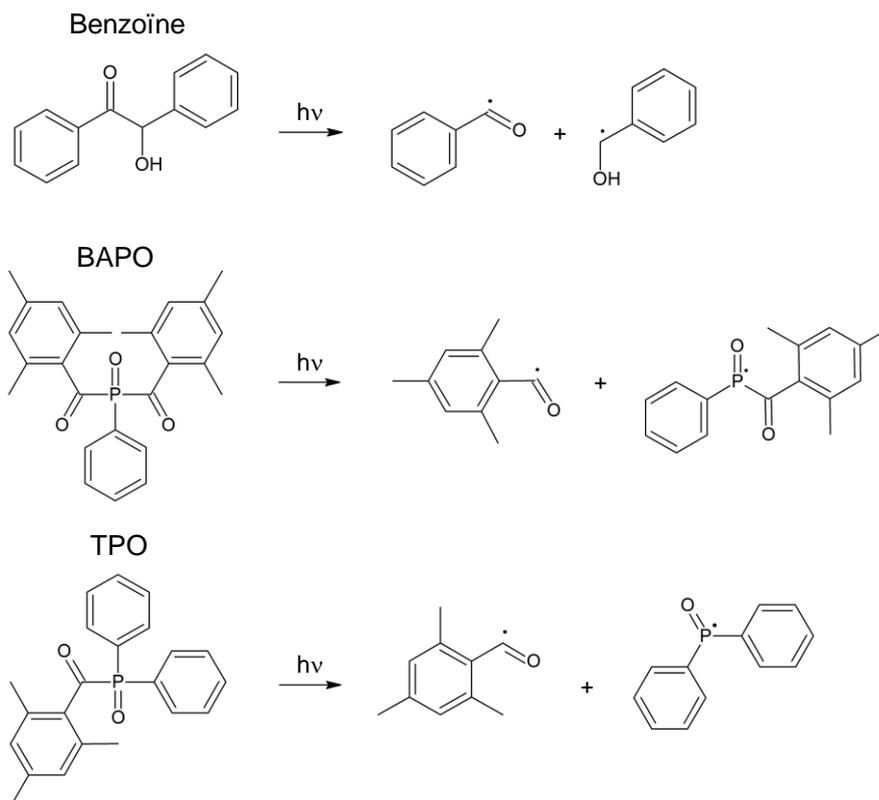


Figure 9. Exemples de dégradation des photoamorceurs de Type I.

Le BAPO et le TPO sont des photoamorceurs qui seront utilisés au cours de cette thèse. Les photoamorceurs de Type I sont les plus efficaces car ils nécessitent l'emploi de lumière ultraviolette, plus puissante que la lumière visible ou proche-infrarouge.

4.2. Photoamorceurs de Type II

A l'inverse des photoamorceurs de Type I, les photoamorceurs de Type II ne génèrent pas des radicaux par rupture homolytique. En effet, ils nécessitent l'emploi de co-amorceur pour générer des radicaux. Cette génération peut se faire à l'aide d'un donneur d'hydrogène, le photoamorceur arrache alors l'hydrogène et génère deux radicaux libres. La benzophénone et la camphorquinone (CQ) sont des exemples de photoamorceurs de Type II dont le mécanisme de dégradation est donné sur la Figure 10.[15][16]

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

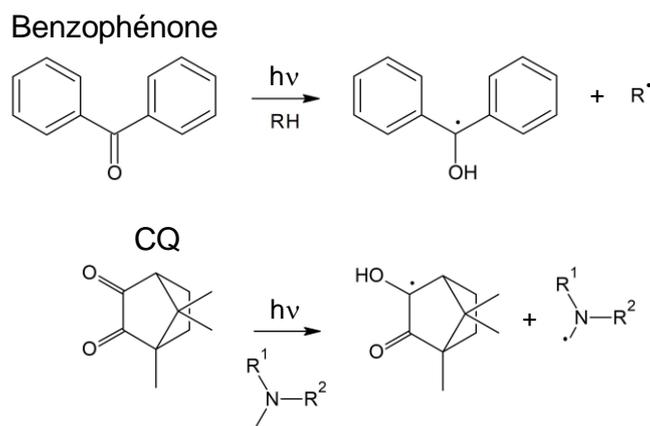


Figure 10. Génération de radicaux libres par abstraction d'hydrogène.

Les radicaux peuvent également être générés en couplant le photoamorceur avec un donneur ou un accepteur d'électrons, deux radicaux libres sont alors générés par transfert d'électron comme expliqué par la Figure 11.[17]

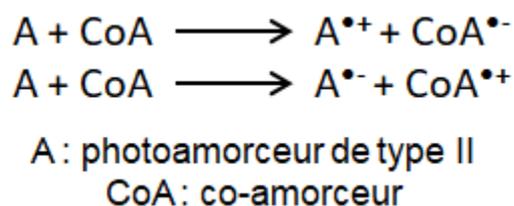


Figure 11. Génération de radicaux libres par transfert d'électron.

L'ethyldiméthylaminobenzoate (EDB) est un co-amorceur classique utilisé en tant que donneur d'hydrogène.[18] Les sels d'iodonium comme le Speedcure 938 sont quant à eux des co-amorceurs utilisés pour le transfert d'électron.[19] Leurs structures sont données sur la Figure 12.

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

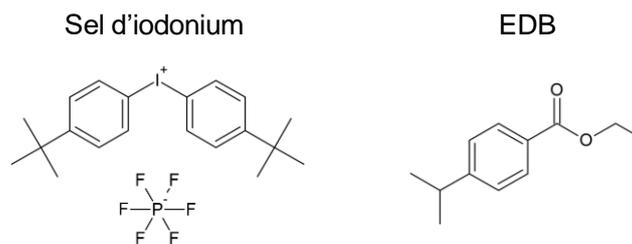


Figure 12. Structure du sel d'iodonium (Speedcure 938) et EDB.

Les photoamorceurs de Type II sont souvent moins efficaces que leurs homologues de Type I mais permettent l'utilisation de systèmes photosensibles dans les longueurs d'ondes visibles et proche-infrarouges.

4.3. Optimisation du système photoamorceur

Pour garantir l'efficacité d'un système photoamorceur, plusieurs préceptes doivent être respectés. Tout d'abord, le photoamorceur doit présenter un coefficient d'extinction molaire important à la longueur d'onde de photopolymérisation. En effet, il y a peu de probabilité d'absorption du photon nécessaire à la réaction de dégradation du photoamorceur si ce dernier présente un coefficient d'extinction molaire faible. De plus, l'intensité lumineuse doit être appropriée pour permettre la formation en quantité importante de radicaux amorceurs. En outre, le rendement quantique du photoamorceur déterminé par le ratio entre le nombre de molécules photodégradées et le nombre de photons absorbés doit être le plus haut possible. Enfin, l'inhibition par l'oxygène doit être évitée autant que faire se peut afin d'assurer la pérennité de la polymérisation.

4.4. Conclusion

Pour conclure, l'amorçage photochimique est une technique très appréciée. En effet, elle possède de nombreux avantages. Tout d'abord, elle permet un contrôle spatial lors de la polymérisation en définissant la zone irradiée par la source lumineuse. Ensuite, la photopolymérisation est un processus dont la vitesse de réaction peut être contrôlée en modifiant l'intensité de la source lumineuse. Le photoamorçage peut par ailleurs être activé sur demande. Enfin, cette technique est réalisée sous des conditions douces (sous air, à température ambiante et sans purification des monomères) et se fait en général sans solvant, ce qui en fait une technique d'amorçage respectueuse de l'environnement.

Toutefois, l'amorçage photochimique comporte quelques inconvénients majeurs comme l'inhibition par le dioxygène et la difficulté pour la lumière de pénétrer en profondeur dans le milieu réactionnel. Ce sont ces inconvénients majeurs qui seront approfondis dans la partie suivante.

III. Les difficultés rencontrées au cours d'une photopolymérisation radicalaire

1. Inhibition par le dioxygène

La molécule de dioxygène est un biradical, c'est-à-dire que deux de ses électrons sont célibataires et occupent des orbitales moléculaires dégénérées. Comme les autres biradicaux, le dioxygène peut avoir des spins parallèles ou antiparallèles dans ces orbitales moléculaires.[20] Dans le premier cas, la molécule de dioxygène est dans son état fondamental. Elle est alors paramagnétique et se trouve dans un état triplet noté $^3\text{O}_2$. Dans le second cas, celle-ci est dans un état excité. Elle est cette fois diamagnétique et dans un état singulet noté $^1\text{O}_2$. Les diagrammes des orbitales moléculaires du dioxygène dans son état fondamental (triplet) et dans son premier état excité (singulet) sont donnés sur la Figure 13.[21]

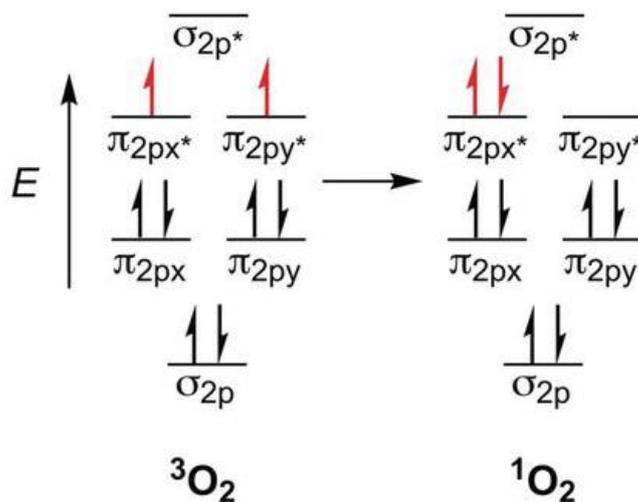


Figure 13. Diagrammes des orbitales moléculaires du dioxygène dans son état fondamental ($^3\text{O}_2$) et dans son premier état excité ($^1\text{O}_2$).[21]

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

Le dioxygène triplet est un puissant inhibiteur de polymérisation. En effet, il réagit facilement avec les radicaux formés au cours de la polymérisation pour former de nouveaux radicaux peroxydes ROO^\bullet stables et ainsi stopper la réaction de propagation (Figure 14). La stabilité de ces radicaux peroxydes est due à la délocalisation électronique de trois électrons autour de la liaison O-O.[22] La vitesse de la réaction de peroxydation est telle qu'à concentration de dioxygène et de monomère égale, la peroxydation est entre 1 000 et 10 000 000 fois plus rapide que la réaction de propagation du polymère en croissance.[23]

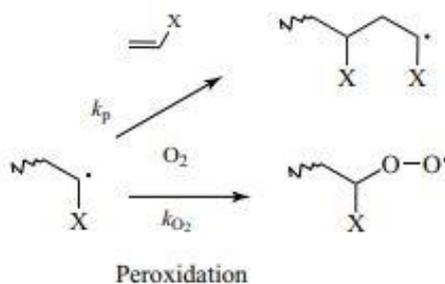


Figure 14. Compétition entre la réaction de propagation et celle de peroxydation.[23]

Les répercussions de cette inhibition sont néfastes pour la polymérisation. En effet, la présence de radicaux peroxydes provoque une diminution du taux de conversion final ainsi que de la vitesse de polymérisation, la polymérisation ne démarrant que lorsqu'une grande majorité du dioxygène dissout est consommé. L'inhibition conduit à une mauvaise réticulation à la surface du polymère qui devient collante, les propriétés mécaniques finales en sont ainsi grandement impactées. Cette mauvaise réticulation est particulièrement préjudiciable en photopolymérisation car les échantillons sont fins et la surface constitue donc souvent une proportion importante du polymère.[24]

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

De nombreuses stratégies peuvent être mises en place afin d'enrayer cette inhibition. Tout d'abord, la polymérisation peut se faire sous atmosphère inerte comme le diazote pour purger le dioxygène présent.[25] Toutefois, cette stratégie est difficile à adopter dans le cadre d'une photopolymérisation. L'utilisation d'une barrière physique peut également être employée dans le but de prévenir l'infiltration du dioxygène dans le milieu réactionnel. En outre, une stratégie plus facilement réalisable en photopolymérisation consiste à effectuer la polymérisation en laminé.[26][27] La longueur d'onde, l'intensité de la source lumineuse ainsi que la concentration en photoamorceur peuvent également être optimisées pour générer plus de radicaux et donc polymériser plus rapidement.[28][29] En effet, le dioxygène est moins susceptible de réagir avec les radicaux lorsque la polymérisation se fait rapidement car le dioxygène du milieu environnant n'a pas le temps de diffuser dans le milieu. La température et la pression à laquelle la polymérisation est effectuée a également une influence sur l'inhibition par le dioxygène.[30] En effet, la concentration en dioxygène diminue lorsque la température et la pression augmentent. Cette stratégie reste toutefois très difficile à appliquer en photopolymérisation. La viscosité est également un facteur à ne pas négliger pour entraver l'action du dioxygène sur la polymérisation.[15] En effet, la réoxygénation est très lente dans les échantillons visqueux tandis qu'elle est plus rapide dans les échantillons de faible viscosité. L'utilisation de monomères à haute fonctionnalité est également une stratégie envisageable pour contrer cette inhibition.[31] Enfin, des molécules peuvent être utilisées dans le but de capter le dioxygène dissout ou de convertir le dioxygène triplet en singulet.[32][24]

2. Difficulté de pénétration de la lumière

Comme vu précédemment, un amorceur doit être excité par une source lumineuse pour générer des radicaux et ainsi amorcer la photopolymérisation. Cependant, la lumière pénètre souvent difficilement en profondeur dans le milieu réactionnel. Cette difficulté peut être expliquée par deux facteurs.

Le premier facteur qui explique la difficulté de pénétration de la lumière est l'effet de filtre interne. En effet, les molécules contenues dans les couches inférieures du milieu reçoivent une intensité lumineuse inférieure à celles des couches supérieures car ces dernières absorbent la lumière émise par la source lumineuse.[33] Le second facteur expliquant la difficulté de la lumière à pénétrer le milieu est la présence de particules insolubles comme les charges ou les pigments qui diffusent la lumière dans le milieu et réduisent ainsi la pénétration de cette dernière.[34]

Plusieurs stratégies peuvent être employées pour palier cette difficulté. La concentration de molécules absorbant la lumière émise par la source lumineuse et la profondeur du milieu de photopolymérisation peuvent être diminuées pour réduire l'effet de filtre interne. La présence de particules insolubles peut quant à elle être contrebalancée par l'utilisation d'une source lumineuse visible ou proche-infrarouge. En effet, la lumière émise par les sources lumineuses de longueur d'onde importante est moins diffusée dans les milieux, ce qui améliore sa pénétration comme le montre la Figure 15.[35]

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

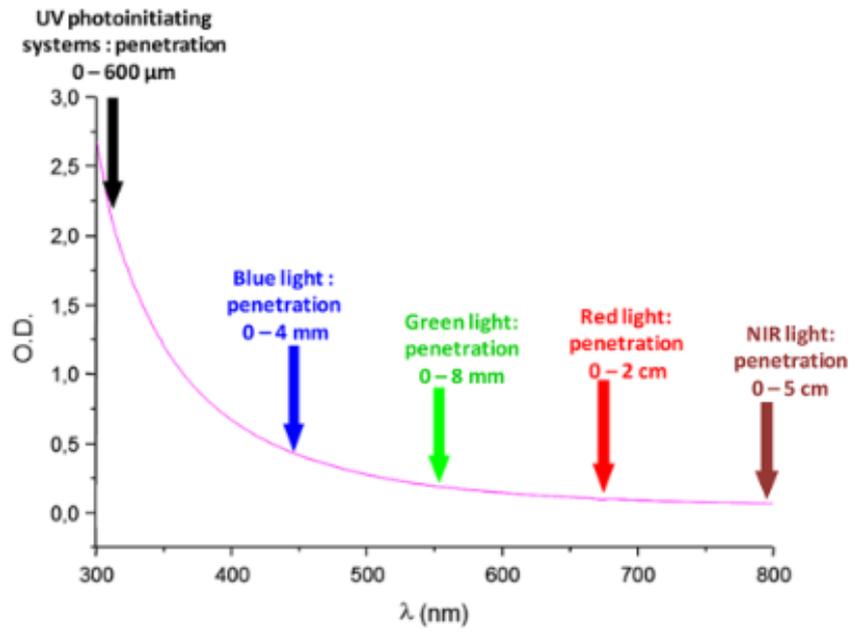


Figure 15. Pénétration de la lumière en fonction de la longueur d'onde pour un latex de polystyrène.[35]

IV. Références

- [1] Kroschwitz, J.I.; Mark, H.F. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley-Interscience, Hoboken, USA 2004.
- [2] Flory, P.J. In: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, USA 1953.
- [3] McKeen, L. In: *The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*, Williams Andrew, Norwich, UK 2019.
- [4] Rudin, A., Choi, P. In: *The Elements of Polymer Science & Engineering*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands 2013.
- [5] Sarac, A.S. *Redox polymerization*. *Progress in Polymer Science* 1999, 24(8), 1149–1204.
- [6] Papić, S., Vujević, D., Koprivanac, N., Šinko, D. *Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes*. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 164(2-3), 1137–1145.
- [7] Studer, K., Nesvadba, P., Jung, T., Benkhoff, J., Powell, K., Lordelot, C. *Novel curing agents: Thermal radical initiators as viable alternatives to peroxides*. *Progress in Organic Coatings* 2008, 61(2-4), 119–125.
- [8] Wang, X., Zhu, J., Zhou, D., Zhu, X. *Reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization of styrene initiated by tetraethylthiuram disulfide*. *Polymer* 2005, 46(10), 3515–3521.

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

- [9] Zhang, L., Torkelson, J.M. *Influence of initiator fragments as chain ends on the Tg-confinement effect and dewetting of thin films of ultralow molecular weight polymer*. Polymer 2015, 65, 105–114.
- [10] Bensasson, R., Bernas, A. *Polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile quelques observations sur le post-effet*. Journal of Polymer Science 1958, 30(121), 163–173.
- [11] Chapiro, A. *Radiation induced polymerization*. Radiation Physics and Chemistry (1977) 1979, 14(1-2), 101–116.
- [12] Purbrick, M.D. In: *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring*. Hanser Publishers, Munich, GER 1995.
- [13] Popal, M., Volk, J., Leyhausen, G., Geurtsen, W. *Cytotoxic and genotoxic potential of the type I photoinitiators BAPO and TPO on human oral keratinocytes and V79 fibroblasts*. Dental Materials 2018, 34(12), 1783-1796.
- [14] Gruber, H.F. *Photoinitiators for free radical polymerization*. Progress in Polymer Science 1992, 17(6), 953–1044.
- [15] Jing, C., Ding, G., Qin, X., Peng, G., Huang, H., Wang, J., Zhang, S., Li, H., Luo, Z., Gao, F. *New near UV photoinitiators containing benzophenone part for photoinitiating polymerization of methyl methacrylate*. Progress in Organic Coatings 2017, 110, 150–161.
- [16] Jakubiak, J., Allonas, X., Fouassier, J.P., Sionkowska, A., Andrzejewska, E., Linden, L.Å., Rabek, J.F. *Camphorquinone–amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization*. Polymer 2003, 44(18), 5219–5226.

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

- [17] Qin, X.-H., Ovsianikov, A., Stampfl, J., Liska, R. *Additive manufacturing of photosensitive hydrogels for tissue engineering applications*. *BioNanoMaterials* 2014, 15(3-4), 49-70.
- [18] Sprick, E., Graff, B., Becht, J.-M., Tigges, T., Neuhaus, K., Weber, C., Lalevée, J. *New bio-sourced hydrogen donors as high performance coinitiators and additives for CQ-based systems: toward aromatic amine-free photoinitiating systems*. *European Polymer Journal* 2020, 134, 109794.
- [19] Kirschner, J., Szillat, F., Bouzrati-Zerelli, M., Becht, J.-M., Klee, J.E., Lalevée, J. *Sulfinates and sulfonates as high performance co-initiators in CQ based systems: Towards aromatic amine-free systems for dental restorative materials*. *Dental Materials* 2019, 36(2), 187-196.
- [20] Fuks, G. *Etude de diradicaux singulets hétérocycliques*, thèse de doctorat, université Toulouse III, 2007.
- [21] Macdonald, I. Dougherty, T. *Basic principles of photodynamic therapy*. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 2001, 5(2), 105–129.
- [22] Alfassi, Z. In: *The Chemistry of Free Radicals*, Wiley-CH, Chichester, UK 1997.
- [23] Nesvadba, P. In: *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Hoboken, USA 2012.
- [24] Höfer, M., Moszner, N., Liska, R. *Oxygen scavengers and sensitizers for reduced oxygen inhibition in radical photopolymerization*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2008, 46(20), 6916–6927.

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

- [25] Krongauz, V.V., Chawla, C.P., Dupre, In: *Photoinitiated Polymerization*, Vol. 1, American Chemical Society, Washington, USA 2003.
- [26] Shanks, R.A., Clarke, S.R. *Effect of monomer composition on the adhesion of pressure-sensitive adhesives prepared by photoinitiated polymerization*. *Polymer Photochemistry* 1984, 4(6), 451–458.
- [27] Decker, C., Moussa, K. *Real-time kinetic study of laser-induced polymerization*. *Macromolecules* 1989, 22(12), 4455–4462.
- [28] Decker, C. *The use of UV irradiation in polymerization*. *Polymer International* 1998, 45(2), 133–141.
- [29] Hageman, H. Jansen, L. Photoinitiators and photoinitiation, 9 Photoinitiators for radical polymerization which counter oxygen-inhibition. *Die Makromolekulare Chemie* 1988, 189(12), 2781–2795.
- [30] Scherzer, T., Langguth, H. *Temperature Dependence of the Oxygen Solubility in Acrylates and Its Effect on the Induction Period in UV Photopolymerization*. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2005, 206(2), 240–245.
- [31] Feng, L., Suh, B. *Acrylic resins resisting oxygen inhibition during free-radical photocuring. I. Formulation attributes*. *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 112(3), 1565–1571.
- [32] Decker, C. *A novel method for consuming oxygen instantaneously in photopolymerizable films*. *Die Makromolekulare Chemie* 1979, 180(8), 2027–2030.

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

[33] Fonin, A., Sulatskaya, A., Kuznetsova, I., Turoverov, K. *Fluorescence of Dyes in Solutions with High Absorbance. Inner Filter Effect Correction*. PLOS One 2014, 9(7), e103878.

[34] Decker, C. *The use of UV irradiation in polymerization*. Polymer International 1998, 45(2), 133–141.

[35] Bonardi, A.H., Dumur, F., Grant, T.M., Noirbent, G., Gignes, 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.

Chapitre 1. La polymérisation radicalaire

CHAPITRE 2. LES COLORANTS

Les colorants sont des espèces chimiques capables d'absorber les longueurs d'onde visibles du spectre électromagnétique (380-780 nm). Ils peuvent être décomposés en deux catégories, celle des pigments qui sont insolubles dans leur milieu ainsi que celle des teintures qui y sont quant à elles solubles. Les colorants sont classés selon leur nom générique et leur constitution chimique dans le Colour Index, une base de données internationale de référence tenue par la Society of Dyers and Colourists et l'American Association of Textile Chemists and Colorists.[1] Dans la suite de ce chapitre, l'utilisation des colorants par l'Homme au fil du temps sera tout d'abord étudiée avant de comprendre comment la chimie lui a permis de mieux les connaître. Enfin, une analyse approfondie des différents types de colorants proche-infrarouges sera apportée car cette catégorie de colorants correspond à celle qui sera la plus utilisée dans cette thèse.

I. Histoire des colorants

Les colorants sont utilisés depuis des milliers d'années. En effet, leur utilisation par l'Homme remonte au paléolithique supérieur (43 000-10 000 av. J.-C.) au travers de l'art pariétal. À cette époque, les colorants étaient principalement utilisés pour décrire la faune. Les peintures de la grotte de Chauvet, qui comptent parmi les plus anciennes découvertes de nos jours (30 000 av. J.-C.), étaient réalisées à l'aide de charbon et d'ocre rouge.[2] Les grottes de Lascaux et d'Altamira, plus récentes (16 000 et 12 000 av. J.-C. respectivement), utilisaient le dioxyde de manganèse et de fer ainsi que l'ocre jaune en plus des colorants déjà utilisés précédemment.[3][4]

L'utilisation des colorants s'est ensuite accrue, notamment au cours de l'Égypte antique (3150-30 av. J.-C.). En effet, les égyptiens portaient un intérêt considérable envers les couleurs. Ainsi, ils utilisaient de nombreuses variétés de plantes, de minerais voire même d'insectes pour obtenir des colorants.[5][6] Différentes variétés de rouges pouvaient être obtenues à partir de lichen, buglosse officinale, garance des teinturiers, kermes, cinabre ou réalgar ; de jaune à partir de carthame des teinturiers ou d'orpiment ; de bleu à partir de guède, de lapis-lazuli ou d'azurite ; de vert à partir de malachite ou en mélangeant des colorants bleus et jaunes.[7] Enfin, c'est durant cette période que le premier pigment synthétique à vu le jour, le bleu égyptien. Il était synthétisé d'une manière similaire à celle utilisée pour obtenir le verre, puis écrasé sous forme de poudre.[8]

Plus tard, la civilisation gréco-romaine (480 av. J.-C.-476) utilisait aussi les couleurs pour la coloration des habits et la peinture des villas. Bien que les colorants utilisés étaient grandement empruntés aux égyptiens, divers colorants furent développés comme le jaune provenant de la réséda des teinturiers ou du rouge procuré par le vermillon et le

Chapitre 2. Les colorants

cinabre.[9][10] Le colorant le plus notable, le pourpre de Tyr hérité de la civilisation minoenne provenait des sécrétions d'un coquillage (murex) et était utilisé pour colorer les habits des élites.[11] En effet, ce colorant violet était très prisé car il ne s'estompait pas dans le temps. Au contraire, l'exposition au soleil en intensifiait la couleur.

Le Moyen-Âge (476-1492) représente quant à lui une période très peu prolifique en termes de nouveaux colorants. Ces derniers étaient principalement utilisés pour l'art, l'architecture et la coloration des vêtements. Néanmoins, le Moyen-Âge est marqué par l'optimisation des procédés de teinture des produits préexistants. De plus, l'amélioration des moyens de transport permet la diffusion des connaissances sur les colorants à travers toute l'Europe.[12]

L'époque contemporaine a enfin été marquée par de nombreux progrès, faisant de cette période l'âge d'or des colorants. En effet, ce sont d'abord de nombreux pigments tels que le vert de Paris, le vert et bleu de cobalt ou le jaune, orange et rouge de cadmium qui ont pu être synthétisés à partir de la première révolution industrielle. En 1856, William Henry Perkin révolutionne le domaine des teintures à l'âge de 18 ans en synthétisant accidentellement la mauvéine à partir d'aniline.[13] En effet, les teintures n'étaient alors obtenues qu'à partir d'animaux ou de végétaux. D'autres teintures ont par la suite été synthétisées comme la fuschine (1859) et l'indigo (1897).[14][15] Les colorants sont aujourd'hui des substances omniprésentes utilisées dans des domaines tels que l'alimentaire, l'art, le textile, la médecine ou encore la chimie.

II. Colorants et chimie

Les premières études tentant de mettre en évidence la relation entre la couleur d'une molécule et sa structure chimique datent de la fin du XIX^e siècle. En effet, l'importance des insaturations au sein des composés colorés est soulignée dès 1868.[16] La décennie suivante, les termes « chromogène », « chromophore » et « auxochrome » sont introduits par Witt.[17] La théorie qu'il formule suppose la présence de deux groupes dans les colorants, le chromophore et l'auxochrome. Le chromophore est défini comme un groupement d'atomes responsable de la couleur du colorant formant dans la plupart des cas un système conjugué d'atomes. Une molécule contenant un ou plusieurs chromophores est appelée chromogène. Toutefois, ce dernier n'est pas forcément coloré et nécessite alors un auxochrome, c'est à dire un groupement d'atomes ionisables. Celui-ci induit un déplacement bathochrome. Ainsi, l'azobenzène n'est pas un colorant tandis que l'aminobenzène est de couleur orangée grâce à l'auxochrome NH₂. [18] Des exemples de groupements chromophores et auxochromes sont donnés sur la Figure 1. Cette théorie constitue la première théorie robuste expliquant la coloration des composés.

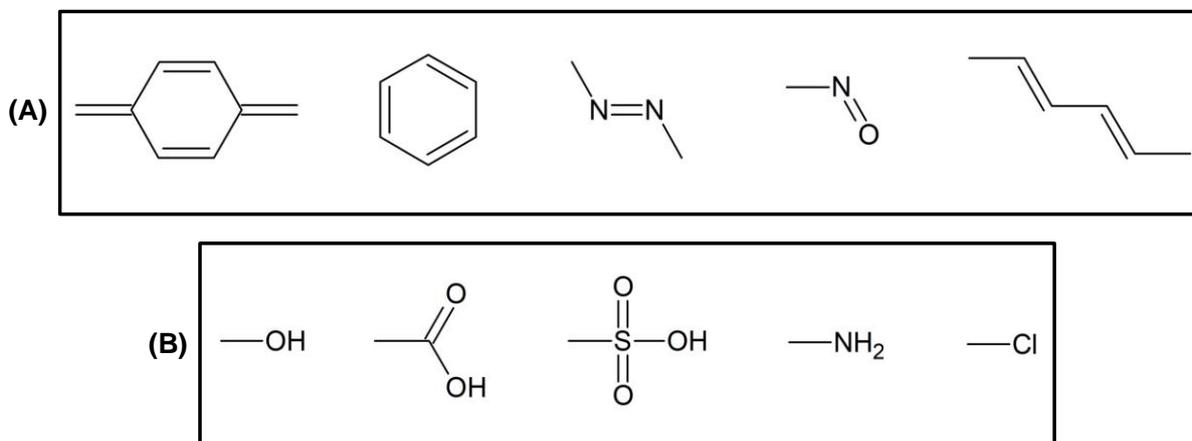


Figure 1. Exemples de groupements (A) chromophores et (B) auxochromes.

Au début du XX^e siècle, l'importance des chaînes conjuguées d'atomes est mise en évidence.[19] Les chimistes pensent alors à tort que plus la chaîne conjuguée est longue, plus l'effet bathochrome est important. Il faudra attendre le développement de la théorie de la résonance pour que la compréhension des phénomènes menant à la coloration des composés soit approfondie.[20-23] En effet, la première étude appliquant la théorie de la résonance aux colorants fait ressortir le lien entre l'association d'un chromophore (voire d'un auxochrome) à la résonance et une forte absorption lumineuse.[24] Ainsi, les paires d'électrons partagées entre les atomes liés de manière covalente peuvent être considérées comme occupant des orbitales moléculaires. Lorsque les molécules sont exposées à une lumière d'une énergie correspondant à une possible transition électronique, une partie de l'énergie lumineuse est absorbée au moment où un électron est excité vers une orbitale de plus haute énergie comme le montre la Figure 2. Les orbitales représentées sont les deux orbitales liantes σ et π , les deux orbitales antiliantes σ^* et π^* ainsi que l'orbitale non liante n . Parmi les six transitions électroniques pouvant avoir lieu, seulement deux peuvent être réalisées avec des énergies disponibles dans le spectre visible, la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et la transition $n \rightarrow \pi^*$.

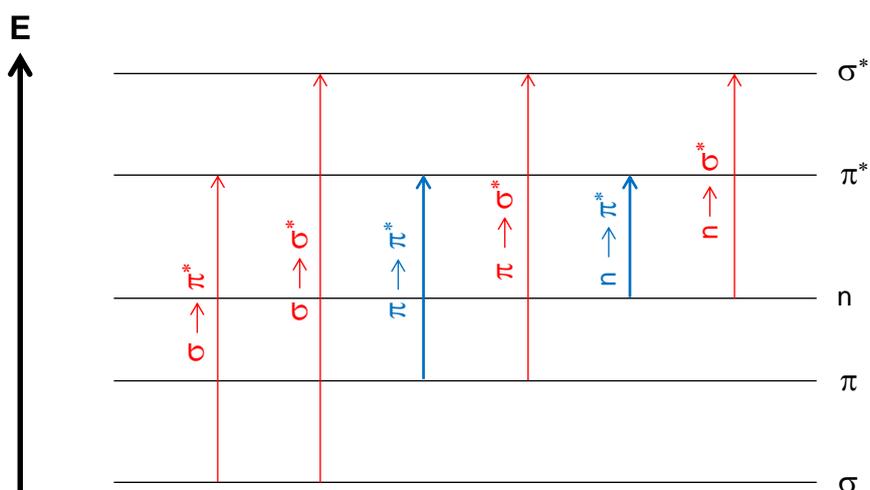


Figure 2. Transitions électroniques.

Chapitre 2. Les colorants

Au sein des colorants, les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ peuvent avoir lieu lorsqu'un chromophore absorbe l'énergie lumineuse. L'absorption de la lumière crée alors la sensation de couleur. Ce phénomène est d'autant plus accru quand les liaisons π sont en résonance avec les autres liaisons π du chromophore. Ainsi, les molécules présentant des systèmes de doubles liaisons conjuguées favorisent ces transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ peuvent quant à elles avoir lieu lorsqu'un auxochrome absorbe l'énergie lumineuse. Ces transitions améliorent alors la résonance des colorants et facilitent le bathochromisme.

III. Les colorants proche-infrarouges

Les colorants organiques proche-infrarouges sont des molécules dont une partie de l'absorption est située dans le proche-infrarouge (780-2500 nm). Ils peuvent être classés selon plusieurs catégories en fonction de leur structure chimique. Par souci de clarté, seules les grandes familles de colorants proche-infrarouges seront développées, à savoir les molécules push-pull, les quinones, les complexes métalliques et les cyanines.

1. Molécules push-pull

Les molécules push-pull ont de nombreuses applications. En effet, elles sont utilisées dans l'électronique au travers des cellules photovoltaïques, des LED et des transistors.[25-27] De plus, elles peuvent être utilisées en tant que photoamorceur, biocapteur, détecteur de pH et de gaz pour le traitement des eaux ou encore les applications photoréfractives.[28-32]

Ces molécules contiennent un groupe accepteur d'électrons et un autre donneur d'électrons, tous deux reliés par un réseau contenant des liaisons π (Figure 3). Ainsi, un transfert de charge intramoléculaire peut avoir lieu dans toute la molécule et absorber la lumière dans une large gamme du spectre électromagnétique pouvant s'étaler du spectre visible au spectre proche-infrarouge.[33] Plusieurs facteurs peuvent influencer la longueur d'onde du pic d'absorption. En effet, la capacité du groupe accepteur d'électrons à acquérir des électrons et celle du groupe donneur d'électrons à les céder a une influence considérable sur le déplacement bathochrome.[26] Ainsi, ce dernier sera d'autant plus important que la capacité à céder et acquérir des électrons des groupes donneur et accepteur d'électrons sera

importante. La taille du réseau π joue elle aussi un rôle clé sur la longueur d'onde d'absorption de la molécule push-pull.

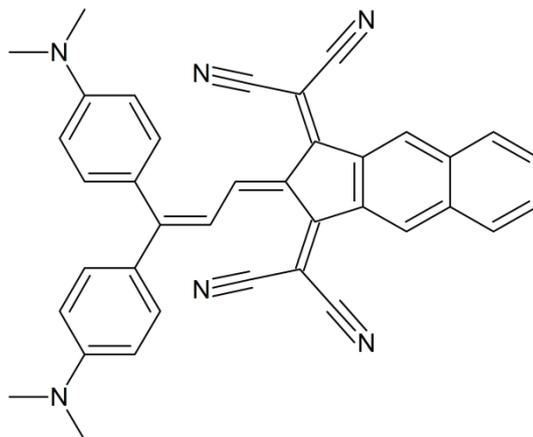


Figure 3. Exemple de molécule push-pull.

Cependant, ce déplacement reste limité et il est complexe d'arriver à des molécules absorbant dans le proche-infrarouge avec ces seules méthodes. Pour parvenir à absorber dans le proche-infrarouge, il peut être utile d'identifier des molécules connues pour absorber dans cette gamme comme les polynitrofluorènes (Figure 4A) et de les utiliser en tant que groupe accepteur d'électrons dans une molécule push-pull (Figure 4B).[34]

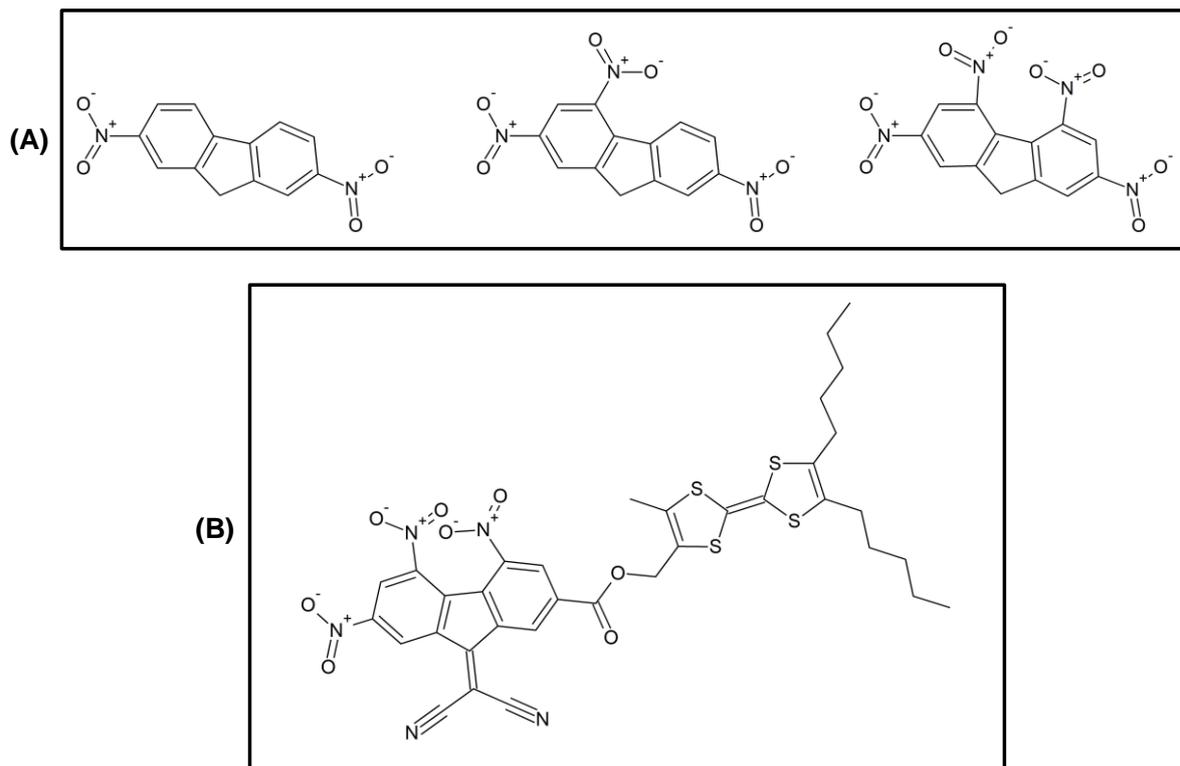


Figure 4. (A) Exemples de polynitrofluorènes. (B) Molécule push-pull proche-infrarouge à base de polynitrofluorène.

2. Quinones

Les quinones constituent une des familles les plus importantes dans l'industrie des colorants. Parmi les quinones, trois types de molécules se distinguent ; les dérivés de la quinone (Figure 5A), les dérivés de la naphtoquinone (Figure 5B) et les dérivés de l'antraquinone (Figure 5C).

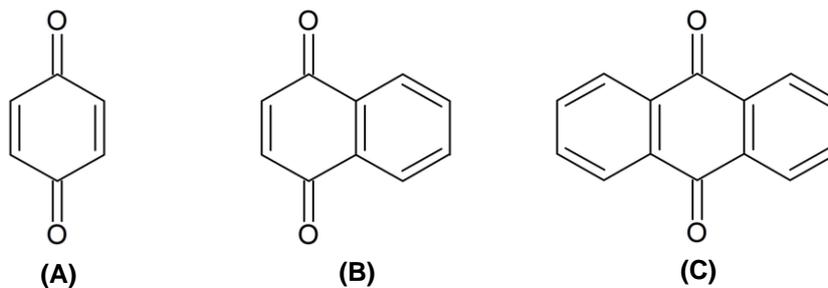


Figure 5. Structures de la (A) quinone, (B) naphtoquinone et (C) anthraquinone.

Cependant, seuls les dérivés de naphtoquinone et d'antraquinone sont adaptés en tant que colorants proche-infrarouges. En effet, la délocalisation électronique offerte par les dérivés de quinone n'est pas assez importante pour permettre une absorption dans le proche-infrarouge. En revanche, l'introduction de groupes donneur et accepteur d'électrons dans les molécules de naphtoquinone et d'antraquinone peut permettre le bathochromisme du visible vers le proche-infrarouge grâce à un transfert de charges intramoléculaire (Figure 6).[35][36] Ces molécules peuvent être utilisées pour l'enregistrement optique ou pour des systèmes de transfert thermique grâce à leur taille réduite.[37][38]

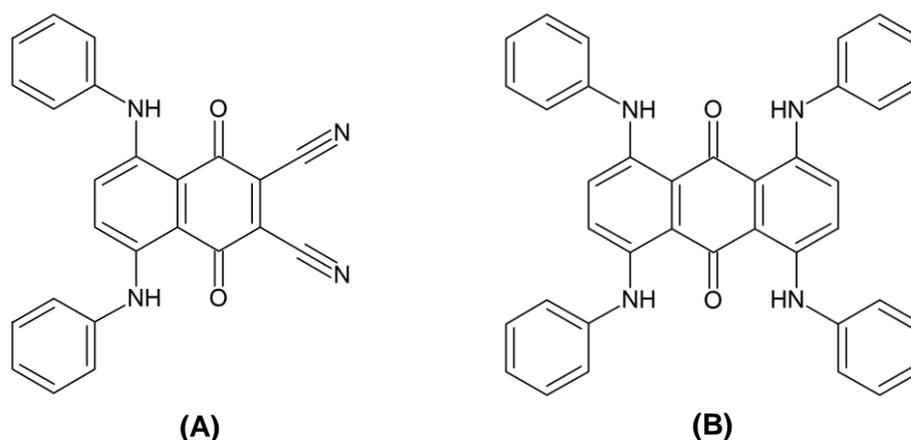


Figure 6. Colorants proche-infrarouges dérivés de (A) naphtoquinone et de (B) anthraquinone.

3. Complexes métalliques

Les colorants à base de complexe métallique peuvent être classés selon trois types : les complexes métalliques de dithiolène, de phénylènediamine et d'indoaniline (Figure 7).[39-41] Ces structures permettent une forte absorption dans le proche-infrarouge grâce à une très forte délocalisation électronique autour du métal central. De nombreux métaux peuvent être employés pour ces structures tels que le cobalt, le nickel, le cuivre, le manganèse, le titane, le zirconium ou encore le vanadium.

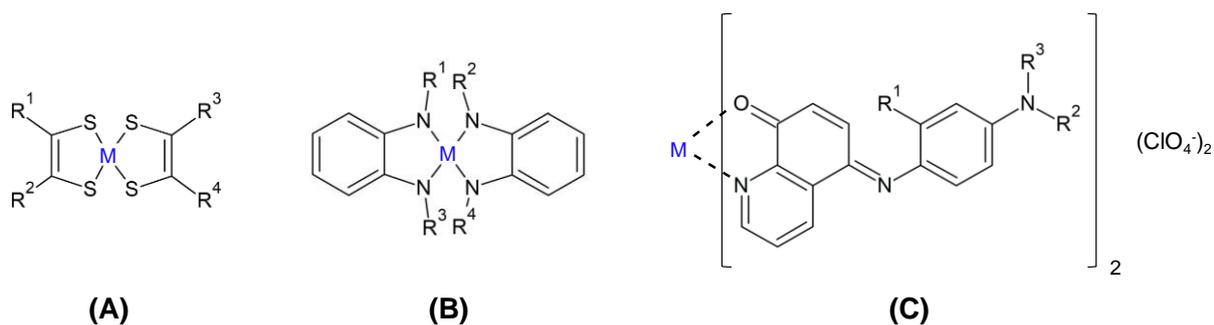


Figure 7. Complexe métalliques de (A) dithiolène, (B) phénylènediamine et (C) indoaniline.

Les colorants à base de complexe métallique sont très intéressants pour diverses applications. Tout d'abord, ils ont été utilisés en tant que colorant à mordant. En effet, les métaux permettent de créer un lien entre les fibres et les colorants à mordant pour que ces derniers puissent s'y fixer durablement. Les mordants ont des propriétés qui diffèrent selon le métal utilisé.[42] Ainsi, certains métaux ne modifient que très peu la couleur tandis que d'autres la foncent ou l'avivent.

De plus, les colorants à base de complexe métallique peuvent être utilisés dans les lasers à colorants mais aussi en tant qu'antioxydants, désactivateurs d'oxygène singulet ou films absorbant le proche-infrarouge.[43][44] Ils peuvent également être appliqués à des milieux absorbant la lumière, notamment dans les enregistrements optiques.[45] Ainsi, les films à base de cyanine réfléchissent la moitié de la lumière proche-infrarouge reçue tandis que l'ajout de complexes de métal réduit cette réflexion à environ 15%.[46]

4. Les cyanines

Les cyanines sont des molécules comprenant deux atomes d'azote avec une charge délocalisée reliés par un pont polyméthine (Figure 8). Leur structure leur octroie des coefficients d'extinction molaire remarquables pouvant dépasser $100\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. [47]

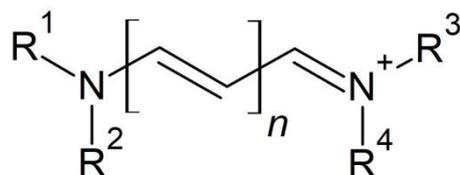


Figure 8. Structure chimique d'une cyanine.

De plus, la taille du pont polyméthine et l'ajout de substituants donneur ou accepteur d'électrons permet de contrôler les propriétés d'absorption du colorant qui peuvent s'étaler du visible au proche-infrarouge. [48] Pour illustrer ce phénomène, un exemple de structure de cyanine est présenté sur la Figure 9. L'effet de la longueur du pont polyméthine ainsi que des substituants sur les propriétés d'absorption du colorant est répertorié sur le Tableau 1. [49] Ainsi, l'extension de la chaîne polyméthine permet un bathochromisme d'environ 100 nm par unité répétitive supplémentaire. De plus, le bathochromisme est accentué par la présence de substituants. De manière générale, les cyanines contenant un pont polyméthine constitué de plus de 3 atomes de carbone peuvent absorber dans la région proche-infrarouge. [50]

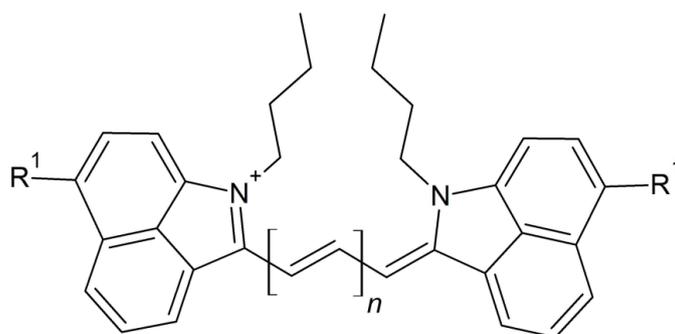


Figure 9. Exemple de structure de cyanine.

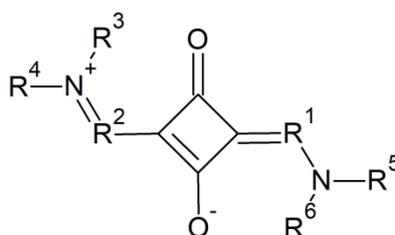
Tableau 1. Effet de la longueur du pont polyméthine (n) ainsi que des substituants (R^1) sur les propriétés d'absorption du colorant proche-infrarouge.[49]

n	R^1	λ_{\max} (nm)
1	H	758
2	H	858
2	OC_4H_9	916
3	H	973

Les cyanines sont connues pour leur capacité à absorber dans le proche-infrarouge depuis un siècle.[51] Ainsi, elles ont commencé à être synthétisées au début du XX^e siècle. Plusieurs familles de cyanines sont utilisées pour leurs propriétés d'absorption dans le proche-infrarouge. Ainsi, les familles des squaraines, rhodamines, pyrrométhènes, porphirines et porphyrazines seront détaillées par la suite.

4.1. Les squaraines

Les squaraines sont des cyanines auxquelles un motif chargé de type carboxylate est ajouté au centre du chromophore comme le montre la Figure 10, ce qui a pour effet d'accentuer la délocalisation électronique avec un caractère centrosymétrique. L'intense absorption et la forte émission fluorescente de ces composés en font des colorants de choix pour des applications telles que la bioimagerie optique, les cellules photovoltaïques ou le marquage par fluorescence proche-infrarouge.[52-54]

**Figure 10.** Structure chimique d'une squaraine, R^1 et R^2 étant des relais électroniques carbonés.

4.2. Les rhodamines

Les rhodamines sont des cyanines dérivées du xanthène dont le squelette est présenté sur la Figure 11. Ces molécules ont une structure en nid d'abeille formée par un réseau conjugué de cycles hexagonaux. Cette structure confère aux rhodamines une excellente photostabilité et de très bonnes propriétés photophysiques.[55] Les rhodamines sont notamment utilisées en temps qu'interrupteur photochromique.[56] En effet, certaines rhodamines peuvent subir une ouverture de cycle réversible sous irradiation lumineuse.[57] Cette ouverture de cycle modifie les propriétés optiques de la molécule qui se traduit par un changement de couleur. Outre cette utilisation, les rhodamines sont également utilisées pour les lasers à colorants, en histologie et en bioimagerie.[58-60] La structure en nid d'abeille des rhodamines rend l'extension de leur absorbance vers la région proche-infrarouge complexe car ces molécules deviennent beaucoup plus hydrophobes avec l'expansion du pont polyméthine.[61] Ainsi, l'ajout de substituants est la méthode préférentielle pour induire un déplacement bathochrome sur les rhodamines. L'incorporation de CF_2 à la place du cycle aromatique en position 9 du xanthène ou l'ajout de doubles liaisons sur les cycles extérieurs au squelette peuvent notamment permettre ce déplacement.[62]

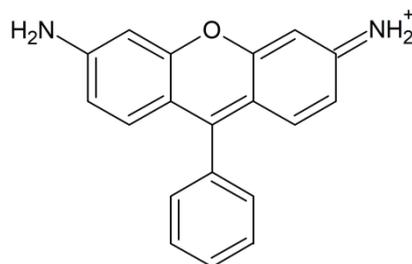


Figure 11. Squelette des rhodamines.

4.3. Les pyrrométhènes

Les pyrrométhènes sont des cyanines cycliques comme le montre la Figure 12. Ces colorants sont synthétisés depuis moins de quarante ans pour améliorer la performance des lasers, même s'ils ont d'autres applications comme la détection de gaz.[31] En effet, les lasers à colorants utilisant les pyrrométhènes comme milieu d'émission présentent de meilleures performances que les rhodamines qui sont la référence dans ce domaine.[63] Différentes raisons expliquent ces excellentes propriétés. En effet, les pyrrométhènes ont moins tendance à s'auto-agréger dans les solvants organiques en comparaison des rhodamines, ce qui évite le quenching.[64] De plus, les lasers utilisant les pyrrométhènes ont une meilleure durée de vie que ceux utilisant les rhodamines car ces dernières présentent une moins bonne photostabilité.[65]

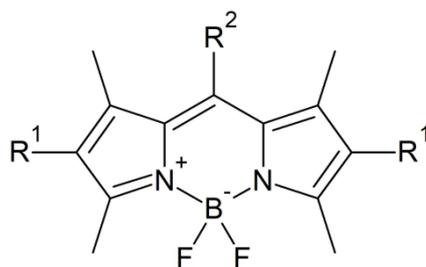


Figure 12. Les pyrrométhènes.

4.4. Les porphyrines et porphyrazines

Les porphyrines et porphyrazines sont des réseaux conjugués de pyrroles respectivement liés entre eux par des ponts méthines et imines (Figure 13), ce qui leur octroie une importante absorption de la lumière dans le proche-infrarouge. De plus, leur structure leur permet de former un complexe métallique.[66] Ainsi, le pic d'absorption de ces colorants peut être ajusté en fonction de l'atome métallique central. En outre, l'ajout de benzènes aux

Chapitre 2. Les colorants

extrémités des pyrroles permet de décaler l'absorption de ces composés vers le proche-infrarouge. Ces types de molécules sont notamment utilisés en chimie analytique, pour les cellules photovoltaïques, la thérapie photodynamique et les enregistrements optiques.[67-70] Cependant, leur solubilité est souvent faible.

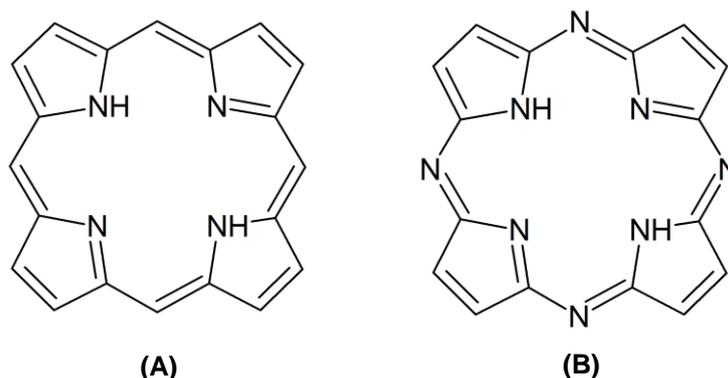


Figure 13. Squelettes des (A) porphyrines et (B) porphyrazines.

Pour conclure, les colorants sont utilisés par l'Homme depuis plus de 30 000 ans mais leur chimie n'est étudiée que depuis moins de deux siècles avec le développement des colorants synthétiques. Néanmoins, plusieurs classes de colorants sont connues pour absorber dans le proche-infrarouge, ce qui laisse une bonne variété de choix pour des applications utilisant la lumière proche-infrarouge. Lors de ce travail de thèse, des cyanines seront utilisées en tant que colorant proche-infrarouge pour produire de la chaleur localisée sous l'effet de la lumière, c'est ce que l'on appelle l'effet photothermique.

IV. Références

[1] <https://colour-index.com/>

[2] Quiles, A., Valladas, H., Bocherens, H., Delqué-Količ, E., Kaltnecker, E., van der Plicht, J., Delannoy, J.-J., Feruglio, V., Fritz, C., Monney, J., Philippe, M., Tosello, G., Clottes, J., Geneste, J.-M. *A high-precision chronological model for the decorated Upper Paleolithic cave of Chauvet-Pont d'Arc, Ardèche, France*. Proceedings of the National Academy of Sciences 2016, 113(17), 4670–4675.

[3] Ballet, O., Bocquet, A., Bouchez, R., Coey, J.M.D., Cornu, A. *Étude technique des poudres colorées de Lascaux*. Gallia Préhistoire 1969, 12, 170-174.

[4] Cabrera-Garrido, J.M. *Les matériaux de peinture de la caverne d'Altamira*. Actes de la cinquième réunion triennale du comité de conservation de l'ICOM 1979, Zagreb, 1-9.

[5] Lucas, A. in *Ancient Egyptian materials & industries*. Edward Arnold & Co., Londres 1934.

[6] Skelton, H. *A colour chemist's history of Western art*. Review of Progress in Coloration and Related Topics 1999, 29, 43-64.

[7] Hübner, J. *The Examination of Some Ancient Egyptian Textiles*. Journal of the Society of Dyers and Colourists 1909, 25, 223–226.

[8] Pradell, T., Salvado, N., Hatton, G. D., Tite, M. S. *Physical Processes Involved in Production of the Ancient Pigment, Egyptian Blue*. Journal of the American Ceramic Society 2006, 89(4), 1426–1431.

Chapitre 2. Les colorants

- [9] Bosi, G., Rinaldi, R., Bandini-Mazzanti, M. *Flax and weld: archeobotanical records from Mutina (Emilia Romagna, Northern Italy), dated to the Imperial Age, first half 1st century A.D.* *Vegetation History and Archeobotany* 2011, 20, 543-548.
- [10] Gettens, R.J., Feller, R.L., Chase, W.T. *VERMILION AND CINNABAR*. *Studies in Conservation* 1972, 17(2), 45–69.
- [11] Stieglitz, R. R. *The Minoan Origin of Tyrian Purple*. *The Biblical Archaeologist* 1994, 57(1), 46-54.
- [12] Fiedler, B. 1997. In: *Artists' Pigments*, Vol. 3, National Gallery of Art, Washington, USA 2017.
- [13] Meth-Cohn, O., Smith, M. *What did W. H. Perkin actually make when he oxidised aniline to obtain mauveine?* *Journal of the Chemical Society* 1994, Perkin Transactions 1, (1), 5-7.
- [14] Cooksey, C., Dronsfield, A. *Fuchsine or magenta: the second most famous aniline dye. A short memoir on the 150th anniversary of the first commercial production of this well known dye*. *Biotechnic & Histochemistry* 2009, 84(4), 179–183.
- [15] Clark, R.J., Cooksey, C.J., Daniels, M.A., Withnall, R. *Indigo, woad, and Tyrian Purple: important vat dyes from antiquity to the present*. *Endeavour* 1993, 17(4), 191–199.
- [16] Gräbe, C., Liebermann, C. *Ueber den Zusammenhang zwischen Molecularconstitution und Farbe bei organischen Verbindungen*. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 1868, 1(1), 106–108.
- [17] Witt, O.N. *Zur Kenntniss des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen*. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 1876, 9(1), 522–527.

Chapitre 2. Les colorants

- [18] Sun, S., Liang, S., Xu, W.-C., Xu, G., Wu, S. *Photoresponsive polymers with multi-azobenzene groups*. *Polymer Chemistry* 2019, 10, 4389-4401.
- [19] Hewitt, J.T., Mitchell, H.V. *Colour and constitution of azo-compounds. Part I*. *Journal of the Chemical Society* 1907, 91, 1251-66.
- [20] Arndt, F., Scholz, E., Nachtwey, P. *Über Dipyrilene und über die Bindungsverhältnisse in Pyron-Ringsystemen*. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 1924, 57(10), 1903–1911.
- [21] Arndt, F., Kalischek, A. *Beiträge zur Konstitution der sogenannten γ -Pyridone*. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 1930, 63(3), 587–596.
- [22] Arndt, F. *Gleichgewicht und „Zwischenstufe“*. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 1930, 63(11), 2963–2966.
- [23] Bury, C.R. *Auxochromes and Resonance*. *Journal of the American Chemical Society* 1935, 57(11), 2115–2117.
- [24] Brooker, L. *Absorption and Resonance in Dyes*. *Reviews of Modern Physics* 1942, 14(2-3), 275–293.
- [25] Cheema, H., Baumann, A., Loya, E.K., Brogdon, P., McNamara, L., Carpenter, C., Hammer, N., Mathew, S., Risko, C., Delcamp, J. *A NIR Absorbing Indolizine-Porphyrin Push-Pull Dye for Dye-Sensitized Solar Cells*. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019, 11(18), 1695-1697.
- [26] Sharbati, M.T., Panahi, F., Gharavi, A. *Near-Infrared Organic Light-Emitting Diodes Based on Donor- π -Acceptor Oligomers*. *IEEE Photonics Technology Letters* 2010, 22(22), 1695–1697.

- [27] Karak, S., Liu, F., Russell, T.P., Duzhko, V.V. *Bulk Charge Carrier Transport in Push–Pull Type Organic Semiconductor*. ACS Applied Materials & Interfaces 2014, 6(23), 20904–20912.
- [28] Tehfe, M.-A., Dumur, F., Graff, B., Morlet-Savary, F., Fouassier, J.-P., Gigmes, D., Lalevée, J. *New Push–Pull Dyes Derived from Michler's Ketone For Polymerization Reactions Upon Visible Lights*. Macromolecules 2013, 46(10), 3761–3770.
- [29] Jones, R.M., Lu, L., Helgeson, R., Bergstedt, T.S., McBranch, D.W., Whitten, D.G. *Building highly sensitive dye assemblies for biosensing from molecular building blocks*. Proceedings of the National Academy of Sciences 2001, 98(26), 14769–14772.
- [30] Ipuý, M., Billon, C., Micouin, G., Samarut, J., Andraud, C., Bretonnière, Y. *Fluorescent push–pull pH-responsive probes for ratiometric detection of intracellular pH*. Org. Biomol. Chem. 2014, 12(22), 3641–3648.
- [31] Ziessel, R., Ulrich, G., Harriman, A., Alamiry, M., Stewart, B., Retailleau, P. *Solid-State Gas Sensors Developed from Functional Difluoroboradiazaindacene Dyes*. Chemistry - A European Journal 2009, 15(6), 1359–1369.
- [32] Moon, I.K., Kim, N. *The synthesis, electrochemical and theoretical nonlinear optical properties of push–pull chromophores for photorefractive composites*. Dyes and Pigments 2009, 82(3), 322–328.
- [33] Philippe, C., Bui, A. T., Batsongo-Boulingui, S., Pokladek, Z., Matczyszyn, K., Mongin, O., Lemiègre, L., Paul, F., Hamlin, T., Trolez, Y. *1,1,4,4-Tetracyanobutadiene-Functionalized Anthracenes: Regioselectivity of Cycloadditions in the Synthesis of Small Near-IR Dyes*. Organic Letters 2021, 23(6), 2007–2012.

Chapitre 2. Les colorants

- [34] 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.
- [35] Takagi, K., Matsuoka, M., Kubo, Y., Kitao, T. *Reaction of 5-Amino-2,3-dicyano-1,4-naphthoquinone with Arylamines*. *Dyes and Pigments* 1985, 6(1), 75–81.
- [36] Chao, Y.C. *1,4,5,8-Tetrakis(arylamino)anthraquinones: near infrared absorbing dyes*. *Dyes and Pigments* 1992, 19(2), 123–128.
- [37] Fabian, J., Nakazumi, H., Matsuoka, M. *Near-infrared absorbing dyes*. *Chemical Reviews* 1992, 92(6), 1197–1226.
- [38] Avendaño, C., Menéndez, J.C. *Anthraquinone and Phenanthrenedione Imines and Diimines*, *Science of Synthesis* 2006, 28, 735.
- [39] Marshall, K.L., Schudel, B., Lippa, I.A. *Transition metal dithiolene complexes as near-IR dyes for liquid crystal device applications*. *Liquid Crystals VII* 2004, 5213, 201-212.
- [40] Kim, S.H., Matsuoka, M., Yomoto, M., Tsuchiya, Y., Kitao, T. *Syntheses and Characteristics of Infrared Absorbing 2:1 Nickel Complex Dyes*. *Dyes and Pigments* 1987, 8(5), 381–388.
- [41] Kubo, Y., Sasaki, K., Kataoka, H., Yoshida, K. *Synthesis of novel near-infrared absorbing metal complex dyes with indoaniline-type ligands*. *Journal of the Chemical Society* 1989, *Perkin Transactions 1*, (8), 1469-1472.
- [42] Shahmoradi Ghaheh, F., Moghaddam, M.K., Tehrani, M. *Comparison of the effect of metal mordants and bio-mordants on the colorimetric and antibacterial properties of natural dyes on cotton fabric*. *Coloration Technology* 2021.

- [43] Drexhage, K., Muller-Westerhoff, U. *New Q-switch compounds for infrared lasers*. IEEE Journal of Quantum Electronics 1972, 8(9), 759–759.
- [47] Zweig, A., Henderson, W.A. *Singlet oxygen and polymer photooxidations. I. Sensitizers, quenchers, and reactants*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 1975, 13(3), 717–736.
- [48] Nakazumi, H. *Organic colorants for laser disc optical data storage*. Journal of the Society of Dyers and Colourists 2008, 104(3), 121–125.
- [49] Fabian, J., Nakazumi, H., Matsuoka, M. *Near-infrared absorbing dyes*. Chemical Reviews 1992, 92, 1197–1226.
- [47] Zhu, S., Hu, Z., Tian, R., Yung, B., Yang, Q., Zhao, S., Kiesewetter, D., Niu, G., Sun, H., Antaris, A., Chen, X. *Repurposing Cyanine NIR-I Dyes Accelerates Clinical Translation of Near-Infrared-II (NIR-II) Bioimaging*. Advanced Materials 2018, 30(34), 1802546.
- [48] Ilina, K., Henary, M. *Cyanine Dyes Containing Quinoline Moieties: History, Synthesis, Optical Properties and Applications*. Chemistry – A European Journal 2021, 27(13), 4230–4248.
- [49] 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 Journal of Organic Chemistry 2020, 16, 415–444.
- [50] Luo, S., Zhang, E., Su, Y., Cheng, T., Shi, C. *A review of NIR dyes in cancer targeting and imaging*. Biomaterials 2011, 32(29), 7127–7138.

Chapitre 2. Les colorants

- [51] Nolting, D., Gore, J., Pham, W. *Near-Infrared Dyes: Probe Development and Applications in Optical Molecular Imaging*. *Current Organic Synthesis* 2011, 8(4), 521–534.
- [52] Shimi, M., Sankar, V., Rahim, M.K.A., Nitha, P.R., Das, S., Radhakrishnan, K.V., Raghu, K.G. *Novel glycoconjugated squaraine dyes for selective optical imaging of cancer cells*. *Chemical Communications* 2017, 53(39), 5433–5436.
- [53] Chen, G., Sasabe, H., Igarashi, T., Hong, Z., Kido, J. *Squaraine dyes for organic photovoltaic cells*. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3(28), 14517–14534.
- [54] Wu, I.-C., Yu, J., Ye, F., Rong, Y., Gallina, M.E., Fujimoto, B., Zhang, Y., Chan, Y.-H., Sun, W., Zhou, X.-H., Wu, C., Chiu, D. *Squaraine-Based Polymer Dots with Narrow, Bright Near-Infrared Fluorescence for Biological Applications*. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 137(1), 173–178.
- [55] Beija, M., Afonso, C., Martinho, J. *Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes*. *Chemical Society Reviews* 2009, 38(8), 2410–2433.
- [56] Li, K., Xiang, Y., Wang, X., Li, J., Hu, R., Tong, A., Tang, B. Z. *Reversible Photochromic System Based on Rhodamine B Salicylaldehyde Hydrazone Metal Complex*. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136(4), 1643–1649.
- [57] Bossi, M., Belov, V., Polyakova, S., Hell, S.W. *Reversible Red Fluorescent Molecular Switches*. *Angewandte Chemie International Edition* 2006, 45(44), 7462–7465.
- [58] Drexhage, K.H. *Fluorescence Efficiency of Laser Dyes*. *Journal of Research of the National Institute of Standards, Section A: Physics and Chemistry* 1976, 80A(3), 421–428.

Chapitre 2. Les colorants

- [59] Sugita, K., Giuliano, A., Sugita, N., Castro, D., Fetterman, H., Ward, P., Saxton, R. *Tumors of diverse histology are sensitive to rhodamine 123 laser phototherapy in vitro*. *American Journal of Otolaryngology* 1990, 11(4), 261–267.
- [60] Kojima, H., Hirotsu, M., Nakatsubo, N., Kikuchi, K., Urano, Y., Higuchi, T., Hirata, Y., Nagano, T. *Bioimaging of Nitric Oxide with Fluorescent Indicators Based on the Rhodamine Chromophore*. *Analytical Chemistry* 2001, 73(9), 1967–1973.
- [61] Nolting, D., Gore, J., Pham, W. *Near-Infrared Dyes: Probe Development and Applications in Optical Molecular Imaging*. *Current Organic Synthesis* 2011, 8(4), 521–534.
- [62] Lieberwirth, U., Arden-Jacob, J., Drexhage, K., Hertel, D., Müller, R., Neumann, M., Schultz, A., Siebert, S., Sagner, G., Klingel, S., Sauer, M., Wolfrum, J. *Multiplex Dye DNA Sequencing in Capillary Gel Electrophoresis by Diode Laser-Based Time-Resolved Fluorescence Detection*. *Analytical Chemistry* 1998, 70(22), 4771–4779.
- [63] Bañuelos Prieto, J., López Arbeloa, F., Martínez Martínez, V., Arbeloa López, T., López Arbeloa, I. *Photophysical Properties of the Pyrromethene 597 Dye: Solvent Effect*. *The Journal of Physical Chemistry A* 2004, 108(26), 5503–5508.
- [64] López Arbeloa, F., López Arbeloa, T., López Arbeloa, I., García-Moreno, I., Costela, A., Sastre, R., Amat-Guerri, F. *Photophysical and lasing properties of pyrromethene567 dye in liquid solution*. *Chemical Physics* 1998, 236(1-3), 331–341.
- [65] Rahn, M., King, T., Gorman, A., Hamblett, I. *Photostability enhancement of Pyrromethene 567 and Perylene Orange in oxygen-free liquid and solid dye lasers*. *Applied Optics* 1997, 36(24), 5862-5871.

Chapitre 2. Les colorants

- [66] Ram Kumar, P., Mothi, E.M., Ramesh, M., Kathiravan, A. *Zn-Porphyrin propped with hydantoin anchor: synthesis, photophysics and electron injection/recombination dynamics*. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2018, 20(7), 5117–5127.
- [67] Biesaga, M. *Porphyryns in analytical chemistry. A review*. *Talanta* 2000, 51(2), 209–224.
- [68] Wang, Y., Chen, B., Wu, W., Li, X., Zhu, W., Tian, H., Xie, Y. *Efficient Solar Cells Sensitized by Porphyrins with an Extended Conjugation Framework and a Carbazole Donor: From Molecular Design to Cosensitization*. *Angewandte Chemie International Edition* 2014, 53(40), 10779–10783.
- [69] Malina, L., Tomankova, K.B., Malohlava, J., Jiravova, J., Manisova, B., Zapletalova, J., Kolarova, H. *The in vitro cytotoxicity of metal-complexes of porphyrin sensitizer intended for photodynamic therapy*. *Toxicology in Vitro* 2016, 34, 246–256.
- [70] Khadria, A., Fleischhauer, J., Boczarow, I., Wilkinson, J., Kohl, M., Anderson, H. *Porphyrin Dyes for Nonlinear Optical Imaging of Live Cells*. *iScience* 2018, 4, 153–163.

CHAPITRE 3. DE L'IMPRESSION 3D À L'IMPRESSION 4D

I. De l'impression 3D ...

1. Apparition et essor de l'impression 3D

Les premiers essais d'impression 3D ont été développés par le japonais Hideo Kodoma en 1981 sans pour autant qu'un brevet de soit déposé.[1] Il faudra attendre le 16 juillet 1984 pour que 3 français, Jean-Claude André, Olivier de Witte ainsi qu'Alain le Méhauté, déposent le premier brevet sur la fabrication additive pour la société CILAS-Alcatel aujourd'hui appelée CILAS.[2] Cependant, le brevet fut rapidement abandonné pour cause d'absence de perspectives commerciales. Quelques semaines plus tard, l'américain Charles Hull dépose un brevet sur la stéréolithographie qui aboutira quelques années plus tard à la première imprimante 3D, la SLA-1.[3] Durant cette même décennie, les impressions 3D par dépôt de fil fondu (FDM) ou frittage sélectif par laser (SLS) sont créées.[4][5]

Comme le montre la Figure 1, l'impression 3D n'a pas immédiatement trouvé sa place sur le marché malgré son développement dans les années 80. En effet, le début des années 1990 a été marqué par le développement de la conception assistée par ordinateur (CAO) mais ce n'est qu'au début du XXI^e siècle que l'impression 3D gagne en visibilité au travers de la médecine avec la première impression d'une prothèse.[6] Depuis, l'impression 3D a connu un essor considérable coïncidant avec le passage dans le domaine public du brevet sur le FDM, à tel point que l'impression 3D est aujourd'hui considérée comme un élément fondamental de l'industrie du futur ayant un potentiel de révolution industrielle.

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

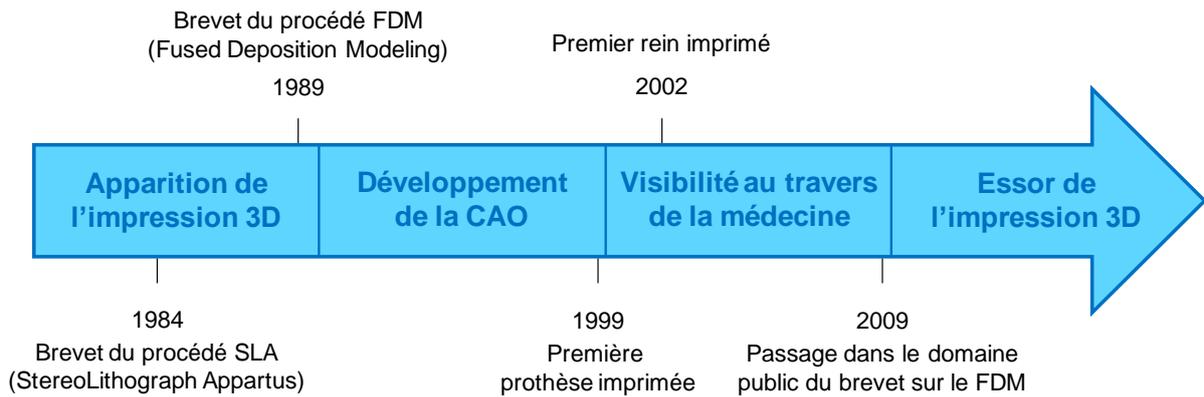


Figure 1. Développement et essor de l'impression 3D.

En effet, le passage dans le domaine public des principaux brevets de technologies 3D a permis aux entreprises d'employer l'impression 3D pour fabriquer des pièces 3D avec plus de facilité. L'emploi de plus en plus répandu de l'impression 3D dans les entreprises, notamment pour le prototypage rapide de pièces, a permis de développer cette technologie dans de nombreux domaines, couvrant une large gamme de besoins de production. De plus, l'amélioration de la qualité des surfaces imprimées, mais aussi des propriétés des matériaux et des vitesses de production a contribué à l'ouverture vers de nouvelles applications commerciales.[7-12] La Figure 2 réalisée à partir de Web of Science illustre parfaitement l'intérêt grandissant pour l'impression 3D depuis son apparition dans les années 80 et son essor depuis les années 2010. Web of Science est une plateforme scientifique regroupant six bases de données bibliographiques : Science Citation Index, Social Sciences Citation Index, Arts & Humanities Citation Index, Conference Proceedings Citation Index, Book Citation Index et Emerging Sources Citation Index, ce qui donne une bonne vue de la littérature.

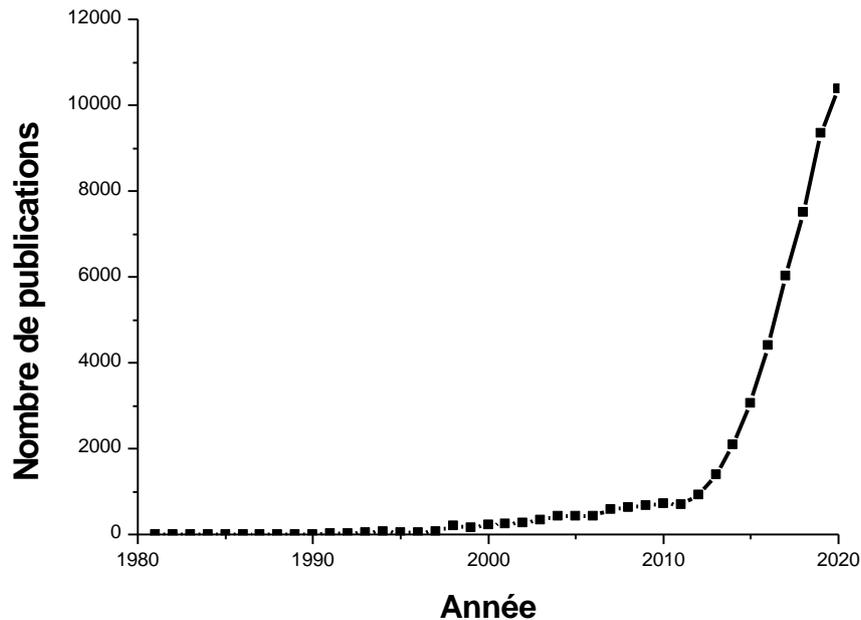


Figure 2. Évolution du nombre des publications portant sur l'impression 3D depuis son apparition jusqu'à nos jours.

2. Principe de l'impression 3D

L'impression 3D consiste à créer un objet en ajoutant couche par couche un matériau (poudre, résine, métal, ...). Le terme « fabrication additive » souvent employé pour l'impression 3D vient de cet ajout couche par couche et s'oppose à la fabrication soustractive qui consiste à retirer ou déformer de la matière afin d'obtenir l'objet final.

Afin de créer la pièce, la CAO est utilisée. Celle-ci permet dans un premier temps de modéliser la pièce avant de la couper numériquement en fines couches bidimensionnelles par le « slicer ». Ensuite, les instructions sont transmises à l'imprimante 3D et l'impression est réalisée selon les 3 axes que sont la largeur X, la profondeur Y et la hauteur Z.[13]

Enfin, des étapes de post-traitement sont nécessaires à la finalisation de la pièce 3D pour permettre de passer d'un produit brut à un produit fini. Celles-ci peuvent aller de la simple suppression du support utilisé lors de l'impression au changement de couleur en passant par l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques.

3. Les différents types d'impression 3D

Suivant le matériau utilisé, la complexité et le coût de production de l'objet souhaité, différents types d'impression 3D peuvent être sélectionnés.[14] Ces différents types d'impressions tridimensionnelles s'articulent autour de trois grandes familles.

3.1. Impression 3D par dépôt de matière fondue

Les imprimantes 3D par dépôt de matière fondue (FDM de l'anglais Fused Deposition Modeling ou FFF de l'anglais Fused Filament Fabrication) sont très répandues, notamment auprès des particuliers. En effet, la facilité d'utilisation ainsi que le faible coût des matériaux et des appareils en font une méthode d'impression 3D particulièrement appréciée pour du prototypage rapide. Cependant, l'épaisseur des couches obtenues par cette technologie est élevée et la qualité de la pièce finale est donc inférieure en comparaison des autres méthodes d'impression 3D. Les principaux polymères utilisés par cette technique sont l'acide polylactique (PLA) et l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) en raison de leur faible coût mais des composites à base de charges de bois ou de métal sont également utilisés afin d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques.

Comme le montre la Figure 3, la FDM utilise une bobine dont le filament est dirigé vers la tête d'extrusion. Le filament est ainsi extrudé et le bloc chauffant fait fondre le filament qui est ensuite déposé par une buse sur le plateau d'impression préalablement chauffé. La couche se solidifie enfin en refroidissant. Une fois la première couche achevée, le plateau d'impression s'abaisse et l'opération se répète pour les couches suivantes. Le plateau d'impression est chauffé afin d'éviter un choc thermique trop important duquel peuvent résulter des déformations. Lorsque les différentes couches sont imprimées avec un angle supérieur à 45° par rapport aux précédentes, un support est alors requis pour ne pas que la structure de la pièce s'affaisse.[15]

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

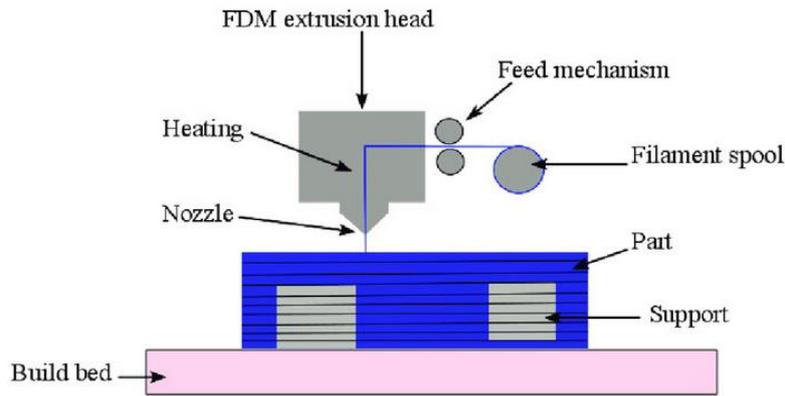


Figure 3. Fonctionnement d'une imprimante FDM.[15]

Une fois la pièce 3D obtenue, il reste à la finaliser *via* le post-traitement. Tout d'abord, le support utilisé lors de l'impression doit être retiré. Le retrait peut se faire manuellement (à l'aide de pinces ou de lames) si le support est insoluble ou sous forme chimique (dans un solvant) si le support est soluble. Ensuite, un recuit peut être réalisé en portant l'objet 3D à une température proche de sa T_g avant de le refroidir lentement dans le but de réarranger une structure amorphe en une structure cristalline. Ce recuit permet d'augmenter la résistance thermique de la pièce. Enfin, diverses finitions telles que le ponçage, le lissage, le polissage, le vernissage ou la peinture peuvent être réalisées pour donner à la pièce un aspect plus esthétique.

3.2. Impression 3D par utilisation de poudre

Les imprimantes 3D par utilisation de poudre sont généralement employées car elles permettent de créer des objets complexes d'une très bonne résistance thermique sans avoir besoin de support préalable. Ces avantages conviennent tout particulièrement aux domaines de l'automobile, de l'aérospatial, du biomédical et de la mode. L'objet final présente toutefois une légère rugosité. Les poudres utilisées peuvent être du plastique, du verre, de la céramique

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

ou du métal. Les principales technologies d'impression 3D par utilisation de poudre sont le frittage sélectif par laser (SLS de l'anglais Selective Laser Sintering) et la fusion laser sur lit de poudre (SLM de l'anglais Selective Laser Melting).

Le principe de ces deux technologies est similaire (Figure 4). Tout d'abord, le dépôt de poudre (A) ainsi que le plateau d'impression (B) sont chauffés jusqu'à la température d'impression optimale (1). Puis, le rouleau (C) balaie le dépôt de poudre pour déporter la première couche de poudre sur la plateforme d'impression (2). Enfin, l'irradiation du laser (D) chauffe la surface de façon à obtenir une couche solide conformément à l'information transmise par la CAO (3). Le dépôt de poudre remonte ensuite alors que le plateau d'impression s'abaisse (4). Les différentes étapes sont répétées jusqu'à ce que la pièce finale soit obtenue.[16] La différence entre le SLS et la SLM réside dans l'étape de l'irradiation au laser. En effet, le faisceau laser provoque la solidification de la couche par frittage pour la première technique tandis que pour la seconde, le faisceau laser porte à fusion la poudre qui se solidifie en refroidissant.

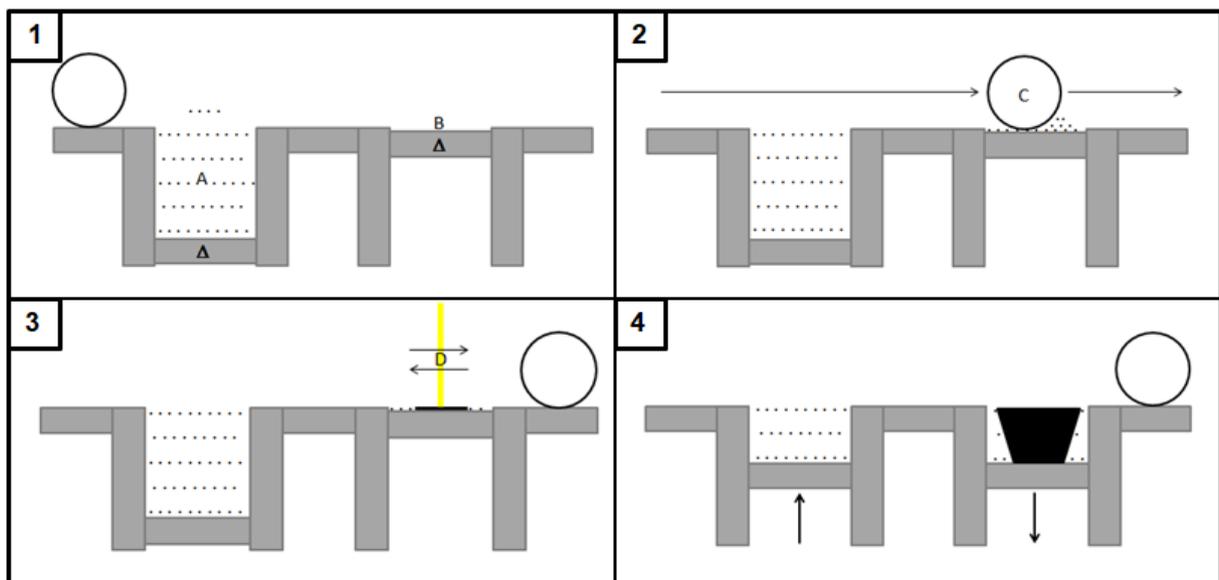


Figure 4. Fonctionnement des imprimantes SLS et SLM.

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

Le post-traitement des pièces imprimées en 3D à l'aide de poudre est considéré comme le moins contraignant par rapport aux autres grandes familles d'impressions 3D. En effet, l'absence de support écourte considérablement le temps dédié au post-traitement. Tout d'abord, il faut effectuer une étape de dépoufrage. Celle-ci consiste à retirer les résidus de poudre non utilisés par aspiration ou soufflage. Comme pour la technologie FDM, la résistance thermique de la pièce peut être améliorée par recuit. De plus, les étapes de finition sont également similaires à celles utilisées en FDM même si la teinture est souvent préférée à la peinture car plus adaptée.

3.3. Impression 3D par utilisation de résine photosensible

Les imprimantes 3D par utilisation de résine photosensible permettent la confection de pièces très complexes avec une grande précision. Néanmoins, les pièces obtenues sont assez fragiles et des précautions d'usage supérieures aux impressions par dépôt de fil fondu et utilisation de poudre sont à prendre dues notamment à l'utilisation de résine liquide et de lumière UV. Un des avantages de l'impression 3D par utilisation de résine photosensible réside dans la grande diversité des résines utilisables. En effet, suivant le type d'imprimante 3D utilisée, les photopolymérisations peuvent se faire par voie radicalaire, cationique, thermique voire même de manière hybride. Toutefois, le volume des objets imprimés reste très limité par rapport aux impressions précédemment citées. Cette technologie 3D s'applique tout particulièrement aux domaines de la joaillerie et de la dentisterie.

Les étapes de post-traitement sont similaires pour les différents types d'imprimantes 3D utilisant les résines photosensibles. Tout d'abord, l'objet 3D brut doit être nettoyé dans un solvant (souvent de l'alcool). Les parties du support non détachées lors de l'étape précédente doivent ensuite être retirées manuellement à l'aide de pinces. La pièce subit ensuite une étape

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

de post-curing lors de laquelle elle est exposée à des lampes ultraviolettes. Cette étape a pour but d'améliorer les propriétés mécaniques finales de la pièce. Enfin, diverses finitions similaires à celles des autres grandes familles d'impression 3D peuvent être réalisées.

4. Les différents types d'imprimantes 3D utilisant les résines photosensibles

4.1. La stéréolithographie (SLA)

La stéréolithographie (SLA de l'anglais StereoLithography Apparatus) est la première technique d'impression 3D à avoir vu le jour. Ainsi, c'est une technologie très largement répandue parmi les différentes techniques d'impression 3D, ce qui permet entre autre d'avoir une large gamme de longueur d'onde d'irradiation (entre 350 et 410 nm). De plus, la SLA est la seule technique à permettre l'impression d'objets de grandes tailles parmi celles utilisant la photopolymérisation. Cependant, l'impression est d'autant plus lente que la surface est grande et les angles aigus sont également impossibles à obtenir de manière précise à cause de la forme circulaire du laser.

Il existe deux types de SLA dont le fonctionnement similaire est présenté sur la Figure 5. Tout d'abord, une résine photosensible est placée dans un réservoir prévu à cet effet. Le miroir galvanométrique permet de réfléchir le faisceau laser vers le réservoir de résine, balayant ainsi la surface pour solidifier la première couche. L'impression diffère ensuite légèrement suivant le type d'imprimante. Si le faisceau laser irradie le réservoir à résine par le haut, alors le plateau amovible redescend d'un étage, la couche de résine est égalisée par le système d'égalisation et un nouveau cycle d'impression commence. Si le faisceau laser irradie le réservoir à résine par le bas, alors le plateau amovible remonte pour égaliser le niveau de résine et redescend pour entamer un nouveau cycle d'impression. Les cycles sont enfin répétés jusqu'à ce que la pièce finale soit obtenue.[17]

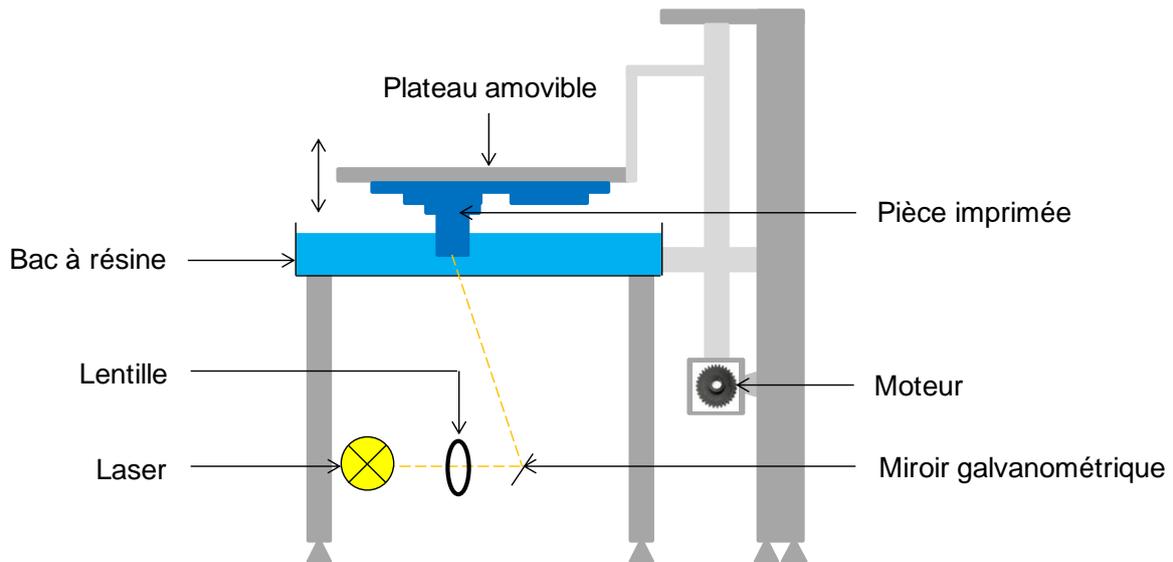


Figure 5. Fonctionnement d'une imprimante SLA.

4.2. Le traitement numérique de la lumière (DLP)

L'impression 3D par traitement numérique de la lumière (DLP de l'anglais Digital Light Processing) permet d'imprimer des objets de haute résolution. Toutefois, cette technique ne permet d'imprimer en haute résolution que des objets de petites tailles.

L'impression 3D DLP est une technique similaire à la SLA. En effet, les seules différences sont la source lumineuse et le miroir. Le laser employé pour la SLA est remplacé par une LED dans le DLP tandis que le miroir utilisé pour la SLA est remplacé par une puce dans le DLP. Cette puce est constituée de micro-miroirs mobiles indépendants qui réfléchissent la lumière de la source lumineuse vers l'objectif ou vers une surface qui absorbe les rayons. Dans le premier cas, la lumière réfléchie permettra à la résine de polymériser sur le pixel correspondant au miroir sur le plateau d'impression tandis que dans le second cas, il n'y aura pas de lumière réfléchie sur le pixel correspondant. Le fonctionnement d'une imprimante DLP est représenté sur la Figure 6.[18]

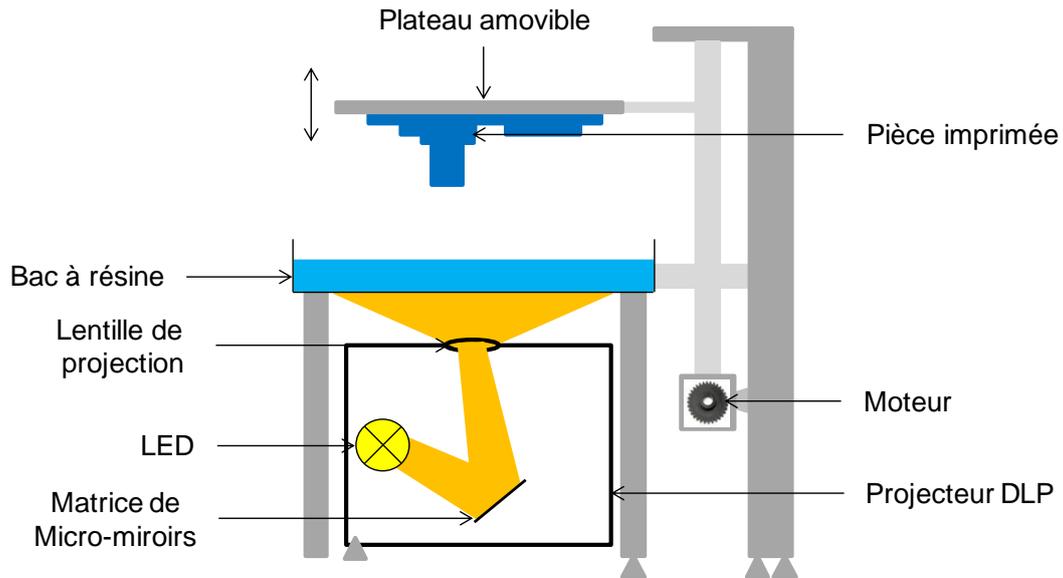


Figure 6. Fonctionnement d'une imprimante DLP.

Pour des surfaces très faibles, le DLP met plus de temps que la SLA à polymériser une couche. En effet, les pixels projetés des miroirs ont une intensité plus faible pour le DLP que celle du laser pour la SLA. Cependant, le DLP garde son efficacité indépendamment de la surface tandis que le temps d'impression de la SLA est linéaire en fonction de la surface à irradier, c'est pourquoi le DLP devient plus efficace que la SLA à partir d'une certaine surface. À l'inverse, la qualité de l'impression DLP est moins bonne au fur et à mesure que la surface de la pièce augmente tandis que la qualité de l'impression SLA reste inchangée selon la surface de la pièce.

4.3. Les écrans à cristaux liquides (LCD)

L'impression 3D par écran à cristaux liquides (LCD de l'anglais Liquid Crystal Display) est une technique peu coûteuse permettant tout comme le DLP d'imprimer des objets de haute résolution. Toutefois, les écrans LCD doivent être fréquemment remplacés et leur intensité lumineuse est bien inférieure au DLP.

L'impression LCD a recours à un écran LCD pour photopolymériser la résine. L'écran LCD repose sur le principe de la polarisation de la lumière. En plus du rétroéclairage, il est composé de 5 couches que sont le polarisateur vertical, l'électrode arrière, les cristaux liquides, l'électrode avant et le polarisateur horizontal (Figure 7).[19] Les cristaux liquides possèdent la propriété de pouvoir modifier la polarisation de la lumière en fonction de leur orientation. Le rôle des électrodes est de transmettre ou non un courant pour que les cristaux liquides s'orientent de la façon souhaitée tandis que les polarisateurs ne laissent passer qu'un certain type de lumière polarisée et sont polarisés perpendiculairement entre eux. Ainsi, lorsque que l'écran est rétroéclairé par une LED, le polarisateur vertical ne laisse passer que la lumière polarisée dans le même sens que celui-ci. Si aucune tension n'est appliquée aux cristaux liquides, alors ceux-ci deviennent le plan de polarisation de la lumière afin qu'elle puisse passer à travers le polarisateur horizontal. Au contraire, si les électrodes appliquent un champ électrique aux cristaux, alors ils s'orientent perpendiculairement au polarisateur horizontal et la lumière ne passe pas à travers ce dernier. Dans le premier cas, la lumière transmise permettra à la résine de polymériser à l'endroit du pixel correspondant sur le plateau d'impression tandis que dans le second cas, la lumière ne sera pas transmise et la polymérisation impossible.

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

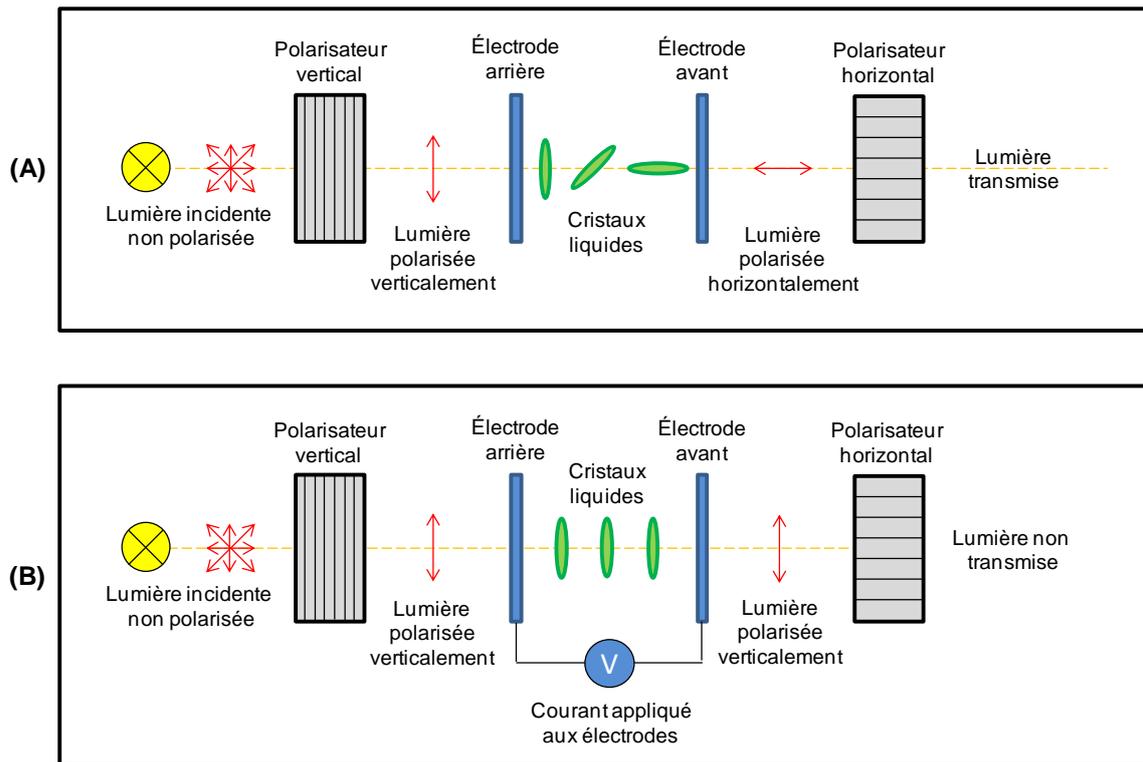


Figure 7. Fonctionnement d'un écran LCD.

Ainsi, le procédé d'impression 3D LCD est très similaire au DLP, la puce DLP étant remplacée par un écran LCD comme le montre la Figure 8. La qualité finale de l'objet 3D n'est toutefois pas aussi élevée que les autres techniques d'impression 3D par résine photopolymérisable à cause de problèmes de diaphonie entre les pixels proches et du fait qu'une très faible quantité des cristaux liquides ne peuvent pas se réarranger lors de chaque changement de courant. En revanche, l'avantage évident de ce procédé est pour l'impression des objets de grandes tailles sur des écrans 4K par exemple.

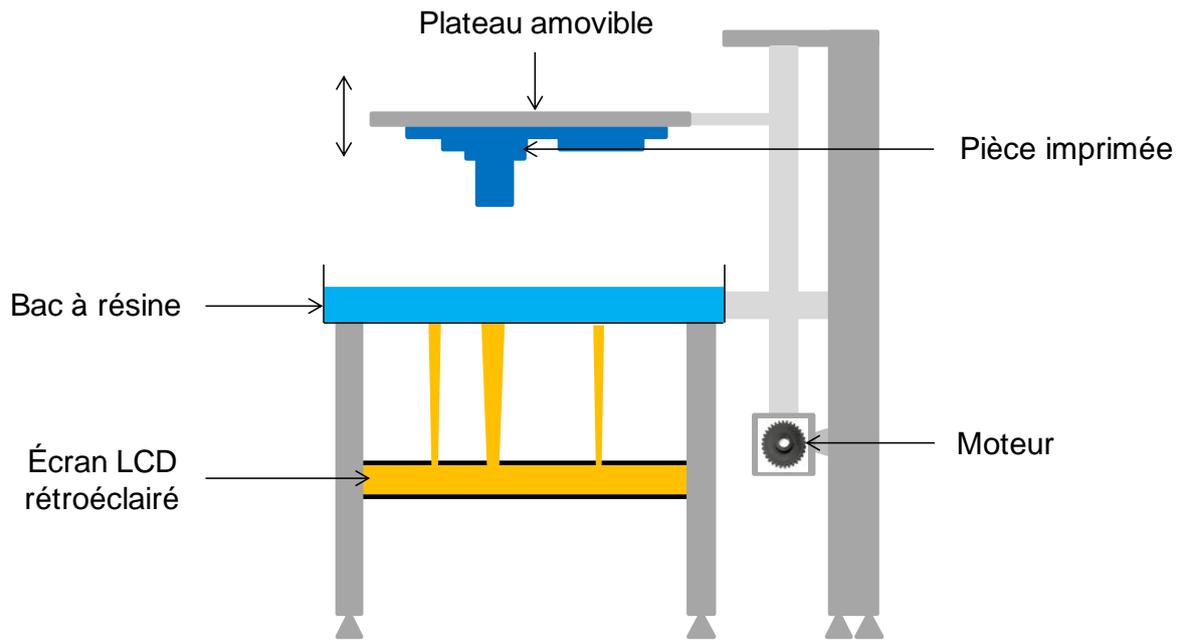


Figure 8. Fonctionnement d'une imprimante LCD.

4.4. Conclusion

Le Tableau 1 récapitule les différents avantages et inconvénients des impressions 3D SLA, DLP et LCD. Lors de ce projet de thèse, une imprimante 3D LCD sera utilisée pour sa rapidité d'impression couplée à une bonne qualité d'impression et un coût réduit par rapport aux imprimantes SLA et DLP. De plus, les impressions 3D sont plus compliquées à réaliser sur ce type d'imprimante à cause de l'écran LCD qui limite l'intensité lumineuse reçue par la pièce en cours d'impression. Ainsi, une pièce imprimée avec succès sur ce type d'imprimante sera aisément transposable sur les imprimantes SLA ou DLP.

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

Tableau 1. Comparaison entre les technologies 3D SLA, DLP et LCD

	SLA	DLP	LCD
Prix	Cher (3 500 – 100 000 €)	Peu cher (2 000 – 4 000 €)	Très peu cher (200 – 2 500 €)
Résolution	Déterminée par la taille du spot laser	La taille des pixels dépend de la taille des micro-miroirs	La taille des pixels dépend de la taille de l'écran LCD et du nombre de pixels sur la longueur de cet écran
Vitesse d'impression	Lent	Très rapide	Rapide
Avantages	Impression d'objets de tailles petites à moyennes Large gamme de longueur d'onde d'irradiation	Imprimante compacte Vitesse d'impression indépendante de la taille de l'objet 3D	Vitesse d'impression indépendante de la taille de l'objet 3D Meilleure technique pour l'impression d'objets de grandes tailles
Inconvénients	Vitesse d'impression d'autant plus lente que l'objet à imprimer est grand Angles aigus peu précis à cause de la forme circulaire du laser Prix	Qualité d'impression d'autant moins bonne que l'objet à imprimer est grand Courbes difficiles à obtenir à cause de la forme des pixels	Diaphonie entre les pixels proches Faible intensité lumineuse Faible durée de vie des écrans LCD Courbes difficiles à obtenir à cause de la forme des pixels

II. ... À l'impression 4D

Malgré l'essor considérable de l'impression 3D, cette technique a ses limites. Tout d'abord, les chambres d'impression sont assez petites, ce qui bride l'impression de pièces 3D massives qui doivent être imprimées en plusieurs fois, rehaussant le coup de production. De plus, le choix des matériaux à utiliser est restreint et dépendant du type d'imprimante 3D utilisé. Ainsi, il est difficile d'imprimer des objets en 3D dans certains domaines comme l'alimentaire où les matériaux utilisables sont très encadrés. Lorsque l'objet 3D est imprimé, il peut y avoir une étape de post-traitement à effectuer pour notamment enlever le support ou nettoyer la pièce, ce qui limite la vitesse de production qui est le principal atout de l'impression 3D. Enfin, les matériaux sont souvent cassables, réduisant la durée de vie des objets créés et leur recyclage reste très problématique.

C'est dans ce contexte que l'impression 4D, qui est basée sur la fabrication additive, a vu le jour. En effet, Tibbits démontre une façon de modifier un objet 3D statique dans le temps en 2013 lors d'une conférence TED.[20] Depuis lors, l'impression 4D est devenue une branche captivante de l'impression 3D, attirant de plus en plus l'attention des scientifiques. Cette attractivité est illustrée sur la Figure 9 réalisée à partir de Web of Science.

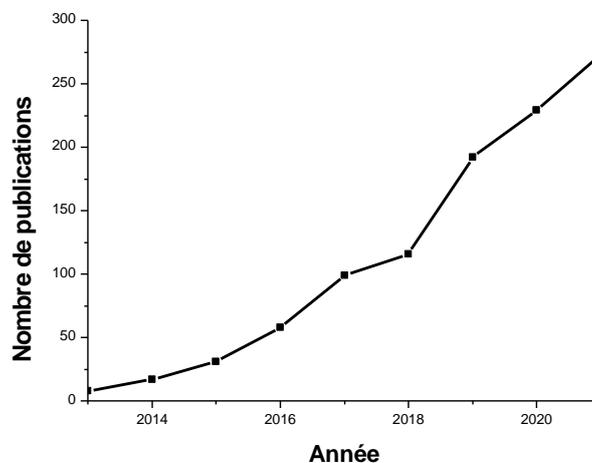


Figure 9. Évolution du nombre des publications portant sur l'impression 4D depuis son apparition jusqu'à nos jours.

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

La technologie 4D consiste à ajouter une dimension supplémentaire à l'impression 3D : le temps. Pour ce faire, un matériau doit être élaboré de sorte à ce que des propriétés de l'objet 3D qui en résultent après impression telles que la couleur ou la forme puissent être modifiées sous un stimulus extérieur contrôlable. Dans ce but, différents stimuli peuvent être employés comme le solvant, le pH, la température, le champ magnétique, l'électricité ou encore la lumière. Le but recherché est de pouvoir adapter l'objet 3D au cours du temps pour changer sur demande sa fonctionnalité. Ainsi, ces différents stimuli seront détaillés par la suite. Des pinces peuvent notamment être imprimées en 3D et changer de forme sous l'effet de la chaleur pour agripper un objet (Figure 10A).[21] En outre, il est possible de changer la forme des motifs imprimés en 3D de manière réversible en fonction du solvant comme le montre la Figure 10B.[22]

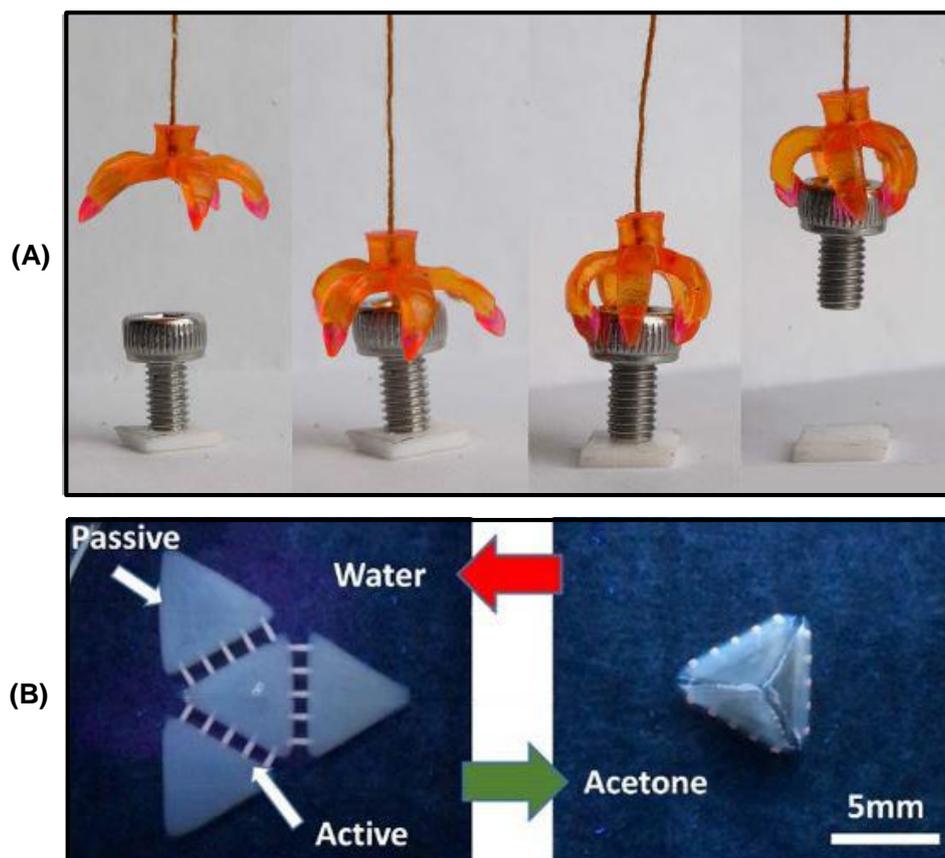


Figure 10. Exemples d'effets 4D. (A) Pinces imprimées en 3D pouvant changer de forme sous la chaleur pour agripper un objet.[21] (B) Motif en forme de tétraèdre imprimé en 3D pouvant changer de forme de manière réversible en fonction du solvant.[22]

1. Le solvant

Les solvants peuvent jouer un rôle majeur dans la modification de forme des objets imprimés en 3D. En effet, ils peuvent s'infiltrer dans le polymère et provoquer une plastification des chaînes polymères par diffusion des molécules entre les centres de réticulation.[23] Cette diffusion entraîne le gonflement, diminue la température de transition vitreuse et améliore la flexibilité du polymère.[24][25] Cependant, la densité de réticulation doit être faible pour que le taux de gonflement soit élevé.[26] Le gonflement s'accompagne ainsi d'une diminution des propriétés mécaniques, il convient donc de prendre en compte ces deux facteurs avant de décider de la composition du polymère. En outre, le gonflement dépend de la dimension des pores du polymère ainsi que de l'interaction entre le solvant et le polymère. Ainsi, l'épaisseur du polymère et sa forme jouent un rôle primordial sur le taux de gonflement qu'il est possible d'obtenir. En effet, plus l'épaisseur d'un polymère est faible, plus le taux de gonflement de ce dernier sera élevé car l'infiltration du solvant sera plus aisée.[27] De la même façon, les polymères ayant des formes facilitant l'infiltration du solvant auront un taux de gonflement plus élevé. Par ailleurs, le polymère peut changer de forme grâce à l'action conjuguée du gonflement et de la contrainte exercée par les polymères passifs, c'est-à-dire les polymères qui ne sont pas sensibles au solvant (Figure 11).[28] Lorsque c'est le cas, ces mêmes paramètres influencent fortement la courbure du polymère. Ainsi, les matériaux passifs garderont leur forme lorsqu'ils seront en contact avec le solvant tandis que les parties restantes du polymère pourront se mouvoir.

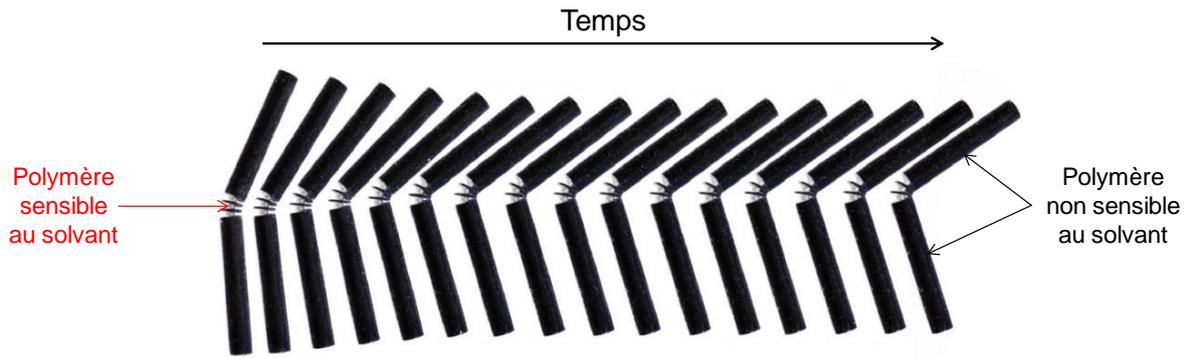


Figure 11. Changement de forme d'un polymère sous l'action d'un solvant.[28]

Généralement, le gonflement est réversible par évacuation du solvant qui peut soit se faire naturellement en retirant le polymère de son milieu, soit plus rapidement en chauffant le polymère dans le but d'évaporer le solvant. Néanmoins, il est également possible de revenir à l'état initial en passant d'un solvant à un autre (Figure 12).[22]

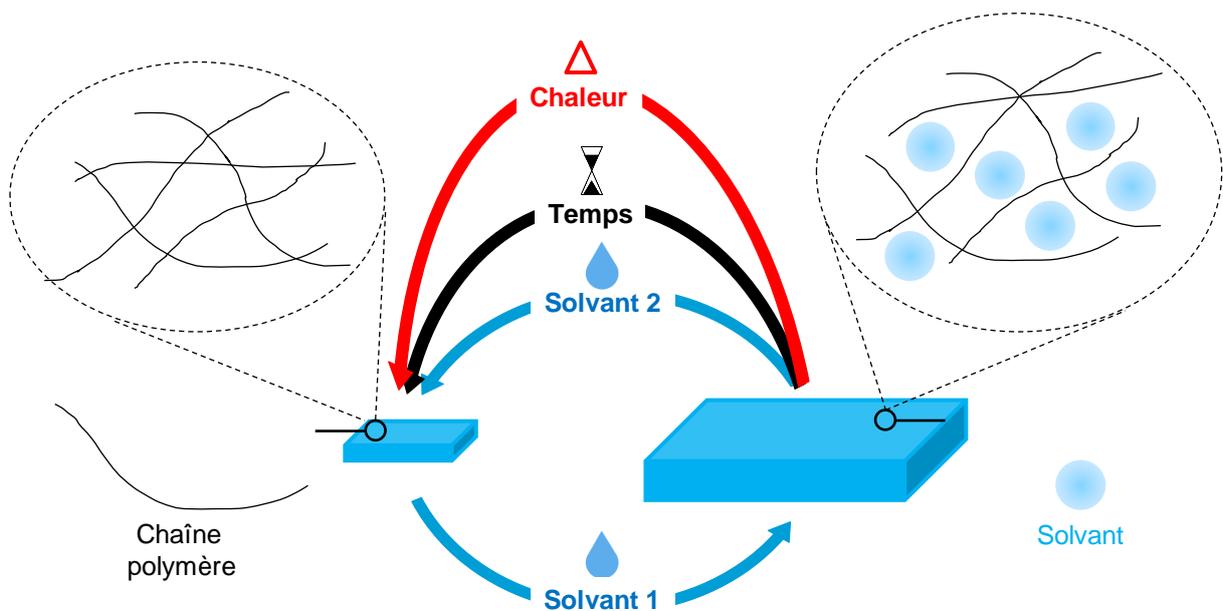


Figure 12. Gonflement d'un polymère sous l'action d'un solvant.

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

Même si les hydrogels représentent de loin la famille de polymère la plus utilisée pour obtenir un objet 4D par ce stimulus pour leurs applications dans les domaines biomédicaux, des gels exploitant d'autres solvants comme l'acétone ou l'éthanol peuvent également être utilisés. L'eau est le solvant le plus utilisé pour plusieurs raisons. D'une part, c'est une petite molécule qui peut aisément s'infiltrer par les pores du polymère tandis que d'autre part, les atomes d'hydrogène qui la composent favorisent la pénétration de celle-ci dans le polymère grâce aux liaisons hydrogène.

2. Le pH

Le pH de la solution dans laquelle l'objet est plongé peut inhiber ou au contraire amplifier le gonflement du polymère. Ce stimulus est particulièrement utilisé dans le cas des hydrogels, notamment lorsque les chaînes secondaires sont composées de groupements sensibles au pH tels que les groupements carboxyles ou amines.[29][30] Lorsqu'ils sont immergés dans une solution d'un pH supérieur à un pH seuil qui dépend des groupements des chaînes secondaires, ces groupements peuvent être ionisés en libérant des protons. Les différents ions se repoussent alors entre eux à cause des forces électrostatiques de répulsion et il en résulte une expansion du polymère (Figure 13). Au contraire, les groupements peuvent être déprotonés en acceptant des électrons lorsque le polymère est immergé dans une solution d'un pH inférieur au pH seuil. Finalement, l'hydrogel montre un taux de gonflement très élevé dans les solutions alcalines et très faible dans les solutions acides. Toutefois, le taux de gonflement du polymère dans les solvants acides reste supérieur au taux de gonflement du polymère à l'état initial dû aux propriétés de gonflement des hydrogels lorsqu'ils sont plongés dans des solvants.[31]

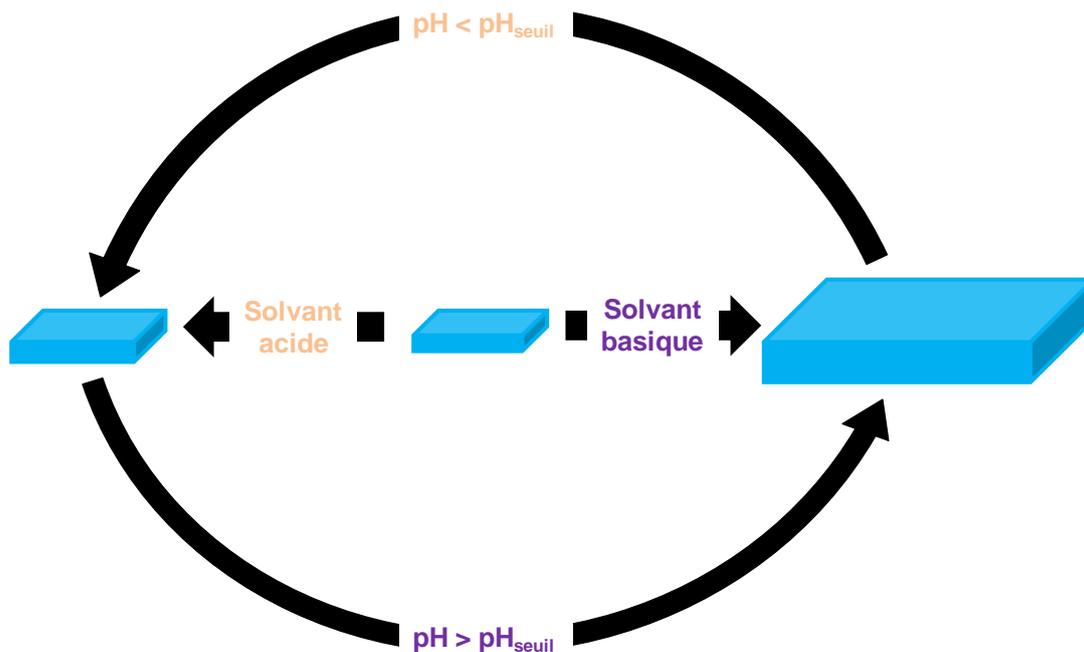


Figure 13. Influence du pH sur le gonflement d'un polymère.

3. La température

La forme des polymères peut être modifiée en utilisant la chaleur comme stimulus. En effet, certains polymères comme les thermoplastiques ont la propriété de devenir malléables lorsque leur température dépasse leur température de transition vitreuse (T_g).[32][33] La structure possède alors une énergie interne élevée caractérisée par une augmentation de l'entropie. Il en résulte que les chaînes deviennent mobiles. Une forme peut alors être fixée en refroidissant le polymère à une température inférieure à sa T_g comme le montre la Figure 14.[34] Ainsi, les chaînes polymères retrouvent une énergie interne ainsi qu'une entropie plus faibles qui permet de retourner à un réseau rigide.

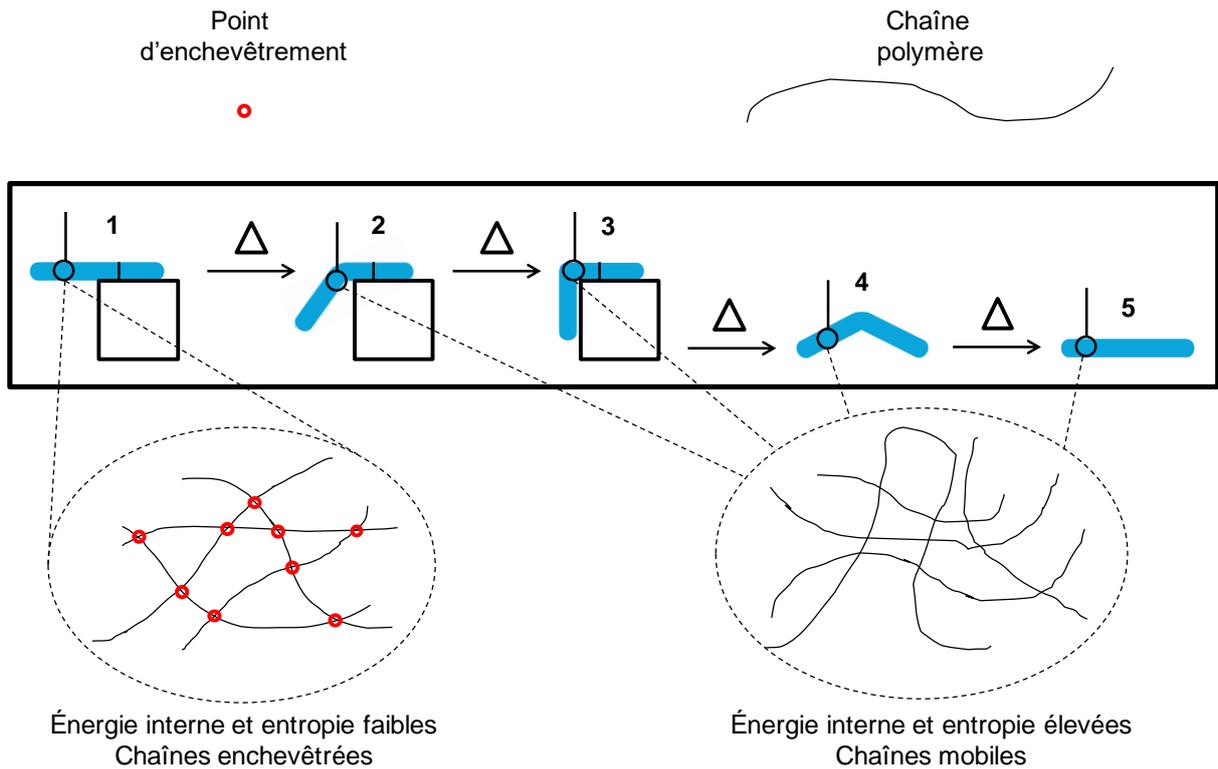


Figure 14. Modification de la forme d'un polymère sous l'effet de la chaleur. La forme souhaitée peut être fixée en retrouvant une température inférieure à la T_g du polymère.

4. L'électricité

L'électricité peut être utilisée afin de générer de la chaleur de manière indirecte, l'effet 4D est alors similaire à celui obtenu en utilisant la température comme stimulus. En effet, divers matériaux conducteurs tels que les nanotubes de carbone ou les nanoparticules d'or et d'argent peuvent être imprimés ou incorporés au polymère pour former un composite.[35][36] Lorsque le courant électrique est appliqué au matériau conducteur, la température augmente à cause de l'effet Joule.[37] L'effet Joule est un processus lors duquel le passage d'un courant électrique dans un matériau conducteur lui opposant une résistance produit de la chaleur. Ce processus est notamment utilisé pour les lampes à incandescence et les fusibles.[38][39]

5. Le champ magnétique

Le champ magnétique est un stimulus qui peut être employé pour transformer un objet 3D en insérant des particules magnétiques dans une matrice sensible au champ magnétique. Ainsi, les particules magnétiques sont alignées selon une disposition spécifique de telle sorte que lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique, une contrainte est appliquée à l'objet 3D, provoquant un changement de forme macroscopique comme indiqué sur la Figure 15.[40]

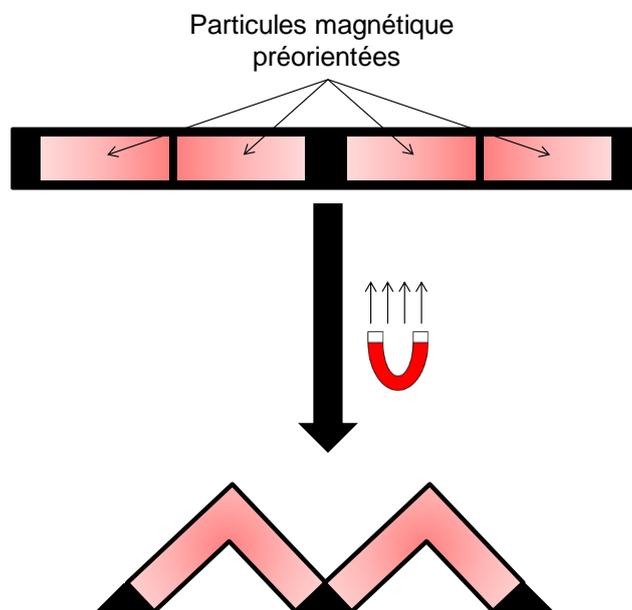


Figure 15. Modification de la forme d'un polymère sous l'effet d'un champ magnétique.

Le champ magnétique peut également être utilisé en combinaison avec des particules magnétiques pour produire un effet magnétothermique, c'est à dire pour générer de la chaleur. En effet, lorsqu'une inversion du champ magnétique est appliquée dans un polymère composé de particules magnétiques, il se produit une perte d'hystérésis.[41] La perte d'hystérésis désigne la production de chaleur consécutive au frottement interne de particules magnétiques

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

lors de l'inversion du magnétisme. Quand un champ magnétique est appliqué au matériau, les particules magnétiques s'alignent dans une direction et lorsque cette force magnétique est inversée, le frottement interne des particules aimantées s'oppose à l'inversion du magnétisme, ce qui génère indirectement de la chaleur. De nombreux paramètres influencent l'effet magnétothermique tels que la magnitude du champ magnétique ou la concentration en particules magnétiques.[42-44]

6. La lumière

Pour obtenir des objets 4D, la lumière est sans aucun doute le stimulus le plus prometteur. En effet, la lumière peut permettre la modification de forme en excitant les groupes fonctionnels responsables des liaisons. C'est notamment le cas lorsque les matériaux génèrent des nœuds de réticulation chimiques ou physiques sous rayonnement ultraviolet (UV) pour fixer temporairement une forme, puis les dissocient sous irradiation UV.[45] De plus, les interrupteurs moléculaires comme les azobenzènes, les diaryléthylènes ou les fulgides peuvent changer de configuration de manière réversible entre les isomères cis et trans lorsqu'ils sont excités par la lumière, provoquant un changement de forme ou de couleur.[46][47] Enfin, la lumière peut également être utilisée pour engendrer indirectement une augmentation de la température du polymère, plus communément appelé effet photothermique. En effet, certains agents photothermiques sont connus pour convertir efficacement la lumière proche-infrarouge en chaleur. Ainsi, la lumière bénéficie dans ce cas de tous les avantages d'un stimulus thermique tout en ayant un contrôle spatial sur demande de la zone à modifier et une consommation d'énergie beaucoup moins élevée que lors d'un stimulus thermique direct.

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

Les matériaux utilisés pour générer un effet photothermique peuvent être divisés en 4 catégories différentes. Les nanoparticules métalliques constituent la première catégorie. Elles sont très utilisées en raison de leur inertie chimique et leur résistance à l'oxydation.[48] La seconde catégorie concerne les matériaux à base de carbone. Cette catégorie rassemble notamment les nanotubes de carbone et les nanomatériaux à base de graphène.[49][50] Leur utilisation est très répandue depuis plus de 10 ans en raison de leur faible toxicité.[51] La troisième classe concerne les nanomatériaux à base de sulfures ou d'oxydes de métaux de transition.[52-54] Toutefois, ces nanoparticules sont très coûteuses et les métaux sont de moins en moins utilisés à cause des risques qu'ils représentent pour la santé au travers des maladies respiratoires.[55] Enfin, la dernière catégorie est celle des colorants organiques. Ces derniers possèdent de nombreux avantages sur les trois premières catégories qui sont des agents inorganiques. En effet, leur modification est accessible, leurs propriétés photophysiques et photochimiques sont flexibles et ils sont totalement solubles dans les monomères.[56]

Lors de ce travail de thèse, la lumière sera le stimulus utilisé pour obtenir des propriétés 4D. Des colorants organiques proche-infrarouges seront utilisés en raison de leurs avantages sur les agents photothermiques inorganiques. Le but sera de générer un effet photothermique important sous irradiation proche-infrarouge

III. Références

- [1] Kodama, H. *Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer*. Review of Scientific Instruments 1981, 52(11), 1770–1773.
- [2] André, J.C., Méhauté, A., Witthe, O. *Dispositif pour réaliser un module de pièce industrielle*, 1984. <https://patents.google.com/patent/FR2567668A1/fr>
- [3] Hull, C.W. *Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*, 1984. <https://patents.google.com/patent/US4575330>
- [4] Deckard, C. *Apparatus for producing parts by selective sintering*, 1987. <https://patents.google.com/patent/US5597589A>
- [5] Crump, S. *Apparatus and method for creating three-dimensional objects*, 1989. <https://patents.google.com/patent/US5121329A>
- [6] Jiang, C., Zhao, G.-F. *A Preliminary Study of 3D Printing on Rock Mechanics*. Rock Mechanics and Rock Engineering 2014, 48(3), 1041–1050.
- [7] Liu, Z., Zhang, M., Bhandari, B., Wang, Y. *3D printing: Printing precision and application in food sector*. Trends in Food Science & Technology 2017, 69, 83–94.
- [8] Liaw, C.-Y., Guvendiren, M. *Current and emerging applications of 3D printing in medicine*. Biofabrication 2017, 9(2), 024102.
- [9] Espera, A.H., Dizon, J.R.C., Chen, Q., Advincula, R.C. *3D-printing and advanced manufacturing for electronics*. Progress in Additive Manufacturing 2019, 4(3), 245-267.
- [10] Vanderploeg, A., Lee, S.-E., Mamp, M. *The application of 3D printing technology in the fashion industry*. International Journal of Fashion Design. Technology and Education 2016, 10(2), 170–179.

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

- [11] Tay, Y.W.D., Panda, B., Paul, S.C., Noor Mohamed, N.A., Tan, M.J., Leong, K.F. *3D printing trends in building and construction industry: a review*. *Virtual and Physical Prototyping* 2017, 12(3), 261–276.
- [12] Zarek, M., Layani, M., Eliazar, S., Mansour, N., Cooperstein, I., Shukrun, E., Szlar, A., Cohn, D., Magdassi, S. *4D printing shape memory polymers for dynamic jewellery and fashionwear*. *Virtual and Physical Prototyping* 2016, 11(4), 263–270.
- [13] Ambrosi, A., Pumera, M. *3D-printing technologies for electrochemical applications*. *Chemical Society Reviews* 2016, 45(10), 2740–2755.
- [14] Zhang, J., Xiao, P. *3D printing of photopolymers*. *Polymer Chemistry* 2018, 9(13), 1530–1540.
- [15] Alafaghani, A., Qattawi, A., Alrawi, B., Guzman, A. *Experimental Optimization of Fused Deposition Modelling Processing Parameters: A Design-for-Manufacturing Approach*. *Procedia Manufacturing* 2017, 10, 791–803.
- [16] Charoo, N.A., Barakh Ali, S.F., Mohamed, E.M., Kuttolamadom, M.A., Ozkan, T., Khan, M.A., Rahman, Z. *Selective Laser Sintering 3D Printing – An Overview of the Technology and Pharmaceutical Applications*. *Drug Development and Industrial Pharmacy* 2020, 46(6), 1–26.
- [17] Ma, X.L. *Research on Application of SLA Technology in the 3D Printing Technology*. *Applied Mechanics and Materials* 2013, 401-403, 938–941.
- [18] Kadry, H., Wadnap, S., Xu, C., Ahsan, F. *Digital light processing (DLP) 3D-printing technology and photoreactive polymers in fabrication of modified-release tablets*. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 2019, 135, 60–67.
- [19] Yang, D.-K., Wu, S.-T. In: *Fundamentals of liquid crystal devices*, Vol. 2, John Wiley & Sons, Chichester, UK 2014.

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

- [20] Tibbits, S. The emergence of « 4D printing », <https://www.youtube.com/watch?v=0gMCZFHv9v8> (visité le 09 novembre 2021).
- [21] Ge, Q., Sakhaei, A.H., Lee, H., Dunn, C.K., Fang, N.X., Dunn, M. L. *Multimaterial 4D Printing with Tailorable Shape Memory Polymers*. Scientific Reports 2016, 6(1), 31110.
- [22] Su, J.-W., Tao, X., Deng, H., Zhang, C., Jiang, S., Lin, Y., Lin, J. *4D printing of a self-morphing polymer driven by a swellable guest medium*. Soft Matter 2018, 14(5), 765–772.
- [23] Rathna, G.V.N., Rao, D.V.M., Chatterji, P.R. *Water-Induced Plasticization of Solution Cross-Linked Hydrogel Networks: Energetics and Mechanism*. Macromolecules 1994, 27(26), 7920–7922.
- [24] Rohindra, D.R., Nand, A.V., Khurma, J.R. *Swelling properties of chitosan hydrogels*. The South Pacific Journal of Natural and Applied Sciences 2004, 22(1), 32-35.
- [25] Zhu, L., Zhang, X., Shao, Z., Guo, M. *Highly Stretchable, Compressible, Resilient, and Equilibrium Swelling Hydrogels with Elastic Nano Junctions*. Macromolecular Materials and Engineering 2020, 305(8), 2000205.
- [26] Zhao, Z., Qi, H.J., Fang, D. *A finite deformation theory of desolvation and swelling in partially photo-cross-linked polymer networks for 3D/4D printing applications*. Soft Matter 2019, 15(5), 1005-1016.
- [27] Choi, W., Kim, T.-Y., Lee, Y.-G. *Rolling of 3D Printed Dual-Layer Beam into a Cylinder by Ethanol Absorption*. Macromolecular Materials and Engineering 2018, 303(6), 1700675.
- [28] Raviv, D., Zhao, W., McKnelly, C., Papadopoulou, A., Kadambi, A., Shi, B., Hirsch, S., Dikovsky, D., Zyracki, M., Olguin, C., Raskar, R., Tibbits, S. *Active Printed Materials for Complex Self-Evolving Deformations*. Scientific Reports 2014, 4(1), 7422.
- [29] Hu, Y., Wang, Z., Jin, D., Zhang, C., Sun, R., Li, Z., Hu, K., Ni, J., Cai, Z., Pan, D., Wang, X., Zhu, W., Li, J., Wu, D., Zhang, L., Chu, J. *Botanical-Inspired 4D Printing of Hydrogel at the Microscale*. Advanced Functional Materials 2019, 30(4), 1907377.

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

- [30] Narupai, B., Smith, P., Nelson, A. *4D Printing of Multi-Stimuli Responsive Protein-Based Hydrogels for Autonomous Shape Transformations*. *Advanced Functional Materials* 2021, 31(23), 2011012.
- [31] Brannon-Peppas, L., Peppas, N.A. *Equilibrium swelling behavior of pH-sensitive hydrogels*. *Chemical Engineering Science* 1991, 46(3), 715–722.
- [32] Pérez-Foullerat, D., Hild, S., Mücke, A., Rieger, B. *Synthesis and Properties of Poly(ketone-co-alcohol) Materials: Shape Memory Thermoplastic Elastomers by Control of the Glass Transition Process*. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2004, 205(3), 374–382.
- [33] Zarek, M., Layani, M., Cooperstein, I., Sachyani, E., Cohn, D., Magdassi, S. *3D Printing of Shape Memory Polymers for Flexible Electronic Devices 2015*. *Advanced Materials*, 28(22), 4449–4454.
- [34] Mao, Y., Yu, K., Isakov, M. S., Wu, J., Dunn, M. L., Jerry Qi, H. *Sequential Self-Folding Structures by 3D Printed Digital Shape Memory Polymers*. *Scientific Reports* 2015, 5(1), 13616.
- [35] Garcia Rosales, C., Garcia Duarte, M., Kim, H., Chavez, L., Hodges, D., Mandal, P., Lin, Y., Tseng, T.-L. *3D printing of shape memory polymer (DMP)/carbon black (CB) nanocomposites with electro-responsive toughness enhancement*. *Materials Research Express* 2018, 5(6), 065704.
- [36] Wei, J., Zhu, H., Wu, D., Wei, B. *Carbon nanotube filaments in household light bulbs*. *Applied Physics Letters* 2004, 84(24), 4869–4871.
- [37] Baloch, K. H., Voskanian, N., Bronsgeest, M., Cumings, J. *Remote Joule heating by a carbon nanotube*. *Nature Nanotechnology* 2012, 7(5), 316–319.
- [38] Muhammad, T., Hayat, T., Shehzad, S.A., Alsaedi, A. *Viscous dissipation and Joule heating effects in MHD 3D flow with heat and mass fluxes*. *Results in Physics* 2018, 8, 365–371.

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

- [39] Yao, Y., Fu, K. K., Zhu, S., Dai, J., Wang, Y., Pastel, G., Chen, Y., Li, T., Wang, C., Li, T., Hu, L. *Carbon Welding by Ultrafast Joule Heating*. *Nano Letters* 2016, 16(11), 7282–7289.
- [40] Kim, Y., Yuk, H., Zhao, R., Chester, S. A., Zhao, X. *Printing ferromagnetic domains for untethered fast-transforming soft materials*. *Nature* 2018, 558(7709), 274–279.
- [41] Feng, S.J., Ni, J.L., Hu, F., Kan, X.C., Lv, Q.R., Yang, Y.J., Liu, X.S. *Reduction of hysteresis loss in soft magnetic composites under transverse magnetic field*. *Applied Physics Letters* 2020, 117(12), 122402.
- [42] Wei, H., Zhang, Q., Yao, Y., Liu, L., Liu, Y., Leng, J. *Direct-Write Fabrication of 4D Active Shape-Changing Structures Based on a Shape Memory Polymer and Its Nanocomposite*. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016, 9(1), 876–883.
- [43] Razzaq, M.Y., Behl, M., Kratz, K., Lendlein, A. *Multifunctional Hybrid Nanocomposites with Magnetically Controlled Reversible Shape-Memory Effect*. *Advanced Materials* 2013, 25(40), 5730–5733.
- [44] Kumar, U. N., Kratz, K., Heuchel, M., Behl, M., Lendlein, A. *Shape-Memory Nanocomposites with Magnetically Adjustable Apparent Switching Temperatures*. *Advanced Materials* 2011, 23(36), 4157–4162.
- [45] Ryu, J., D'Amato, M., Cui, X., Long, K.N., Jerry Qi, H., Dunn, M. L. *Photo-origami—Bending and folding polymers with light*. *Applied Physics Letters* 2012, 100(16), 161908.
- [46] Choi, B.-Y., Kahng, S.-J., Kim, S., Kim, H., Kim, H. W., Song, Y. J., Ihm, J., Kuk, Y. *Conformational Molecular Switch of the Azobenzene Molecule: A Scanning Tunneling Microscopy Study*. *Physical Review Letter* 2006, 96(15), 156106.
- [47] Irie, M. *Photochromism: Memories and Switches-Introduction*. *Chemical Reviews* 2000, 100(5), 1683–1684.
- [48] Dreaden, E., Alkilany, A., Huang, X., Murphy, C., El-Sayed, M. *The golden age: gold nanoparticles for biomedicine*. *Chemical Society Reviews* 2012, 41, 2740-2779.

Chapitre 3. De l'impression 3D à l'impression 4D

- [49] He, H., Pham-Huy, L., Dramou, P., Xiao, D., Zuo, P., Pham-Huy, C. *Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine*. BioMed Research International 2013, 2013, 578290.
- [50] Wang, Y-W., Fu, Y-Y., Wu, L-J., Li, J., Yang, H-H., Chen, G-N. *Targeted photothermal ablation of pathogenic bacterium, Staphylococcus aureus, with nanoscale reduced graphene oxide*. Journal of Materials Chemistry B 2013, 1(19), 2496-2501.
- [51] Lin, H-Y., Nurunnabi, M., Chen, W-H., Huang, C-H. In: *Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, Netherlands 2019.
- [52] Bejjanki, N., Zhong, Y., Liu, J., Li, Q., Xu, H., Shen, H., Xie, M. *Surface charge transition nano-theranostics based on ultra-small Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced photodynamic and photothermal therapy against nasopharyngeal carcinoma*. Biochemical and Biophysical Research Communications 2021, 557, 240-246.
- [53] Liu, Z., Liu, J., Wang, R., Du, Y., Ren, J., Qu, X. *An efficient nano-based theranostic system for multi-modal imaging-guided photothermal sterilization in gastrointestinal tract*. Biomaterials 2015, 56, 206-218.
- [54] Shan, J., Yang, K., Xiu, W., Qui, Q., Dai, S., Yuwen, L., Weng, L., Teng, Z., Wang, L. *Cu₂MoS₄ Nanozyme with NIR-II Light Enhanced Catalytic Activity for Efficient Eradication of Multidrug-Resistant Bacteria*. Small 2020, 16(40), 2001099.
- [55] van der Voet, G., Centeno, J., Mullick, F., Tchounwou, P. In: *Encyclopedia of Environmental Health*, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, Netherlands 2011, 713.
- [56] Jung, H., Verwilt, P., Sharma, A., Shin, J., Sessler, J., Kim, J. *Organic molecule-based photothermal agents: an expanding photothermal therapy universe*. Chemical Society Reviews 2018, 47(7), 2280-2297.

PARTIE II.

GÉNÉRATION DE

L'EFFET

PHOTOTHERMIQUE

Sommaire

I. Influence du colorant proche-infrarouge	102
II. Influence de la concentration.....	112
III. Influence de la longueur d'onde d'excitation.....	115
IV. Influence de l'irradiance	118
V. Influence du monomère	123
VI. Conclusion	125
VII. Annexe	127
VIII. Références	142

Comme expliqué dans la première partie de ce manuscrit, la lumière peut être utilisée pour induire une augmentation de la température d'un polymère en utilisant des agents photothermiques. Ces derniers peuvent en effet convertir efficacement la lumière en chaleur, notamment lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement proche-infrarouge.[1] Les avantages de l'approche photothermique sur l'approche thermique directe sont comparables à ceux de la photopolymérisation sur la polymérisation thermique. Ainsi, l'effet photothermique peut être contrôlé tant spatialement que temporellement et la consommation d'énergie est fortement réduite car l'énergie peut être dispensée à l'endroit désiré et au cœur de la matière.

Les agents photothermiques utilisés peuvent être divisés en plusieurs catégories parmi lesquelles se trouve celle des colorants organiques. Au contraire des autres catégories assignées à des agents photothermiques inorganiques, ceux-ci sont plus accessibles, peuvent posséder des coefficients d'extinction molaire élevés, ont des propriétés photophysiques et photochimiques flexibles et sont surtout totalement solubles dans les monomères. Un transfert d'énergie plus efficace est par conséquent attendu.[2] Lorsqu'un agent photothermique passe dans un état excité en absorbant un photon, il peut revenir à l'état fondamental par luminescence (fluorescence ou phosphorescence) ou par émission de chaleur (conversion interne ou relaxation vibrationnelle). Ainsi, posséder un coefficient d'extinction molaire élevé à la longueur d'onde d'irradiation est important pour pouvoir passer dans un état excité mais il est également primordial de revenir à l'état fondamental via un processus non radiatif. La conversion photothermique permet de mesurer l'efficacité avec laquelle un agent peut transmettre de la chaleur à un système sous irradiation lumineuse.[3] Elle peut être calculée à l'aide de l'Équation 1 ci-après où h désigne le coefficient de transfert thermique, S la surface sur laquelle l'agent thermique est contenu, T_{\max} la température maximale atteinte par l'échantillon, T_{amb} la température ambiante, Q la chaleur dissipée par l'échantillon référence, I

l'intensité de la source lumineuse et A_λ l'absorbance de l'agent photothermique à la longueur d'onde d'irradiation.[4]

Équation 1. Calcul de la conversion photothermique.

$$\eta = \frac{hS (T_{max} - T_{amb}) - Q}{I (1 - 10^{-A_\lambda})}$$

Récemment, de nombreuses recherches ont été menées dans le domaine des thérapies photothermiques pour obtenir des colorants générant de bons effets photothermiques comme des cyanines, pyrroles ou porphyrines.[5-7] La thérapie photothermique consiste à utiliser des ondes électromagnétiques généralement dans le vert ou le proche-infrarouge en combinaison avec des agents photothermiques dans le but de générer de la chaleur.[8][9] La chaleur générée permet alors d'induire la mort des cellules cancéreuses par apoptose ou nécrose.[10] L'apoptose est un processus au cours duquel les cellules sont détruites de manière programmée sans rupture de leur membrane plasmique tandis que la nécrose est un processus au cours duquel les cellules sont détruites de manière non programmée en rompant leur membrane plasmique.[11][12] Le second processus est plus invasif que le premier car il peut provoquer des réactions inflammatoires, c'est pourquoi les études récentes privilégient la destruction des cellules par apoptose dans le cadre du cancer.[13] Toutefois, ce domaine nécessite des températures relativement faibles pour provoquer l'apoptose (<50°C) ou la nécrose (<60°C) des cellules cancéreuses sans endommager les tissus.[14-16]

Pour obtenir des applications 4D, de la cicatrisation de surface ou même pour recycler des polymères, l'effet photothermique généré doit donc être bien plus important. En effet, un des verrous importants de la technologie 4D consiste à obtenir des températures bien supérieures à la T_g des polymères pour pouvoir les remodeler. Ainsi, des températures souvent supérieures à 120°C sont souhaitées dans la mesure où la plupart des polymères usuels ont des

T_g inférieures à ces températures. Pour que les colorants organiques génèrent un effet photothermique permettant d'obtenir de telles températures, il paraît important que ceux-ci montrent un coefficient d'extinction molaire élevé à la longueur d'onde de la source d'irradiation et qu'ils présentent une conversion photothermique élevée. De plus, ces derniers doivent absorber le moins possible à la longueur d'onde de la source d'irradiation pour affecter le moins possible la qualité de la photopolymérisation lors de l'impression 3D.

Depuis les années 2000, les LED ont progressivement remplacé les lampes à incandescence, halogènes et fluocompactes. Ce phénomène s'explique par les nombreux avantages de celles-ci sur leurs homologues. Tout d'abord, les LED ont une consommation d'énergie faible, faisant de ces dernières des lampes à privilégier d'un point de vue environnemental.[17] De plus, elles disposent d'une excellente résistance aux chocs et d'une durée de vie considérablement plus longue que les autres lampes (trois fois plus longue que les lampes fluocompactes, douze fois plus longue que les lampes à incandescence et cent fois plus longue que les lampes à halogènes).[18][19] Les LED ne génèrent que peu de chaleur et sont très accessibles. Elles sont de surcroît simples d'utilisation et sous forme compacte. En effet, il est possible de construire des LED de très petites tailles telles que les mini-LED, micro-LED ou OLED. En outre, la très large gamme de LED disponible permet de sélectionner des longueurs d'onde s'étalant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Enfin, elles sont en constant développement, offrant de belles perspectives. L'ensemble de ces avantages font des LED des lampes incontournables contribuant au succès des technologies utilisant la lumière comme stimulus. Lors de cette thèse, nous nous sommes donc focalisés sur des LED proche-infrarouges. Dans ce cadre, un partenariat avec l'entreprise Phoseon a permis d'accéder à des LED proche-infrarouges industrielles en développement sous forme de prototype.

Le but de cette seconde partie est d'étudier en détail l'effet photothermique dans les polymères. Pour ce faire, l'influence de plusieurs paramètres sur l'effet photothermique généré a été examinée. Ainsi, l'influence de la structure des colorants proche-infrarouges a tout d'abord été étudiée. Par la suite, la façon dont la concentration de ces colorants peut impacter l'effet photothermique généré a été analysée. De la même façon, l'influence de la longueur d'onde a été étudiée dans une troisième sous-partie. La quatrième sous-partie a ensuite eu pour but de déterminer l'importance de l'irradiance générée par la source lumineuse. Enfin, les monomères/polymères peuvent également jouer un rôle sur l'effet photothermique généré par les colorants proche-infrarouges. Le dernier chapitre a consisté à caractériser ce phénomène.

La stratégie employée pour générer un effet photothermique important est résumé sur la Figure 1. Tout d'abord, le colorant proche-infrarouge est mélangé au système photopolymérisable. Le mélange est ensuite polymérisé à l'aide d'une source ultraviolette, souvent à 405 nm pour être représentatif de la plupart des imprimantes 3D usuelles. À ce stade, le colorant proche-infrarouge n'a donc aucune utilité mais doit rester inerte et affecter le moins possible la cinétique de polymérisation (effet de filtre interne, réactions chimiques...). À l'issue de cette étape, les molécules de colorant sont incorporées dans le polymère. L'intérêt de ces colorants intervient lorsque le polymère obtenu est soumis dans un second temps à des rayonnements proche-infrarouges. Ces derniers sont alors capables de transmettre de la chaleur au polymère par relaxation thermique et ainsi d'accéder à des applications et fonctionnalités jusqu'alors impossibles à obtenir comme par exemple pour une étape de remodelage (comportement 4D).

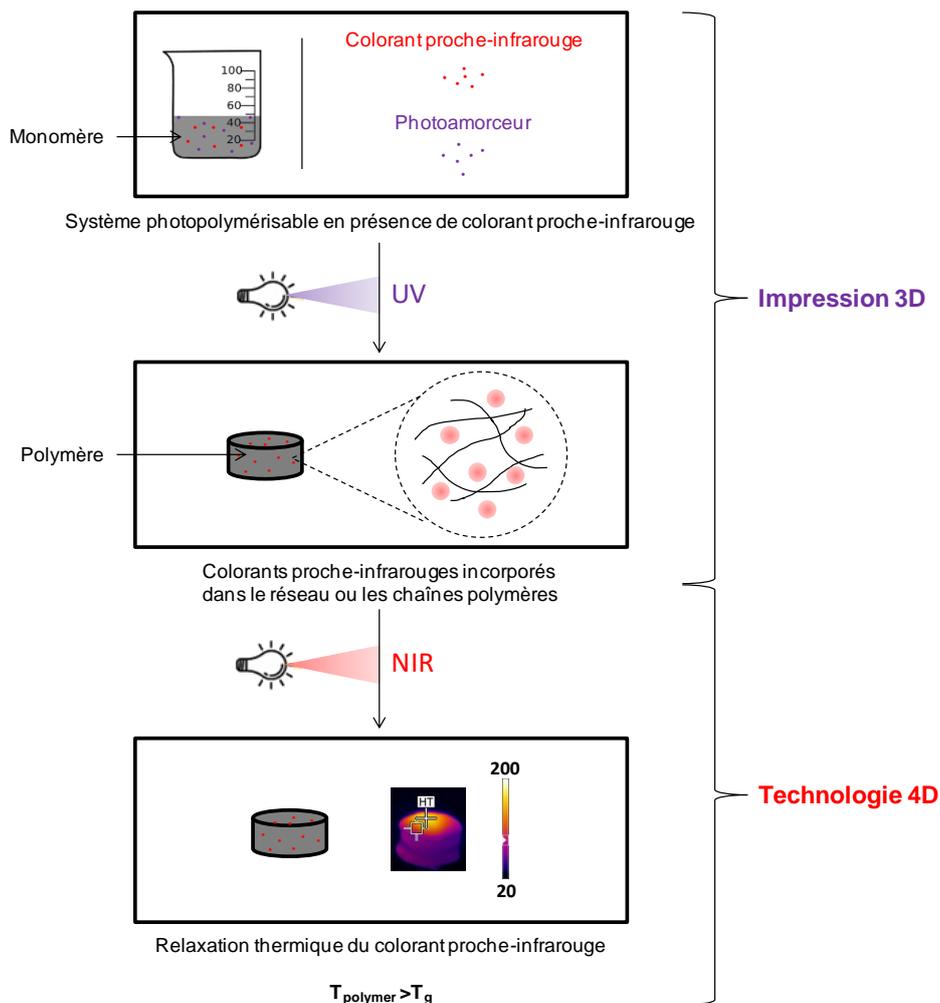


Figure 1. Stratégie utilisée pour obtenir l'effet photothermique dans ce travail de thèse.

Nous allons maintenant parcourir les paramètres importants pour contrôler un effet photothermique :

- Le colorant proche-infrarouge utilisé
- La concentration en colorant proche-infrarouge
- La longueur d'onde d'irradiation
- L'irradiance de la source lumineuse
- Le monomère dans lequel le colorant est introduit

I. Influence du colorant proche-infrarouge

Lors de cette première sous-partie, l'influence de la structure du colorant proche-infrarouge sur l'effet photothermique généré sera étudiée. Dans ce but, les coefficients d'extinction molaire des différents colorants seront dans un premier temps déterminés dans plusieurs solvants à l'aide de la spectroscopie Visible-NIR. Le toluène et l'acétonitrile ont notamment été utilisés pour connaître l'influence de la polarité sur les spectres UV-Visible obtenus. De plus, les spectres de ces colorants ont également été effectués dans le glycérol formal méthacrylate (GLYFOMA), un monomère de référence utilisé dans ce travail de thèse (Figure 2). Enfin, les spectres NIR ont été réalisés dans le polymère à base de GLYFOMA photoamorcé à l'aide de l'oxyde de phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine (BAPO).

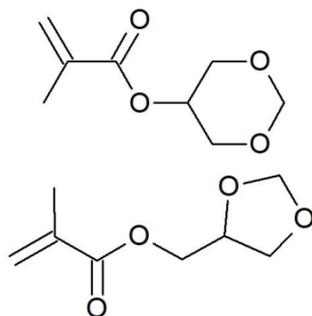


Figure 2. Structure du GLYFOMA.

Dans un second temps, les effets photothermiques générés par les polymères à base de GLYFOMA en présence et en absence de colorant proche-infrarouge seront suivies à l'aide d'une caméra thermique sous irradiation lumineuse. Enfin, la dégradation thermique des six colorants sera déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette information est très importante pour évaluer l'utilisabilité de ces colorants pour générer un effet photothermique réactivable sur demande de manière pérenne.

Pour générer l'effet photothermique, six différents colorants dont les structures sont données sur la Figure 3 ont été utilisés, à savoir H-Indolium, 2-(2-(3-(2-(1,3-dihydro-1,3,3-triméthyl-2H-indol-2-ylidène)éthylidène)-2-((1-phényl-1H-tétrazol-5-yl)thio)-1-cyclohexen-1-yl)éthényle)-1,3,3-triméthyle chlorure (**IR-785**), 2-[2-[2-Chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1,1,3-triméthyl-2H-benz[e]indol-2-ylidène)éthylidène]-1-cyclohexen-1-yl]éthényle]-1,1,3-triméthyl-1H-benz[e]indolium 4-Méthylbenzènesulfonate (**IR-813**), 1-Butyle-2-((1E,3E,5Z)-5-(1-butylbenzo[cd]indol-2(1H)-ylidène)penta-1,3-dien-1-yl)benzo[cd]indol-1-ium tétrafluoroborate (**IR-850**), 2-[[2-Hydroxy-3-[(1-octylbenzo[cd]indol-2(1H)-ylidène)méthyle]-4-oxo-2-cyclobuten-1-ylidène)méthyle]-1-octyle-Benz[cd]indolium (**SQ**), 6-Butoxy-2-((1E,3E,5Z)-5-(6-butoxy-1-butylbenzo[cd]indol-2(1H)-ylidène)penta-1,3-dien-1-yl)-1-butylbenzo[cd]indol-1-ium tétrafluoroborate (**IR-940**) et N^1, N^1, N^4, N^4 -tétrakis(4-(dibutylamino)phényl)benzène-1,4-diaminium hexafluoroantimonate (**IR-1064**). Ces colorants permettent de couvrir une large gamme d'absorption proche-infrarouge et couvrent trois familles très représentatives : cyanine, squaraine et diammonium.

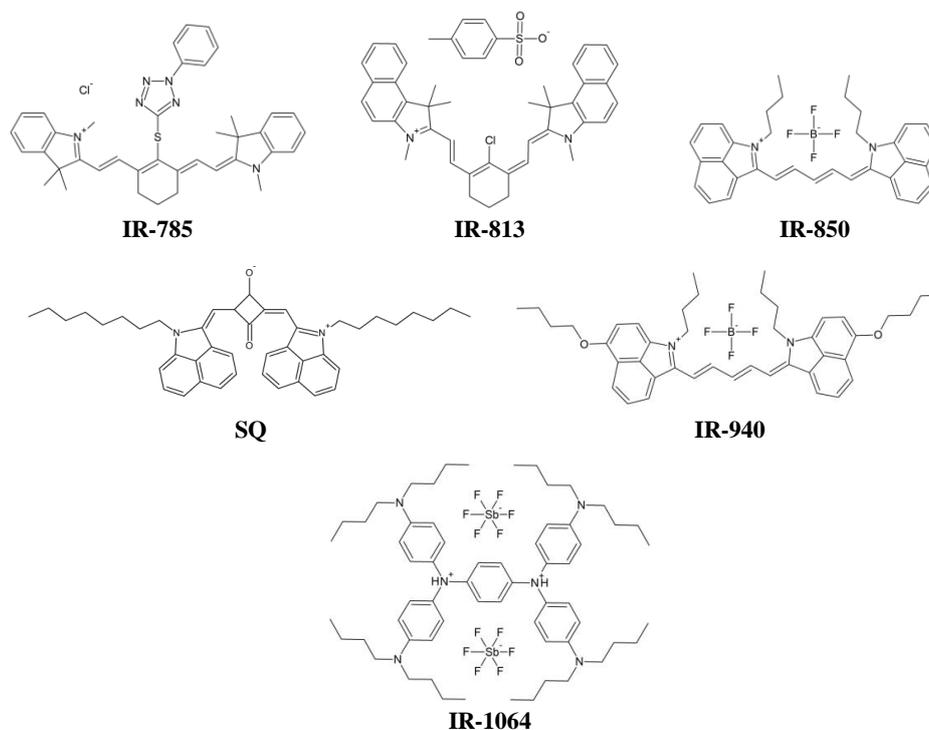


Figure 3. Structure des six colorants proche-infrarouges utilisés dans cette partie.

Tout d'abord, les spectres d'absorption de ces colorants ont été déterminés par spectroscopie Visible-NIR dans l'acétonitrile, le toluène ainsi que le GLYFOMA (Figure 4 et Annexes 1A-E). Ils sont facilement solubles dans chacun des solvants. Dans un premier temps, il est intéressant de noter les différents pics et gammes d'absorption de ces colorants dans ces solvants (Tableau 1). Ainsi, IR-785 possède une absorption située entre 700 et 900 nm avec un pic d'absorption à environ 800 nm. La gamme d'absorption de ce colorant est proche de celle de IR-813 qui absorbe entre 650 nm et 850 nm avec lui aussi un pic d'absorption situé à 800 nm environ. IR-850 absorbe quant à lui entre 700 et 1000 nm avec une absorption maximale située à 850 nm environ. Ensuite, le spectre d'absorption de SQ montre une absorption entre 750 et 950 nm avec un maximum d'absorption à 900 nm environ. Enfin, IR-940 et IR-1064 possèdent tous deux une absorption maximale située à 950 nm environ. Leur spectre s'étend de 750 jusqu'à 1100 nm pour le premier et plus de 1100 nm pour le second. Ces colorants permettent donc la couverture d'une large gamme d'absorption s'étalant de 650 à plus de 1100 nm. Dans un second temps, l'effet du solvant sur le spectre d'absorption peut être noté. En effet, des effets bathochromes/hypsochromes pouvant aller de quelques nanomètres comme pour IR-785 à plusieurs dizaines de nanomètres comme pour IR-1064 sont observés.

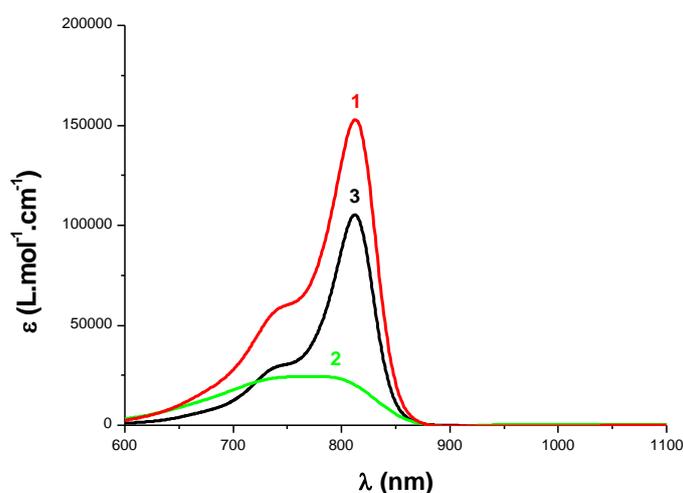


Figure 4. Spectres Visible-NIR de IR-813 dans (1) l'acétonitrile, (2) l'acétone et (3) le GLYFOMA.

Tableau 1. Comparaison des longueurs d'onde d'absorption maximale des six colorants utilisés dans l'acétonitrile, le toluène et le GLYFOMA.

Colorant	$\lambda_{max_{Acétonitrile}}$ (nm)	$\lambda_{max_{Toluène}}$ (nm)	$\lambda_{max_{GLYFOMA}}$ (nm)
IR-785	807	811	814
IR-813	813	775	812
IR-850	847	857	860
SQ	877	902	895
IR-940	943	928	926
IR-1064	972	1088	937

De plus, certains colorants possèdent une affinité nettement supérieure dans certains solvants que dans d'autres (Tableau 2). Ainsi, IR-850, SQ et IR-940 possèdent un coefficient d'extinction molaire respectivement 4, 5 et 6 fois supérieur dans le toluène que dans l'acétonitrile tandis que IR-1064 et IR-813 possèdent un coefficient d'extinction molaire respectivement 3 et 6 fois inférieur dans le toluène que dans l'acétonitrile. La polarité est donc susceptible de jouer un rôle important sur les propriétés d'absorption des colorants.

Tableau 2. Comparaison des coefficients d'extinction molaire maximaux des six colorants utilisés dans l'acétonitrile et le toluène.

Colorant	$\epsilon_{max_{Acétonitrile}}$ (L.mol.cm ⁻¹)	$\epsilon_{max_{Toluène}}$ (L.mol.cm ⁻¹)
IR-785	22 500	30 200
IR-813	152 900	24 500
IR-850	8 100	27 400
SQ	25 900	145 900
IR-940	4 700	27 800
IR-1064	113 800	46 900

Le montage utilisé dès le début de cette thèse comprend une source émettant à 785 nm, c'est pourquoi il convient de connaître les coefficients d'extinction molaire des différents colorants à cette longueur d'onde. En outre, l'exposition à la source lumineuse proche-infrarouge ne se fait qu'après polymérisation comme expliqué sur la Figure 1. Les propriétés d'absorption d'un monomère étant susceptibles de complètement varier après polymérisation, les spectres NIR des différents colorants dans le GLYFOMA et le polyGLYFOMA sont présentés sur la Figure 5 tandis que les Tableaux 3 et 4 récapitulent les longueurs d'onde maximales d'absorption de ces colorants ainsi que leurs coefficients d'extinction molaire à ces longueurs d'onde et à 785 nm. Les coefficients d'absorption molaire dans le polyGLYFOMA ont été déterminés en considérant que le colorant proche-infrarouge ne se dégrade pas lors de l'étape de photopolymérisation. La gamme d'absorption des colorants a globalement tendance à s'élargir une fois la polymérisation effectuée, ce qui permet notamment aux colorants d'avoir de meilleures propriétés d'absorption dans le polyGLYFOMA que dans le GLYFOMA aux longueurs d'onde éloignées du pic d'absorption. Ainsi, la totalité des colorants possède un coefficient d'extinction molaire supérieur dans le polyGLYFOMA que dans le GLYFOMA à 785 nm tandis que deux d'entre eux (IR-940 et SQ) possèdent un coefficient d'extinction molaire maximal supérieur dans le polyGLYFOMA en comparaison du GLYFOMA. Le coefficient de IR-813 est élevé en comparaison de ceux des autres colorants à 785 nm, on peut donc s'attendre à ce que l'effet photothermique associé à ce colorant dans le polymère soit le plus élevé. En outre, l'effet photothermique généré en présence de IR-785, IR-850, SQ et IR-1064 devrait être supérieur à ceux générés en présence de IR-940 dans la mesure où leurs coefficients sont sensiblement supérieurs à ce dernier. Il convient cependant d'être prudent quant aux effets photothermiques attendus car ils dépendent également de la conversion photothermique des différents colorants dans le polyGLYFOMA.

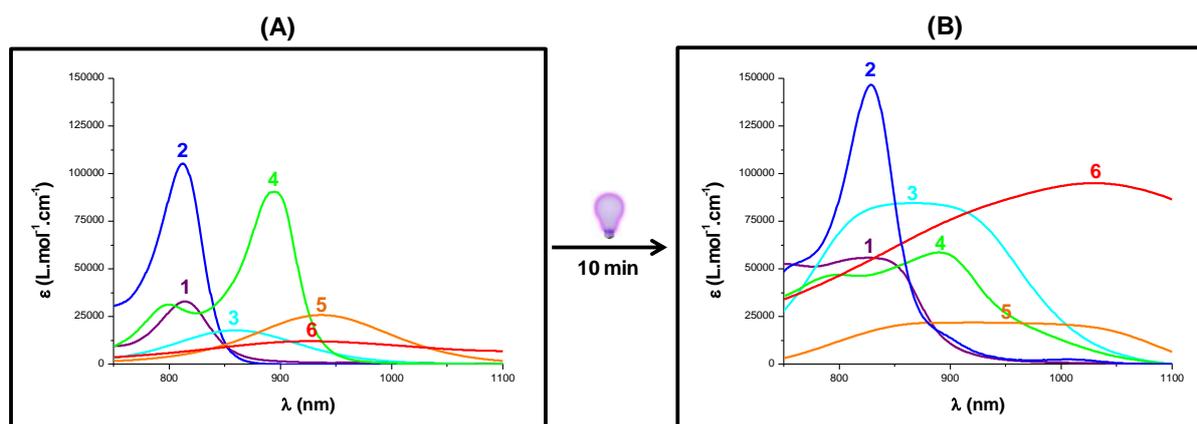


Figure 5. Comparaison des spectres NIR de (1) IR-785, (2) IR-813, (3) IR-850, (4) SQ, (5) IR-940 et (6) IR-1064 dans (A) le GLYFOMA et (B) le polyGLYFOMA.

Tableau 3. Comparaison des différents coefficients molaire des six colorants utilisés dans le GLYFOMA à leur longueur d'onde maximale d'absorption ainsi qu'à 785 nm.

Colorant	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\epsilon_{785\text{nm}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
IR-785	814	32 900	17 900
IR-813	812	105 200	56 500
IR-850	860	17 700	7 200
SQ	895	90 300	26 000
IR-940	926	25 700	2 900
IR-1064	937	12 000	5 000

Tableau 4. Comparaison des différents coefficients molaire des six colorants utilisés dans le polyGLYFOMA à leur longueur d'onde maximale d'absorption ainsi qu'à 785 nm.

Colorant	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\epsilon_{785\text{nm}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
IR-785	822	55 800	51 700
IR-813	829	146 600	65 300
IR-850	875	84 500	56 400
SQ	890	58 600	45 500
IR-940	924	21 800	9 000
IR-1064	1029	95 000	42 300

Après avoir obtenu des polymères à base de GLYFOMA en suivant la stratégie détaillée sur la Figure 1, l'effet photothermique généré par les différents colorants a été étudié. Dans ce but, les profils de température des polymères de référence sans colorant proche-infrarouge ont été comparés à ceux des polymères contenant 0.1%_{wt} des différents colorants sous irradiation lumineuse à 785 nm (2 W.cm^{-2}), les données de température étant récoltées à l'aide d'une caméra thermique (Figure 6). Il en résulte que l'effet photothermique généré en présence de colorant proche-infrarouge est bien plus élevé que celui généré par le polymère de référence sans colorant proche-infrarouge. En effet, la température atteinte par les polymères contenant un colorant est systématiquement supérieure à 110°C tandis qu'elle ne dépasse pas 35°C en absence de colorant. De plus, les températures maximales sont atteintes en trois minutes seulement, une durée moindre en comparaison de celle nécessaire aux agents photothermiques inorganiques (entre 6 et 20 minutes en général).[20-23]

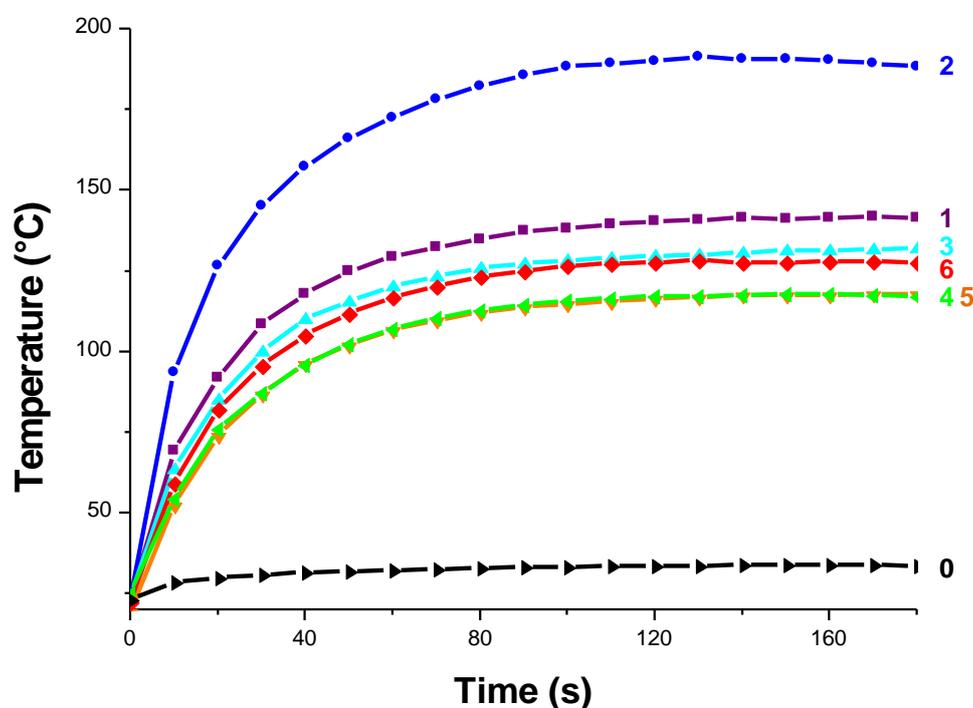


Figure 6. Effet photothermique généré sous irradiation lumineuse à 785 nm (2 W.cm^{-2}) dans un polymère à base de GLYFOMA (0) sans colorant proche-infrarouge ; en présence de 0.1%_{wt} de (1) IR-785, (2) IR-813, (3) IR-850, (4) SQ, (5) IR-940 et (6) IR-1064.

Comme attendu, l'effet photothermique généré est plus élevé en présence de IR-813 (188°C) qu'en présence de tout autre colorant proche-infrarouge comme l'indique le Tableau 5. Hormis IR-813, les deux colorants possédant les coefficients d'extinction molaire les plus élevés dans le polyGLYFOMA (IR-785 et IR-850) sont également ceux produisant les effets photothermiques les plus importants (142°C et 132°C). Toutefois, IR-785 génère l'effet le plus élevé de ces deux colorants malgré des propriétés d'absorption moindres, ce qui indique une meilleure conversion photothermique dans ce polymère. Enfin, SQ possède l'effet photothermique le moins élevé malgré un coefficient d'extinction molaire bien plus élevé que celui de IR-940 (45 500 L.mol⁻¹.cm⁻¹ contre 9 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et légèrement plus élevé que IR-1064. La conversion photothermique de SQ est donc moins bonne que pour IR-940 et IR-1064.

Tableau 5. Comparaison des températures maximales atteintes par le polyGLYFOMA en fonction du colorant proche-infrarouge utilisé ainsi que des coefficients d'extinction molaire dans ce même polymère.

Colorant	Température (°C)	$\epsilon_{785\text{nm}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
IR-813	188	146 500
IR-785	142	51 700
IR-850	132	56 400
IR-1064	128	42 300
IR-940	118	9 000
SQ	117	45 500
/	34	/

Les températures obtenues par le polymère sous irradiation lumineuse en présence de colorant proche-infrarouge étant élevées, il est important de connaître la potentielle dégradation thermique de ces derniers. Ainsi, leurs propriétés thermiques ont été analysées par ATG. Les colorants ont ainsi été soumis à une rampe de température allant de 30°C à plus de 700°C avec une vitesse de chauffe de 10 K.min⁻¹ (Figure 7 et Annexes 2A-E). Les colorants proche-infrarouges utilisés étant hygroscopiques, on considèrera qu'il n'y a pas ou très peu de dégradation de l'échantillon jusqu'à 10% de perte de masse.

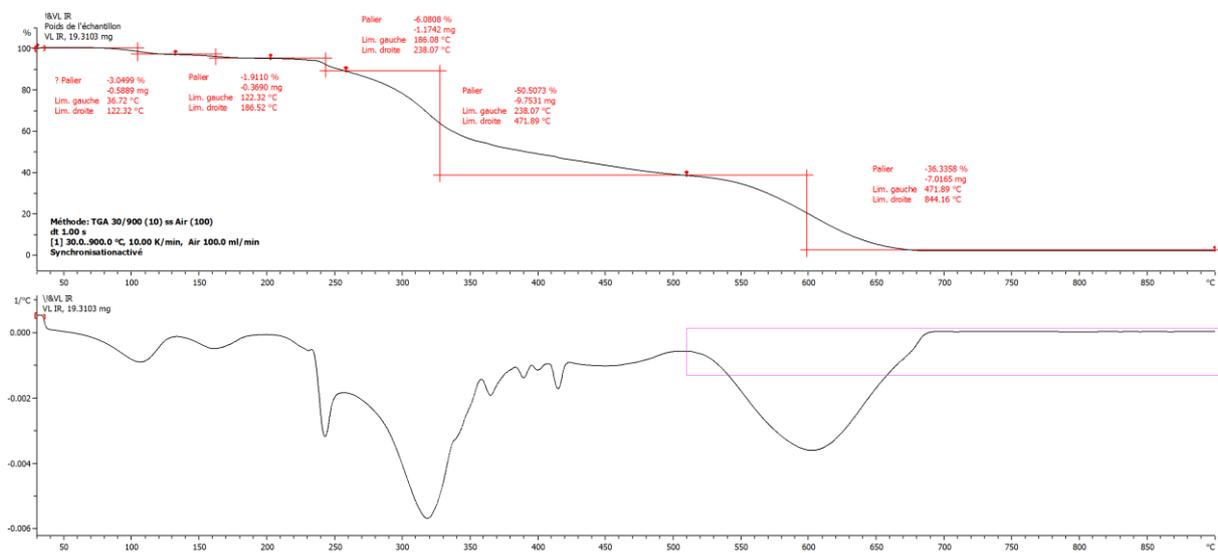


Figure 7. Mesure d'ATG sous air de IR-813 entre 30°C et 800°C avec une montée en température de 10 K.min⁻¹.

Le Tableau 6 regroupe les températures de dégradation suivant ce dernier critère. Dans les conditions de l'analyse, ces molécules gardent un bon état jusqu'à des températures bien supérieures à celles requises pour dépasser la T_g de la plupart des polymères thermoplastiques usuels. En effet, les colorants gardent une excellente stabilité thermique jusqu'à des températures situées entre 238 et 321°C. Comme le montre le Tableau 6, les températures maximales à envisager lors de la génération d'effets photothermiques avant que les colorants ne soient dégradés sont donc d'environ 238°C en présence de IR-850, 252°C en présence de IR-813, 272°C en présence de IR-785, 290°C en présence de IR-1064, 320°C en présence de IR-940 et 321°C en présence de SQ. Ces températures élevées assurent une bonne stabilité et donc un caractère réactivable pour de nombreux cycles d'irradiation dans le matériau (voir Partie III. Chapitre III.).

Tableau 6. Températures à atteindre pour perdre 10% de la masse initiale des différents colorants proche-infrarouges déterminées par ATG.

Colorant	T_{10%} (°C)
IR-850	238
IR-813	252
IR-785	272
IR-1064	290
IR-940	320
SQ	321

II. Influence de la concentration

Lors de cette deuxième sous-partie, l'influence de la concentration en colorant proche-infrarouge sur l'effet photothermique généré sera étudiée. Dans ce but, l'influence de la concentration en colorant proche-infrarouge sur les profils de polymérisation d'une résine photosensible à base de triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) a tout d'abord été étudiée pour s'assurer que le colorant ne perturbe pas le procédé de photopolymérisation amorcé à l'aide du BAPO. Leurs structures sont présentées sur la Figure 8. Ensuite, l'influence de la concentration sur l'effet photothermique généré a été étudiée sur les six colorants proche-infrarouges.

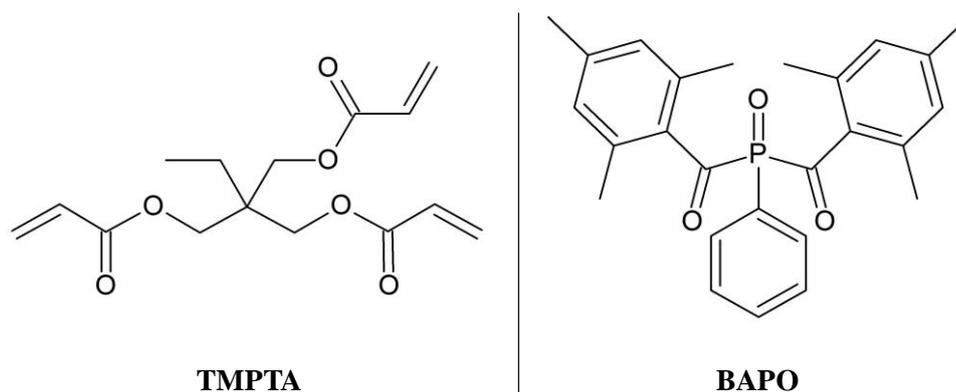


Figure 8. Structure du TMPTA et du BAPO.

Dans un premier temps, les photopolymérisations des résines à base de TMPTA ont été enregistrées par RT-FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier suivie en temps réel) pour suivre le taux de conversion de la double liaison C=C de la fonction acrylate à plusieurs concentrations en colorant proche-infrarouge (Figure 9 et Annexes 3A-E). Pour connaître les taux de conversion de la fonction acrylate pour chaque concentration en colorant proche infrarouge, l'Équation 2 a été utilisée.

Équation 2. Calcul du taux de conversion (conv).

$$conv (\%) = 100 \left(1 - \frac{A_t}{A_0} \right)$$

Dans cette équation, A_t désigne l'aire sous le pic correspondant à la double liaison C=C de la fonction acrylate au temps t de l'irradiation et A_0 l'aire initiale sous ce même pic. Comme le montrent les différents profils de polymérisation, le taux de conversion des résines photosensibles ne sont pas ou très peu affectées par les colorants jusqu'à une certaine concentration. Ainsi, les polymérisations restent très efficaces pour des concentrations inférieures à 0.2%_{wt} en présence de IR-785, IR-813 et IR-850, 0.1%_{wt} en présence de SQ, 0.08%_{wt} en présence de IR-940 et 0.05%_{wt} en présence de IR-1064. Ce phénomène peut être expliqué par l'absorption des photons à 405 nm par les colorants proche-infrarouges.

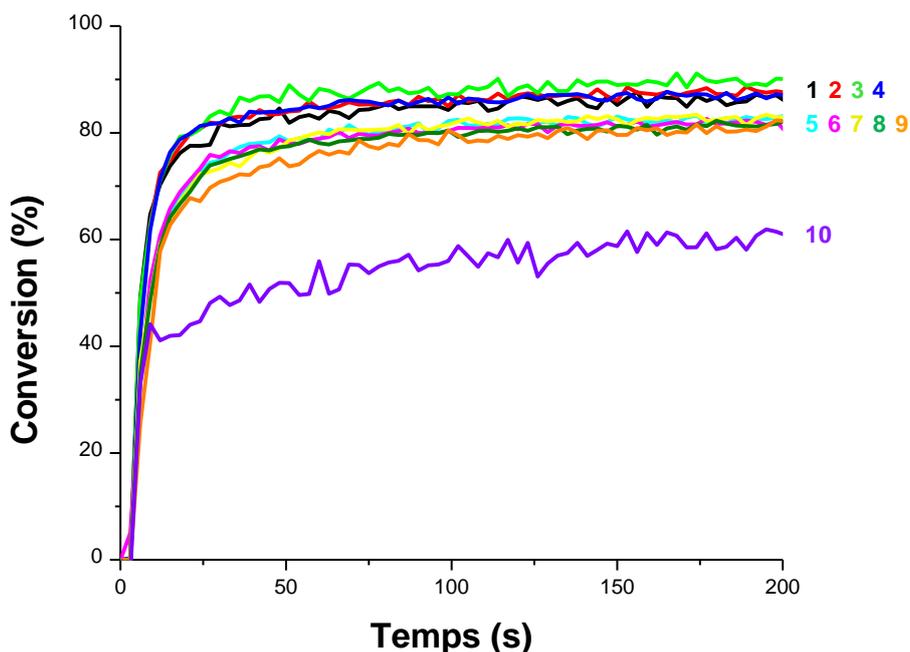


Figure 9. Profils de polymérisation (conversion de la fonction acrylate C=C en fonction du temps d'irradiation) pour des échantillons de TMPTA en présence de BAPO (1%_{wt}) et IR-813 à (1) 0%_{wt}, (2) 0.001%_{wt}, (3) 0.005%_{wt}, (4) 0.01%_{wt}, (5) 0.02%_{wt}, (6) 0.04%_{wt}, (7) 0.05%_{wt}, (8) 0.08%_{wt}, (9) 0.01%_{wt}, (10) 0.02%_{wt} ; 2 mm d'épaisseur ; laminé ; irradiation opérée à l'aide d'une diode laser à 405 nm (450 mW.cm⁻²) ; début de l'irradiation à $t = 4$ s.

L'influence de la concentration en colorant proche-infrarouge sur l'effet photothermique généré a dans un second temps été étudié. Pour ce faire, des polymères à base de TMPTA ont été préparés à plusieurs concentrations en colorant proche-infrarouge et irradiés à 785 nm (2.55 W.cm^{-2}). Comme le montre la Figure 10, la concentration en colorant proche-infrarouge nécessaire pour générer un effet photothermique important est très faible ($0.1\%_{\text{wt}}$ environ). En effet, une corrélation linéaire peut être établie pour l'ensemble des colorants proche-infrarouges entre la température atteinte sous irradiation lumineuse et le logarithme de la concentration en colorant, les coefficients de détermination r^2 de l'ensemble des colorants oscillant entre 0.92 et 0.98. Au-delà de $0.1\%_{\text{wt}}$, le gain de température est moins important.

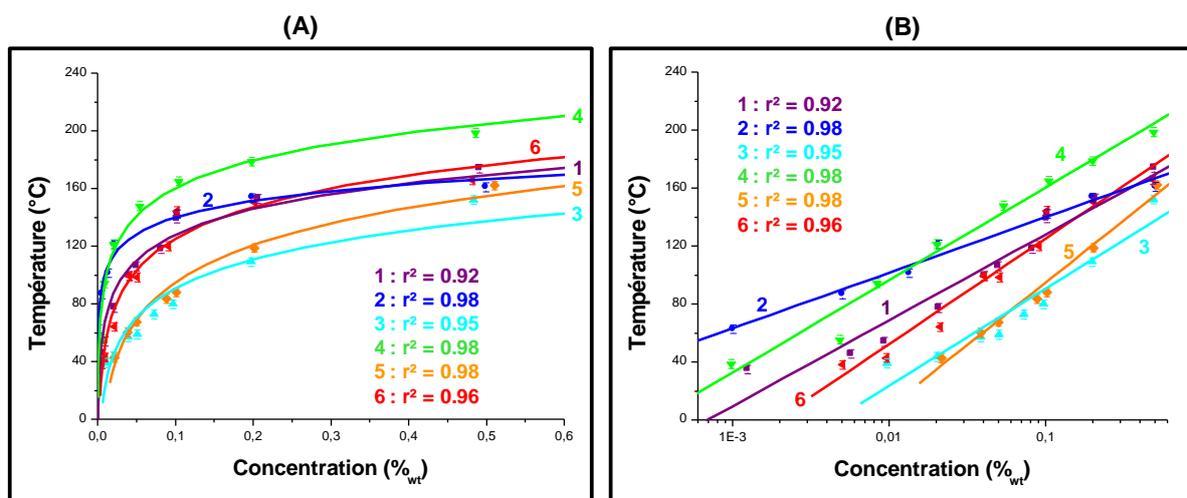


Figure 10. Températures maximales atteintes par les polymères à base de TMPTA pour différentes concentrations de (1) IR-785, (2) IR-813, (3) IR-850, (4) SQ, (5) IR-940 et (6) IR-1064 sous irradiation proche-infrarouge à 785 nm (2.55 W.cm^{-2}) sur une échelle (A) linéaire et (B) logarithmique.

III. Influence de la longueur d'onde d'excitation

Lors de cette troisième sous-partie, l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur l'effet photothermique généré a été étudiée. En effet, la longueur d'onde peut avoir une grande influence sur les propriétés photothermiques des colorants. Pour ce faire, les colorants proche-infrarouges précédemment utilisés ont été analysés dans le polyGLYFOMA à cinq longueurs d'ondes différentes (785 nm, 850 nm, 940 nm, 980 nm et 1064 nm).

Tout d'abord, le polymère à base de GLYFOMA de référence ainsi que ceux contenant 0.1%_{wt} de colorant proche-infrarouge ont été irradiés à 1 W.cm⁻² aux cinq longueurs d'onde étudiées (Figure 11). Dans un premier temps, des comportements différents peuvent être observés en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. En effet, IR-785 et IR-813 sont des colorants qui seront très efficaces à des faibles longueurs d'onde du proche infrarouge tandis que leur effet photothermique se dégradera lorsque les longueurs d'ondes deviendront plus élevées. À l'inverse, IR-940 et IR-1064 ne seront pas très efficaces aux faibles longueurs d'onde du proche infrarouge mais leur efficacité sera croissante jusqu'à la plus grande longueur d'onde étudiée (1064 nm). Ensuite, aucune tendance générale ne semble se dégager quant à l'efficacité de SQ aux différentes longueurs d'onde du proche-infrarouge étudiées. Enfin, l'efficacité de IR-850 est croissante jusqu'à 850 nm puis se stabilise aux longueurs d'onde plus élevées.

Au-delà du comportement des différents colorants, certains sont intrinsèquement plus performants que les autres. Ainsi, les températures atteintes par le polymère en présence de IR-785, SQ et IR-1064 sont surpassées par d'autres colorants à toutes les longueurs d'onde testées. En effet, IR-813 est le colorant proche-infrarouge le plus intéressant entre 785 nm et 850 nm, IR-850 est le colorant le plus intéressant entre 850 nm et 940 nm et IR-940 est le plus intéressant entre 940 nm et 1064 nm.

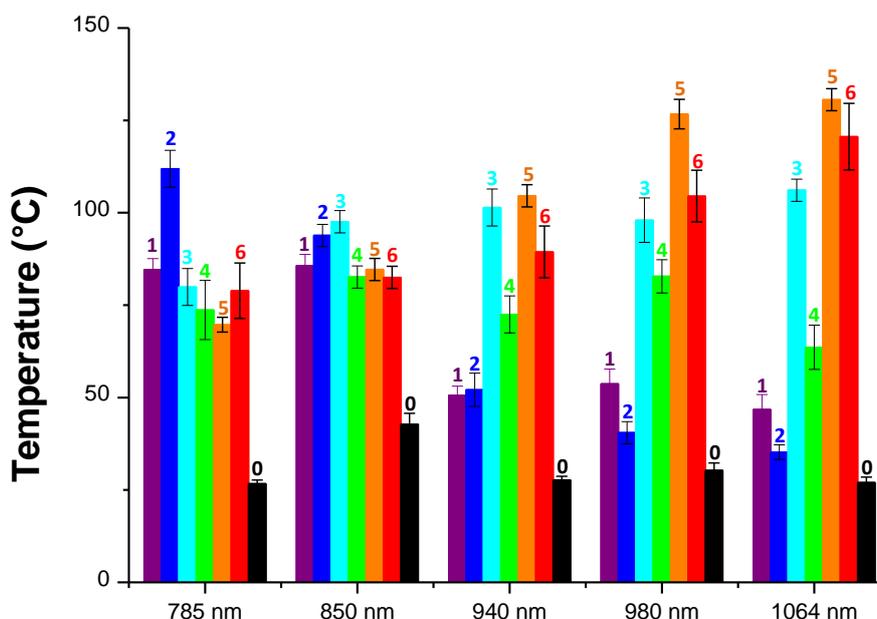


Figure 11. Température en fonction de la longueur d'onde de la source lumineuse ($I = 1 \text{ W.cm}^{-2}$) pour des polymères à base de GLYFOMA : (0) sans colorant proche-infrarouge ; en présence de 0.1%_{wt} de (1) IR-785, (2) IR-813, (3) IR-850, (4) SQ, (5) IR-940, (6) IR-1064. Les températures sont retenues après 3 minutes d'irradiation.

Dans un second temps, les coefficients d'extinction molaire des six colorants proche-infrarouges déterminés à partir de leurs spectres NIR dans le polyGLYFOMA entre 750 nm et 1100 nm ont été comparés aux températures obtenues après trois minutes d'irradiations (1 W.cm^{-2}) à 785 nm, 850 nm, 940 nm, 980 nm, 1064 nm (Figure 12 et Annexes 4A-E). Globalement, les températures atteintes par les polymères suivent très bien les coefficients d'extinction molaire jusqu'à 940 nm environ. Toutefois, ces derniers ne doivent pas nécessairement être très élevés pour atteindre de très hautes températures dans les longueurs d'ondes plus élevées du proche-infrarouge. En effet, les températures atteintes en présence de SQ, IR-850 et IR-940 à 980 nm sont élevées malgré des coefficients d'extinction molaire modérés (environ $20\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Le même constat peut-être observé à 1064 nm malgré des coefficients d'extinction molaire inférieurs à $15\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Cet effet peut être lié à une meilleure pénétration de la lumière pour les longueurs d'ondes proche-infrarouges les plus élevées qui améliore l'effet photothermique.

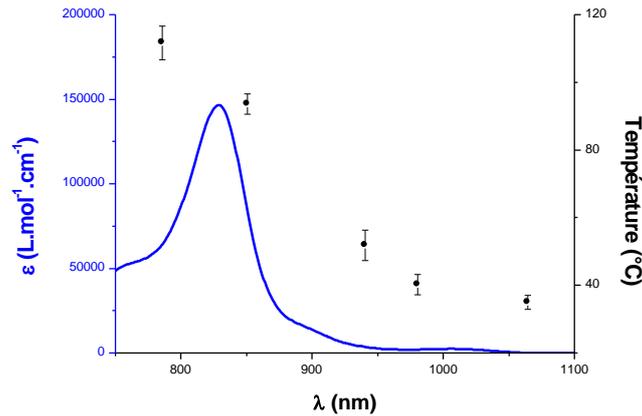


Figure 12. Coefficients d'extinction molaire de IR-813 dans le polyGLYFOMA entre 750 nm et 1100 nm ainsi que les températures obtenues après trois minutes d'irradiation à plusieurs longueurs d'onde (1 W.cm^{-2}).

Enfin, les différentes températures atteintes par le polyGLYFOMA en présence de chacun des colorants proche-infrarouges après trois minutes d'irradiation proche-infrarouge à 1 W.cm^{-2} ont été mises en relation avec leurs coefficients d'extinction molaire. Ainsi, la Figure 13 montre que le coefficient d'extinction molaire ne doit pas nécessairement être élevé pour atteindre de bons effets photothermiques. Les phénomènes de relaxation thermique au travers de la conversion photothermique joueront un rôle majeur et dépendront de la structure du colorant. De plus, cette figure montre que plus le coefficient d'extinction molaire est élevé et plus la température générée est assurée d'être élevée elle aussi.

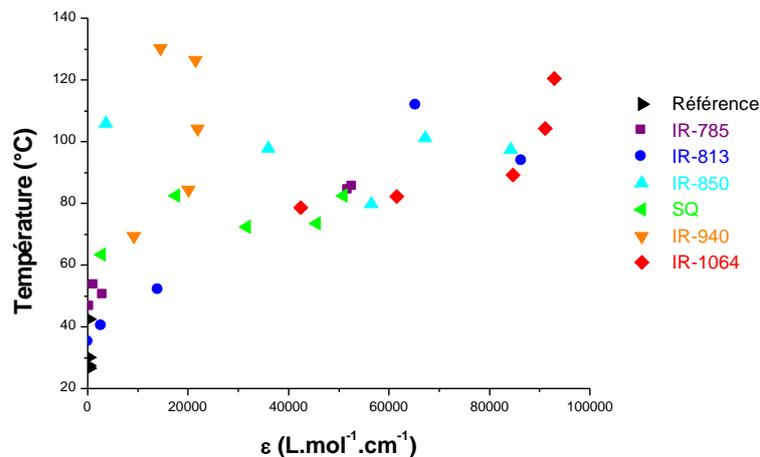


Figure 13. Températures obtenues par le polyGLYFOMA après trois minutes d'irradiation à 1 W.cm^{-2} en fonction des coefficients d'extinction molaire associés à la longueur d'onde d'irradiation. La référence désigne le polyGLYFOMA sans colorant proche-infrarouge.

IV. Influence de l'irradiance

Dans cette quatrième sous-partie, l'étude portera sur l'influence de l'irradiance sur l'effet photothermique généré. Dans un premier temps, les polymères à base de GLYFOMA ont été irradiés à différentes irradiances et à différentes longueurs d'onde pour l'ensemble des colorants proche-infrarouges ainsi que la référence (sans colorant). Des exemples avec les profils de température sous différentes irradiances du polyGLYFOMA sans colorant proche-infrarouge et en présence de IR-813 sous irradiation à 785 nm sont donnés sur les Figures 14A-B. L'irradiance joue clairement un rôle déterminant sur l'effet photothermique généré. En effet, le polymère contenant IR-813 peine à atteindre 60°C après trois minutes d'irradiation avec une irradiance de 0.4 W.cm⁻² tandis qu'il atteint pratiquement 200°C avec une irradiance de 2 W.cm⁻². Les Figures 14C-D montrent une corrélation linéaire très claire entre la température générée dans le polymère et l'irradiance de la source lumineuse avec un coefficient de détermination $r^2 > 0.97$. Ces corrélations sont très importantes car elles permettent un caractère prédictif et contrôlé lors de la mise en œuvre future des matériaux en impression 4D. De plus, le colorant proche-infrarouge est indispensable pour atteindre des températures élevées.

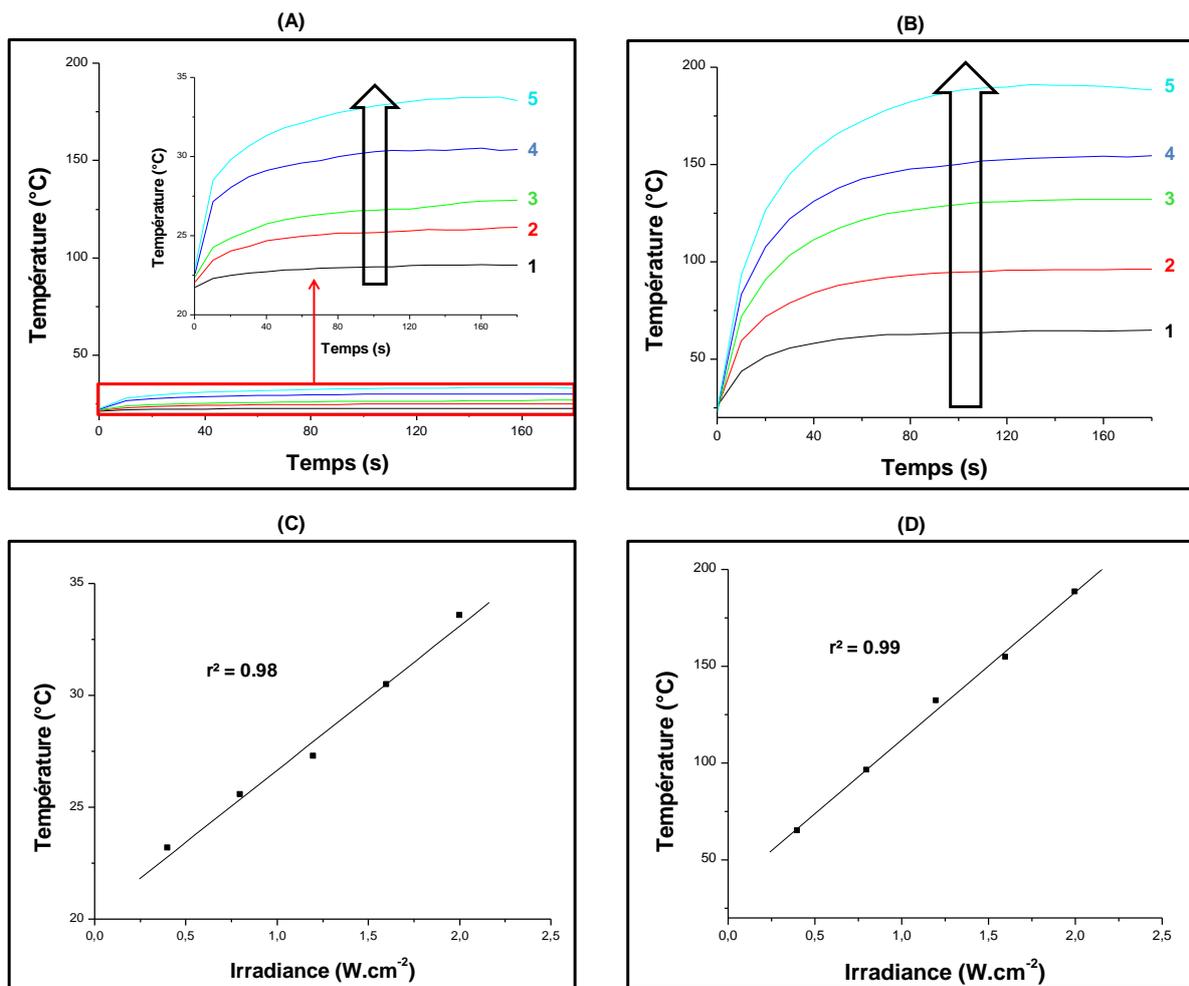


Figure 14. Température en fonction du temps d'irradiation à 785 nm pour des polymères à base de GLYFOMA (A) sans colorant proche-infrarouge ; (B) contenant 0.1%_{wt} de IR-813 soumis à une irradiance de (1) $I = 0.4 \text{ W.cm}^{-2}$, (2) $I = 0.8 \text{ W.cm}^{-2}$, (3) $I = 1.2 \text{ W.cm}^{-2}$, (4) $I = 1.6 \text{ W.cm}^{-2}$, (5) $I = 2 \text{ W.cm}^{-2}$. Température maximale atteinte en fonction de l'irradiance de la source lumineuse pour des polymères à base de GLYFOMA (C) sans colorant proche-infrarouge ; (D) contenant 0.1%_{wt} de IR-813.

En traçant les droites de régression linéaire de la température du polymère en fonction de l'irradiance à chaque longueur d'onde pour l'ensemble des colorants, il est possible de connaître les longueurs d'onde dans lesquelles le colorant proche-infrarouge génère les effets photothermiques les plus efficaces de manière précise comme le montre la Figure 15 et les Annexes 5A-F. Ainsi, IR-813 génère un effet photothermique plus efficace à 785 nm, puis à 940 nm et moins efficace à 980 nm et 1064 nm. IR-785 génère quant à lui des effets photothermiques similaires à 940 nm, 980 nm et 1064 nm et sera plus efficace à 785 nm. Ensuite, IR-850 génère les effets photothermiques les plus élevés à 940 nm, 980 nm et 1064 nm tandis que son efficacité est moindre à 785 nm. SQ est le colorant proche-infrarouge le plus polyvalent. En effet, son efficacité est similaire aux quatre longueurs d'onde étudiées. IR-940 génère des effets photothermiques très impressionnants à 980 nm et 1064 nm. Son efficacité diminue ensuite à mesure que la longueur d'onde d'irradiation diminue. Enfin, IR-1064 génère un effet photothermique moins important à 785 nm puis s'élève au fur et à mesure que la longueur d'onde d'irradiation croît.

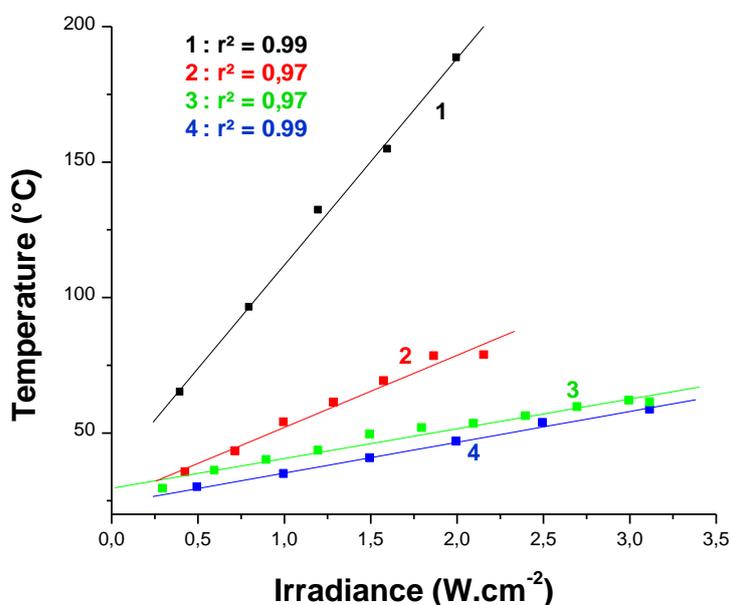


Figure 15. Température maximale en fonction de l'irradiance de la source lumineuse à (1) 785 nm, (2) 940 nm, (3) 980 nm, (4) 1064 nm pour des polymères à base de GLYFOMA contenant 0.1%_{wt} de IR-813.

De la même façon, les droites de régression linéaire de la température atteinte par le polymère en fonction de l'irradiance de la source lumineuse peuvent permettre de connaître les colorants proche-infrarouges les plus efficaces à chaque longueur d'onde. Ainsi, IR-813 est le colorant le plus efficace à 785 nm comme le montre la Figure 16. Les effets photothermiques générés par les autres colorants décroissent ensuite respectivement en présence de IR-785, IR-850, IR-1064, IR-940 et SQ. À 940 nm, IR-785 et IR-813 sont les colorants générant l'effet photothermique le moins important (Annexe 6A). Ce dernier croît ensuite respectivement en présence de SQ, IR-1064, IR-850 et IR-940. Le constat est similaire à 980 nm si ce n'est que IR-813 génère cette fois un effet photothermique moins important que IR-785 comme le montre l'Annexe 6B. Enfin, l'effet photothermique généré à 1064 nm est une fois de plus accru en présence de IR-940 (Annexe 6C). IR-850 et IR-1064 génèrent ensuite un effet photothermique similaire légèrement moins élevé que IR-940. L'effet photothermique décroît enfin respectivement en présence de SQ, IR-785 et IR-813.

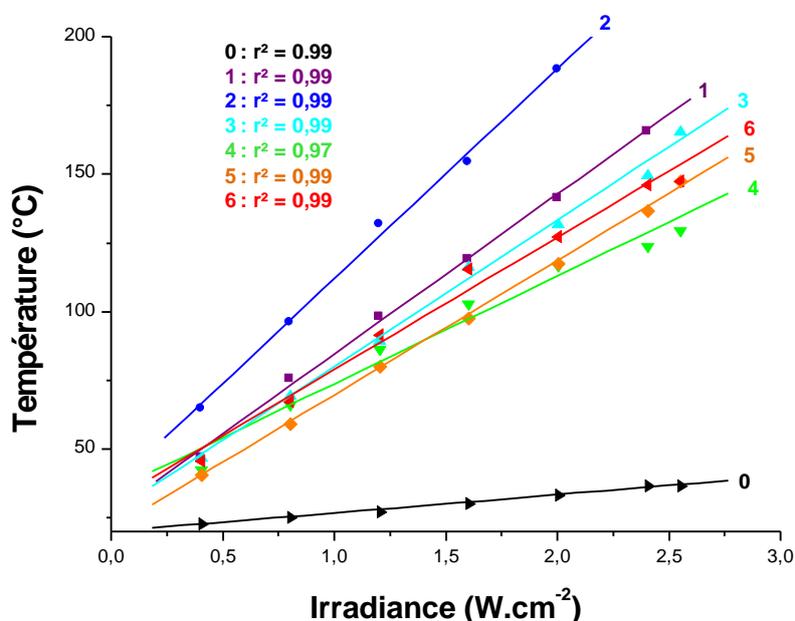


Figure 16. Température maximale en fonction de l'irradiance de la source lumineuse à 785 nm pour des polymères à base de GLYFOMA : (0) sans colorant proche-infrarouge ; en présence de 0.1%_{wt} de (1) IR-785, (2) IR-813, (3) IR-850, (4) SQ, (5) IR-940 et (6) IR-1064.

Le Tableau 7 regroupe l'ensemble des pentes des droites de régression linéaire entre la température atteinte par le polyGLYFOMA et l'irradiance de la source lumineuse avec en rouge les pentes les plus élevées obtenues à chaque longueur d'onde. Ces valeurs permettent de connaître l'augmentation de température que subira le polymère sous irradiation en fonction de l'irradiance de la source lumineuse. Ainsi, la température de l'échantillon de référence sans colorant proche-infrarouge montera de $6.7 \pm 0.3^\circ\text{C}$ lorsque ce dernier sera irradié à 785 nm sous une irradiance de 1 W.cm^{-2} . Pour un échantillon contenant 1%_{wt} de IR-813, celle-ci serait de $76.3 \pm 2.7^\circ\text{C}$.

Les valeurs permettent également de confirmer l'impression visuelle laissée par les Figures 15 et 16 ainsi que les Annexes 5A-F et 6A-C. Notamment, le tableau montre que le meilleur de tous les effets photothermiques étudiés est obtenu lors d'une irradiation à 1064 nm en présence de IR-940. Les différentes pentes sont également très intéressantes pour connaître les combinaisons de colorant, longueur d'onde et irradiance à effectuer pour obtenir les températures souhaitées lors de la modification du polymère sous stimulus proche-infrarouge en impression 4D.

Tableau 7. Pentes des droites de régression linéaire des polymères à base de GLYFOMA en fonction des colorants et de la longueur d'onde d'irradiation.

Colorant	785 nm	940 nm	980 nm	1064 nm
/	6.7 ± 0.3	7.6 ± 0.9	3.0 ± 0.3	6.9 ± 0.5
IR-785	58.1 ± 1.4	24.9 ± 1.1	20.1 ± 1.0	24.6 ± 1.1
IR-813	76.3 ± 2.7	26.6 ± 1.8	11.0 ± 0.7	11.8 ± 0.3
IR-850	53.4 ± 1.7	64.6 ± 3.0	69.2 ± 3.7	70.7 ± 3.3
SQ	39.2 ± 3.0	42.2 ± 2.3	42.7 ± 1.3	41.4 ± 2.6
IR-940	48.9 ± 0.7	72.2 ± 3.0	88.9 ± 6.4	100.2 ± 1.7
IR-1064	48.1 ± 2.6	56.4 ± 2.7	61.1 ± 4.0	69.3 ± 1.8

V. Influence du monomère

Cette dernière sous-partie porte sur l'influence du monomère sur l'effet photothermique généré dans le polymère associé. Pour ce faire, six différents monomères ont été utilisés dans le cadre de cette thèse à savoir le glycerol formal méthacrylate (GLYFOMA), l'isobornyl acrylate (IBOA), le 3,3,5-triméthylcyclohexyl méthacrylate (TMCHMA), l'isobornyl méthacrylate (IBOMA), le méthacrylate de méthyle (MMA) et le triméthylolpropane (TMPTA). Leurs structures sont présentées sur la Figure 17.

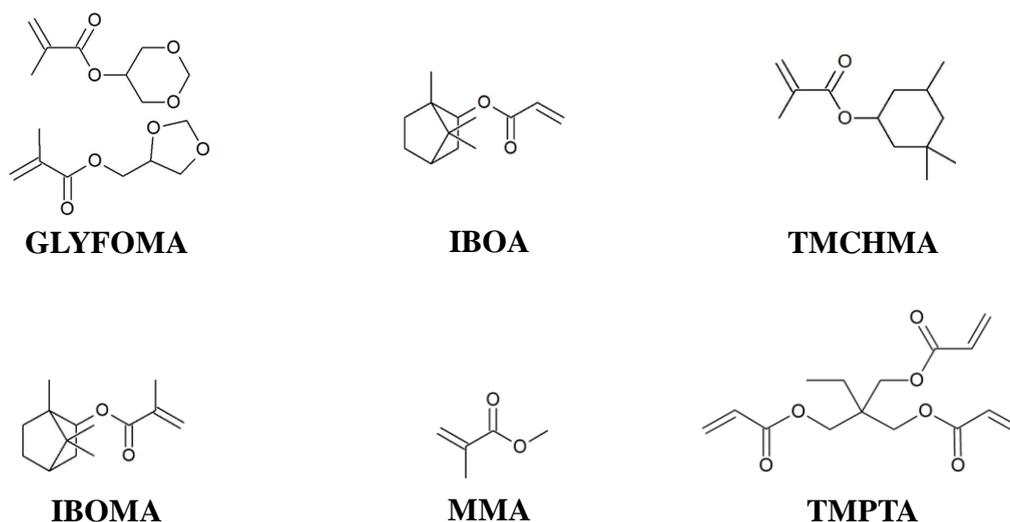


Figure 9 Structures des six monomères utilisés.

Pour mesurer l'influence du monomère sur l'effet photothermique généré dans le polymère associé, les polymères à base des différents monomères ont été irradiés sous une irradiance de 1 W.cm^{-2} à cinq longueurs d'onde différentes (785 nm, 850nm, 940 nm, 980 nm et 1064 nm). Comme le montre l'Annexe 7, le polymère n'a pas une influence significative sur l'effet photothermique généré. Toutefois, cet effet photothermique est fortement influencé par le monomère dans lequel le colorant proche-infrarouge est introduit. En effet, nous avons

démonstré au début de cette partie que le solvant dans lequel est incorporé le colorant proche-infrarouge a une influence sur sa gamme d'absorption ainsi que ses coefficients d'extinction molaire.

Ainsi, les polymères en présence de IR-813 (0.1%_{wt}) ont été irradiés dans les mêmes conditions que les polymères de référence sans colorant proche-infrarouge. Les effets photothermiques générés disponible sur la Figure 18 montrent que le polyTMPTA, le polyGLYFOMA et le polyIBOA sont les plus efficaces en présence de ce colorant à 785 nm. À 850 nm, ces mêmes polymères ainsi que le PMMA sont les plus efficaces. En outre, le polyIBOA est le plus efficace à 940 nm et 980 nm. Enfin, il n'y a pas de différence significative à 1064 nm, IR-813 ayant une absorption très faible voire nulle à cette longueur d'onde. Dans une application pratique, il sera donc important d'analyser l'effet photothermique exact dans le polymère utilisé.

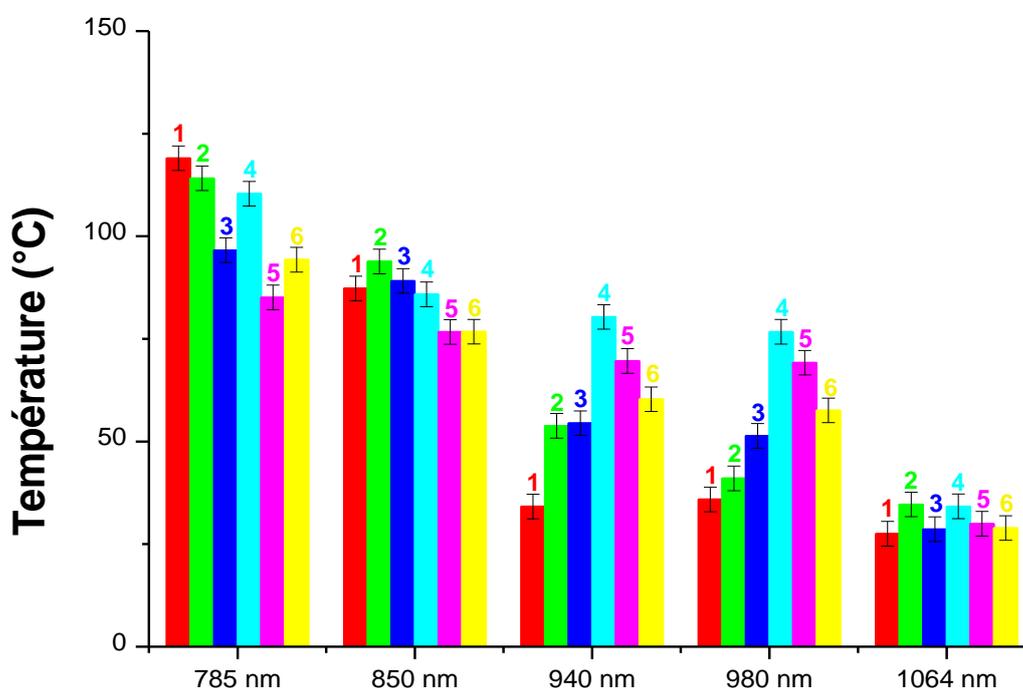


Figure 18. Température en fonction de la longueur d'onde de la source lumineuse ($I = 1 \text{ W.cm}^{-2}$) en présence de 0.1%_{wt} de IR-813 pour des polymères à base de (1) TMPTA, (2) GLYFOMA, (3) MMA, (4) IBOA, (5) IBOMA et (6) TMCHMA.

VI. Conclusion

Lors de cette partie, la génération de l'effet photothermique a pu être analysée au travers de différents facteurs tels que le choix du colorant proche-infrarouge utilisé, la concentration de ces derniers, la longueur d'onde de la source d'irradiation, l'irradiance fournie par la source lumineuse ainsi que le monomère utilisé.

Dans un premier temps, les propriétés optiques des six colorants proche-infrarouges ont été analysées dans plusieurs solvants. Ces derniers peuvent avoir une influence non négligeable sur les coefficients d'extinction molaire des colorants et provoquer des déplacements bathochromes ou hypsochromes. Les propriétés optiques des colorants ont également été comparées dans le GLYFOMA et le polyGLYFOMA, ce qui a mis en évidence l'élargissement de la gamme d'absorption des colorants une fois la polymérisation effectuée. Cet élargissement de la gamme d'absorption est intéressant car il permet de meilleures propriétés d'absorption dans le polyGLYFOMA aux longueurs d'onde éloignées du pic d'absorption principal. Enfin, la dégradation thermique de l'ensemble des colorants a été évaluée par ATG, montrant la bonne stabilité thermique des colorants sélectionnés. En effet, l'intégralité des colorants sont stables jusqu'à des températures supérieures à 200°C.

Dans un second temps, l'influence de la concentration en colorant proche-infrarouge sur le taux de conversion en photopolymérisation à 405 nm ainsi que l'effet photothermique généré ont été étudiés. Il en résulte que les polymérisations ne sont pas affectées par les colorants jusqu'à des concentrations variant entre 0.05%_{wt} et 0.2%_{wt}. L'effet photothermique généré à plusieurs concentrations a également permis de montrer que la concentration avait une très grande importance jusqu'à environ 0.1%_{wt} avant d'avoir par la suite une importance réduite. Une corrélation a pu être établie entre l'effet photothermique engendré et le logarithme de la concentration en colorant proche-infrarouge.

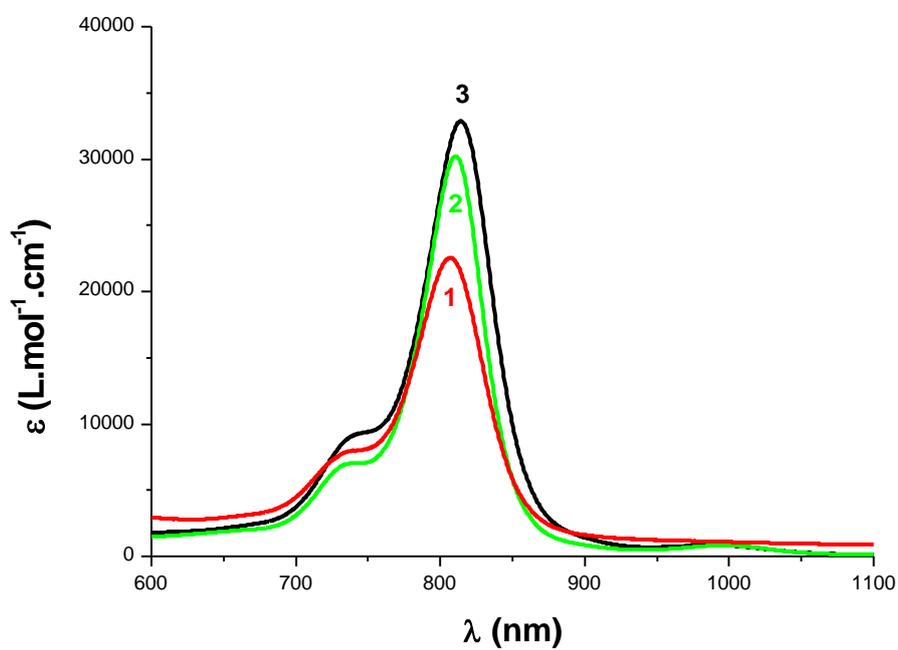
Ensuite, l'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur l'effet photothermique généré a été étudiée. Ainsi, il a été démontré que IR-813 était le colorant le plus efficace entre 785 nm et 850 nm, puis que IR-850 était à son tour le colorant le plus efficace entre 850 nm et 940 nm avant que IR-940 ne soit le plus efficace entre 940 nm et 1064 nm. Les trois autres colorants avaient systématiquement une efficacité inférieure aux trois précédemment cités. Enfin, il a été établi que les effets photothermiques minima générés augmentent au fur et à mesure que les coefficients d'extinction molaire sont importants.

Le quatrième facteur à avoir été étudié est l'irradiance de la source lumineuse. Tout d'abord, une corrélation linéaire a pu être établie entre l'effet photothermique généré et l'irradiance. De plus, les pentes obtenues grâce aux droites de régression linéaire permettent de connaître les combinaisons entre le colorant, la longueur d'onde d'irradiation et l'irradiance de la source lumineuse pour générer les effets photothermiques les plus élevés avec un bon caractère prédictif qui sera important lors de la mise en œuvre en impression 4D.

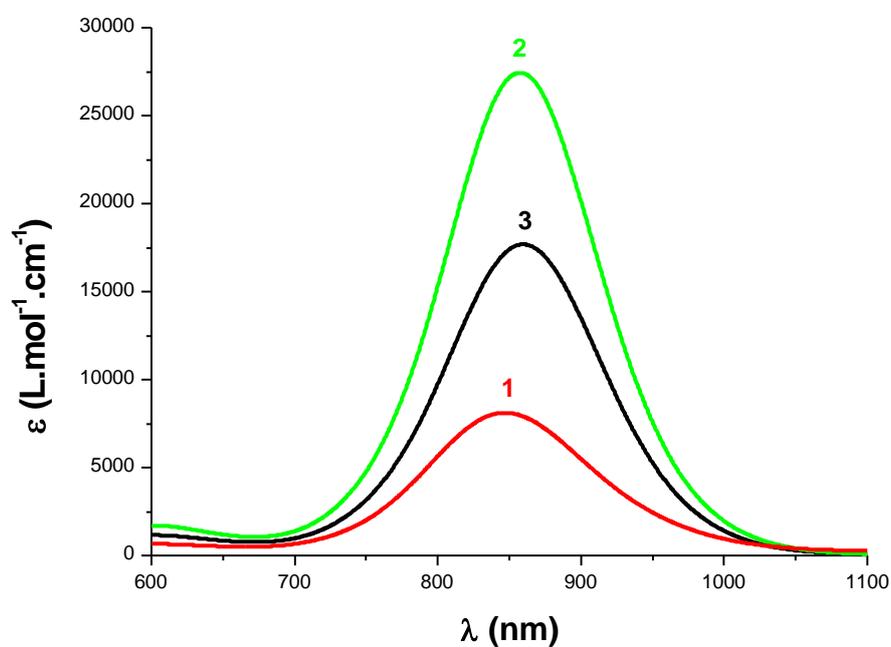
Le dernier facteur à avoir été étudié est l'influence du monomère sur l'effet photothermique généré dans le polymère associé. Il a pu être établi que le polymère en lui-même n'a pas d'influence significative sur l'effet photothermique généré. Néanmoins, il joue un rôle indirect en présence de colorant proche-infrarouge car ces derniers sont fortement influencés par l'environnement dans lequel ils sont incorporés.

L'ensemble de ces informations seront exploitées pour les prochaines parties de ce projet de thèse qui consisteront à modifier les propriétés d'un polymère. En effet, l'effet photothermique est très intéressant pour dépasser la T_g des thermoplastiques et ainsi accéder à leur état caoutchoutique pour les remodeler, cicatriser, coller/décoller, stériliser, *etc...*

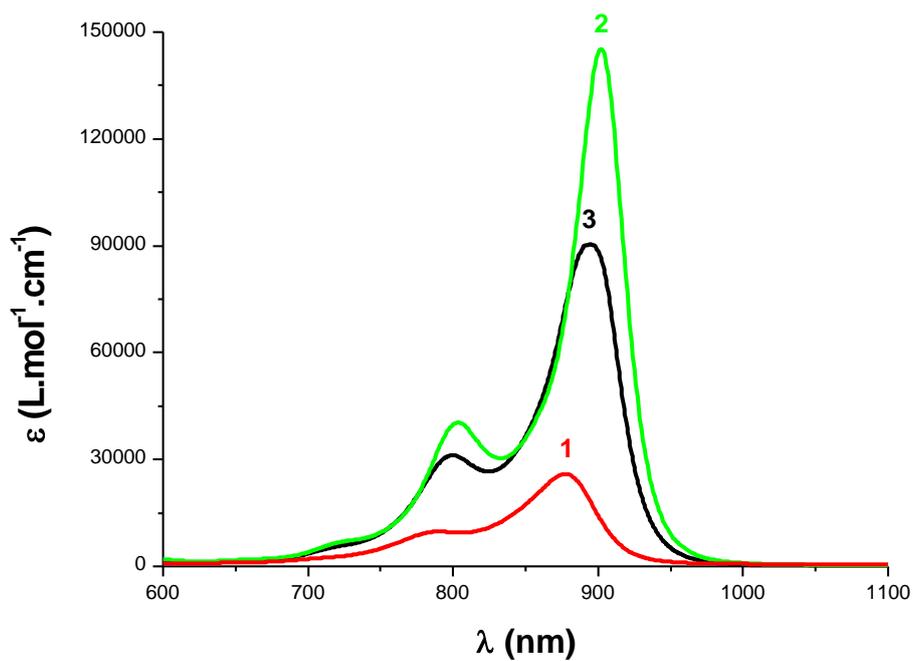
VII. Annexe



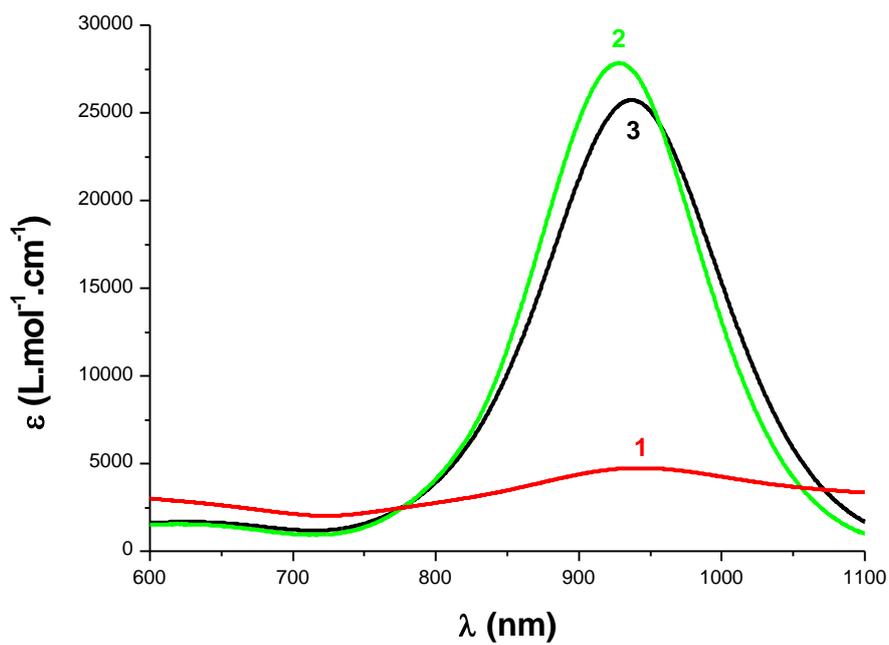
Annexe 1A. Spectres Visible-NIR de IR-785 dans (1) l'acétonitrile, (2) l'acétone et (3) le GLYFOMA.



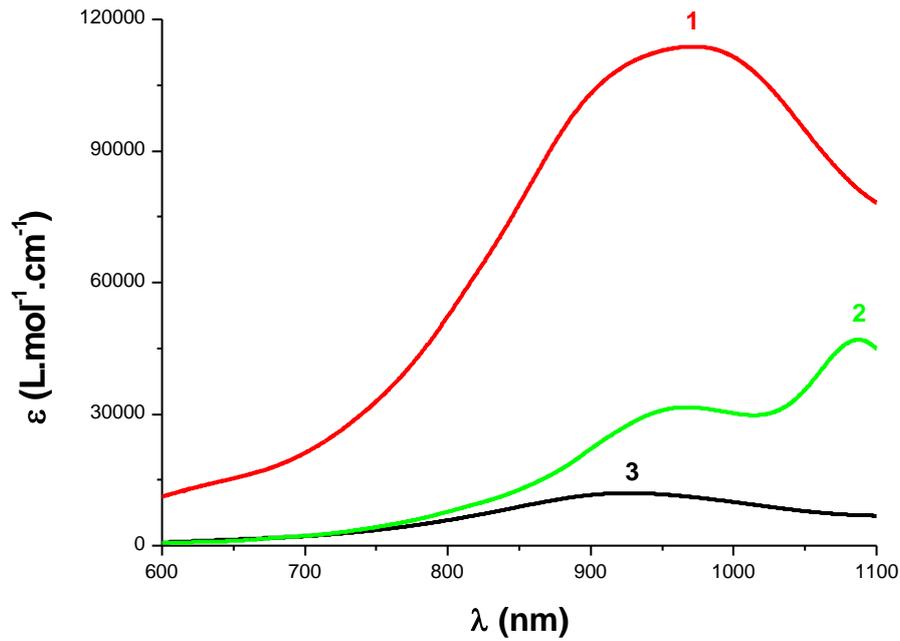
Annexe 1B. Spectres Visible-NIR de IR-850 dans (1) l'acétonitrile, (2) l'acétone et (3) le GLYFOMA.



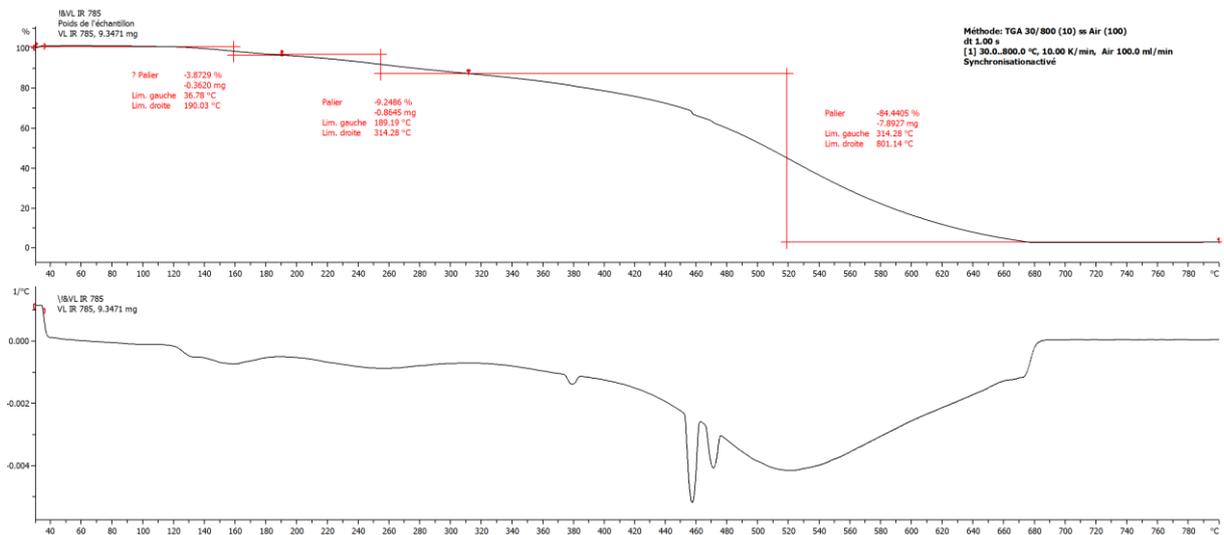
Annexe 1C. Spectres Visible-NIR de IR-850 dans (1) l'acétonitrile, (2) l'acétone et (3) le GLYFOMA.



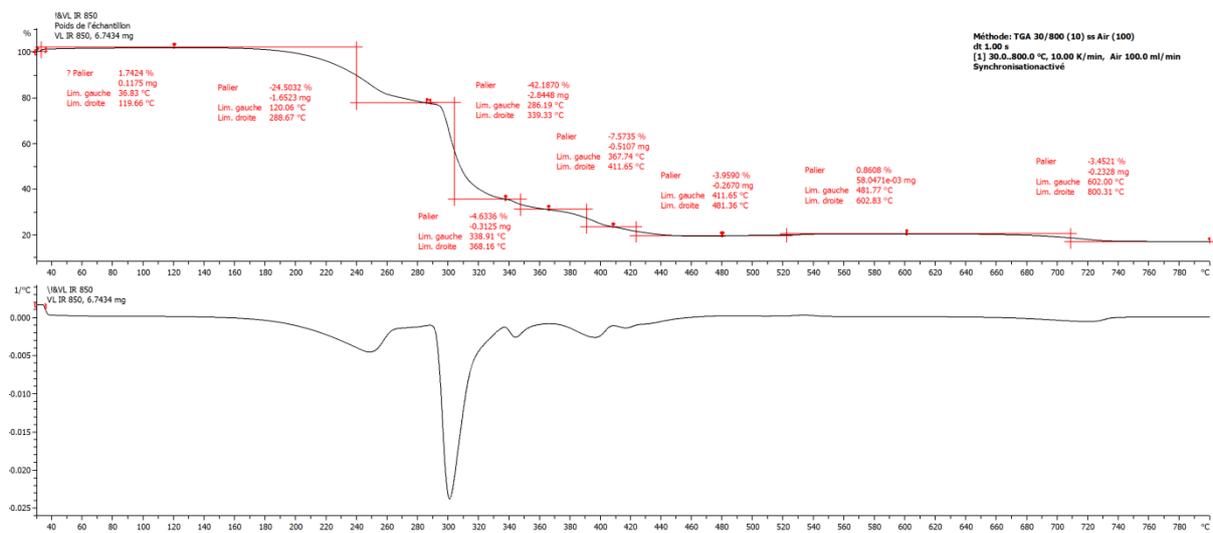
Annexe 1D. Spectres Visible-NIR de IR-940 dans (1) l'acétonitrile, (2) l'acétone et (3) le GLYFOMA.



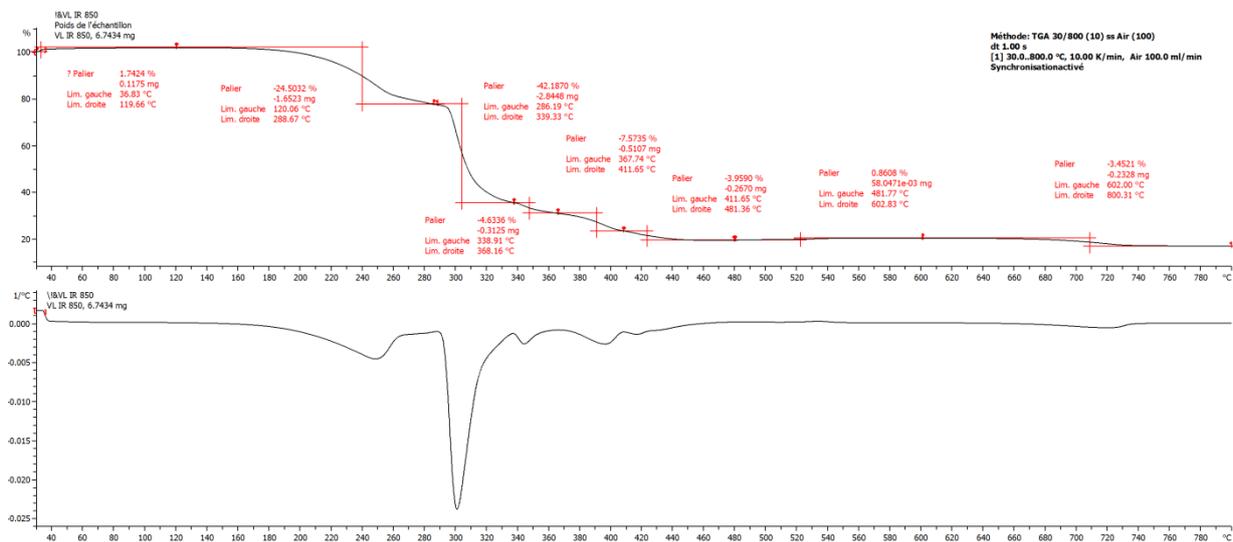
Annexe 1E. Spectres Visible-NIR de IR-1064 dans (1) l'acétonitrile, (2) l'acétone et (3) le GLYFOMA.



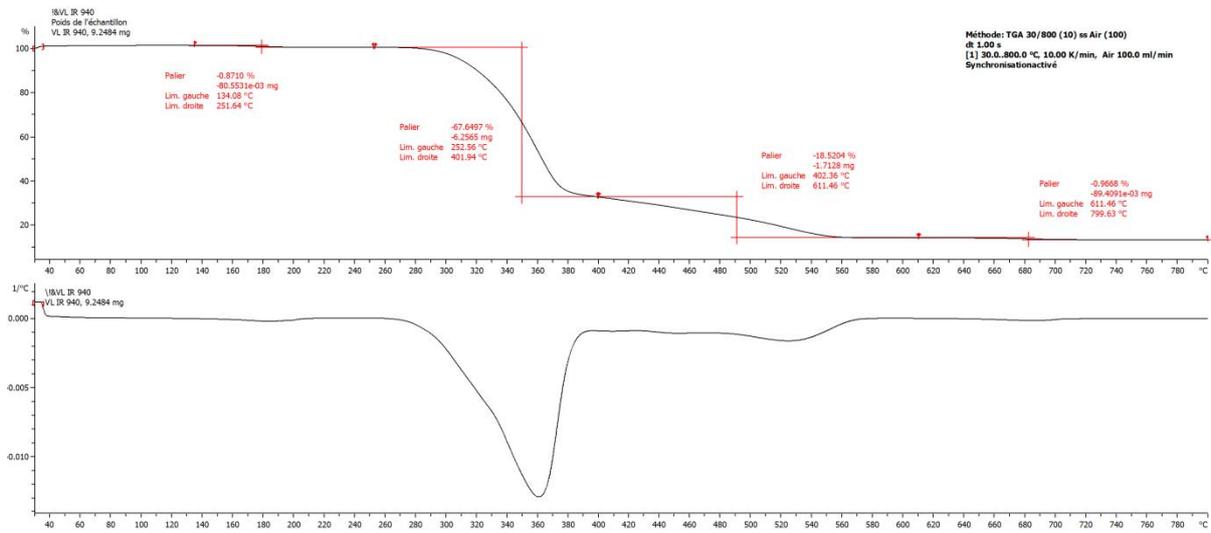
Annexe 2A. Mesure d'ATG sous air de IR-785 entre 30°C et 900°C avec une montée en température de 10 K.min⁻¹.



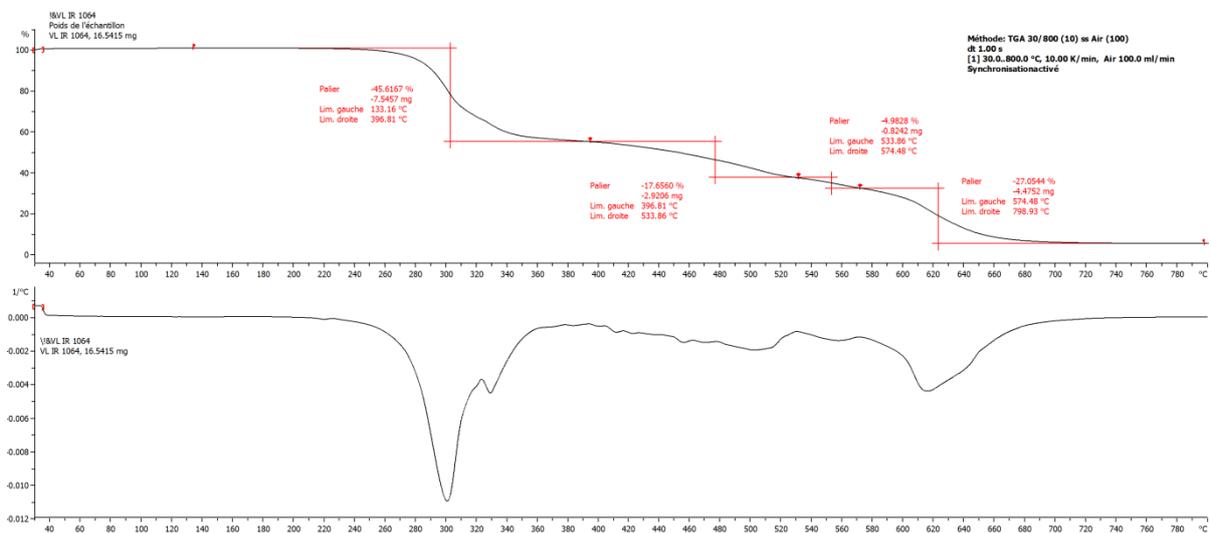
Annexe 2B. Mesure d'ATG sous air de IR-850 entre 30°C et 800°C avec une montée en température de 10 K.min⁻¹.



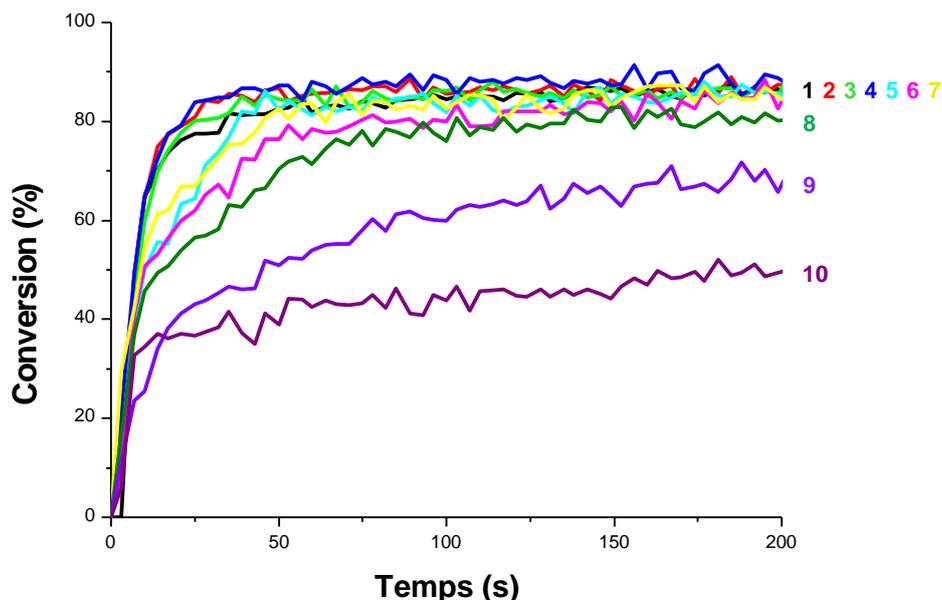
Annexe 2C. Mesure d'ATG sous air de SQ entre 30°C et 900°C avec une montée en température de 10 K.min⁻¹.



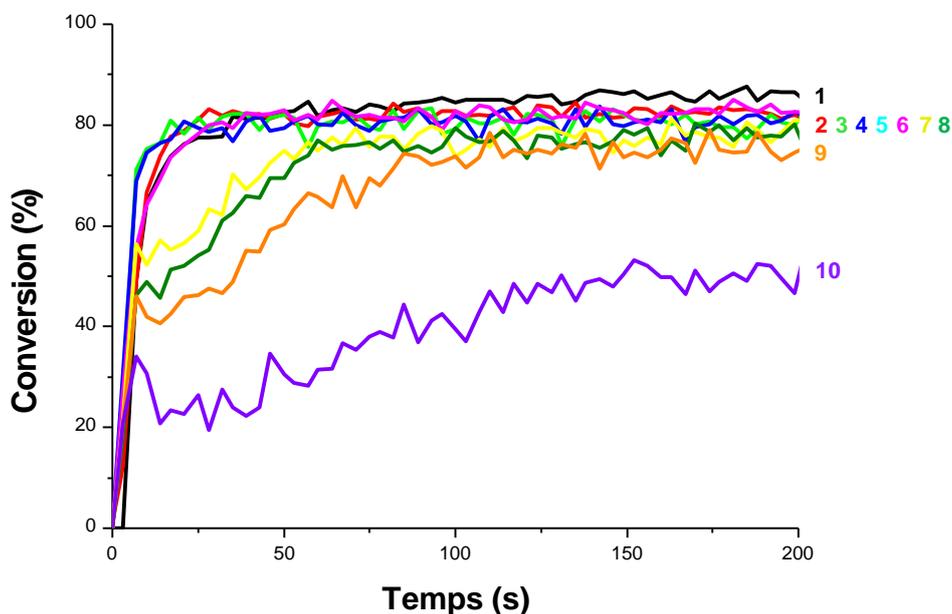
Annexe 2D. Mesure d'ATG sous air de IR-940 entre 30°C et 800°C avec une montée en température de 10 K.min⁻¹.



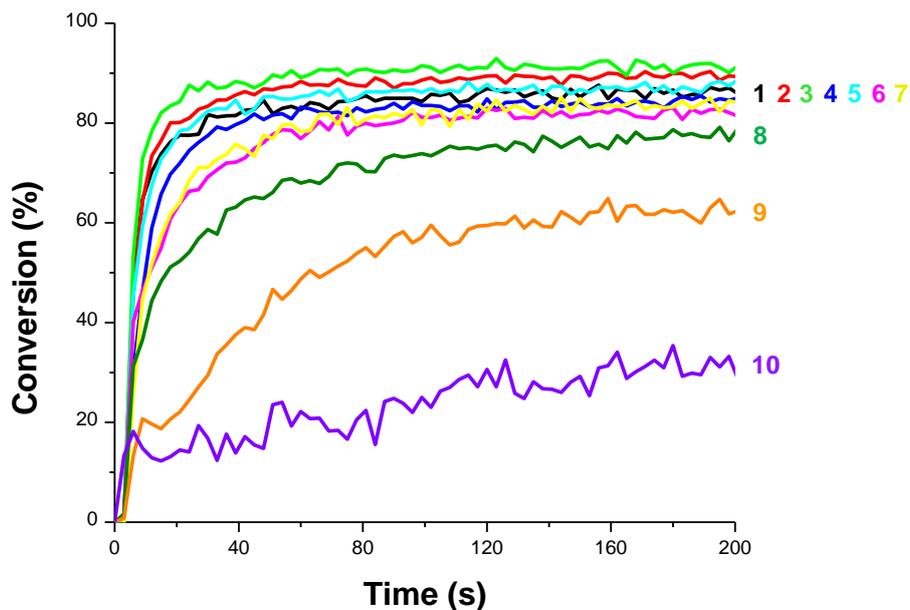
Annexe 2E. Mesure d'ATG sous air de IR-1064 entre 30°C et 800°C avec une montée en température de 10 K.min⁻¹.



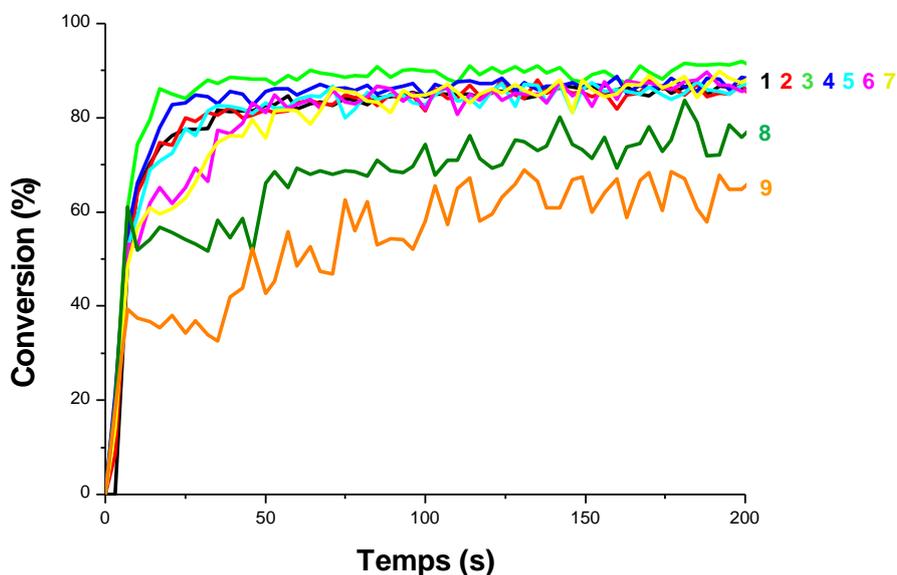
Annexe 3A. Profils de polymérisation (conversion de la fonction acrylate C=C en fonction du temps d'irradiation) pour des échantillons de TMPTA en présence de BAPO (1%_{wt}) et IR-785 à (1) 0%_{wt}, (2) 0.001%_{wt}, (3) 0.005%_{wt}, (4) 0.01%_{wt}, (5) 0.02%_{wt}, (6) 0.04%_{wt}, (7) 0.05%_{wt}, (8) 0.08%_{wt}, (9) 0.02%_{wt}, (10) 0.05%_{wt} ; 2 mm d'épaisseur ; laminé ; irradiation opérée à l'aide d'une diode laser à 405 nm (450 mW.cm⁻²) ; début de l'irradiation à t = 2 s.



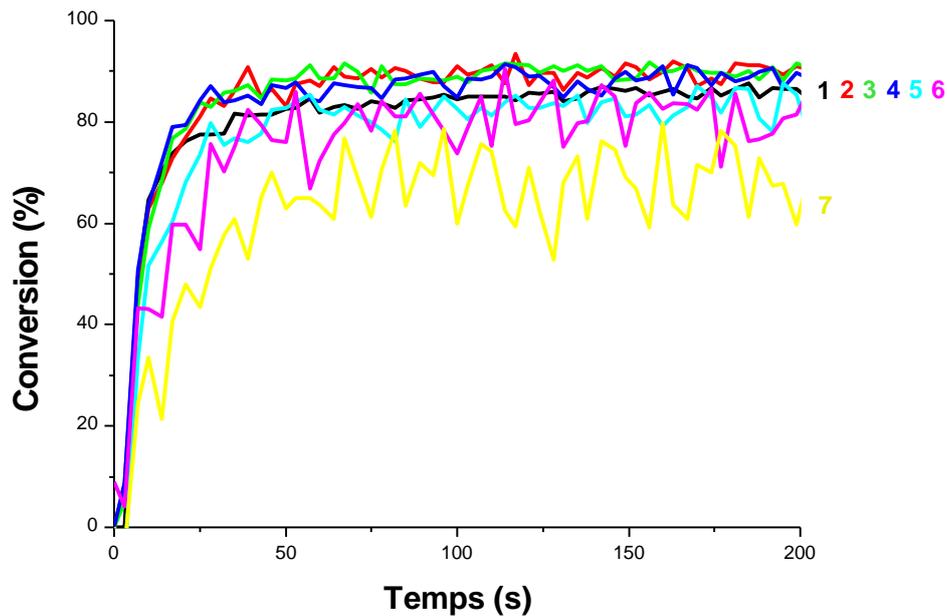
Annexe 3B. Profils de polymérisation (conversion de la fonction acrylate C=C en fonction du temps d'irradiation) pour des échantillons de TMPTA en présence de BAPO (1%_{wt}) et IR-850 à (1) 0%_{wt}, (2) 0.001%_{wt}, (3) 0.005%_{wt}, (4) 0.01%_{wt}, (5) 0.02%_{wt}, (6) 0.04%_{wt}, (7) 0.05%_{wt}, (8) 0.08%_{wt}, (9) 0.01%_{wt}, (10) 0.02%_{wt} ; 2 mm d'épaisseur ; laminé ; irradiation opérée à l'aide d'une diode laser à 405 nm (450 mW.cm⁻²) ; début de l'irradiation à t = 2 s.



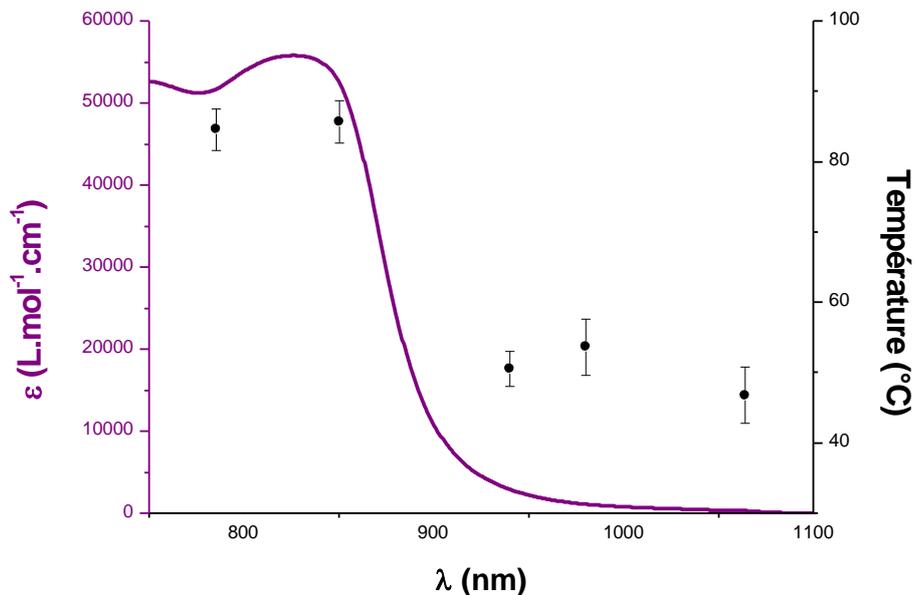
Annexe 3C. Profils de polymérisation (conversion de la fonction acrylate C=C en fonction du temps d'irradiation) pour des échantillons de TMPTA en présence de BAPO (1%_{wt}) et SQ à (1) 0%_{wt}, (2) 0.001%_{wt}, (3) 0.005%_{wt}, (4) 0.01%_{wt}, (5) 0.02%_{wt}, (6) 0.04%_{wt}, (7) 0.05%_{wt}, (8) 0.08%_{wt}, (9) 0.01%_{wt}, (10) 0.02%_{wt} ; 2 mm d'épaisseur ; laminé ; irradiation opérée à l'aide d'une diode laser à 405 nm (450 mW.cm⁻²) ; début de l'irradiation à t = 4 s.



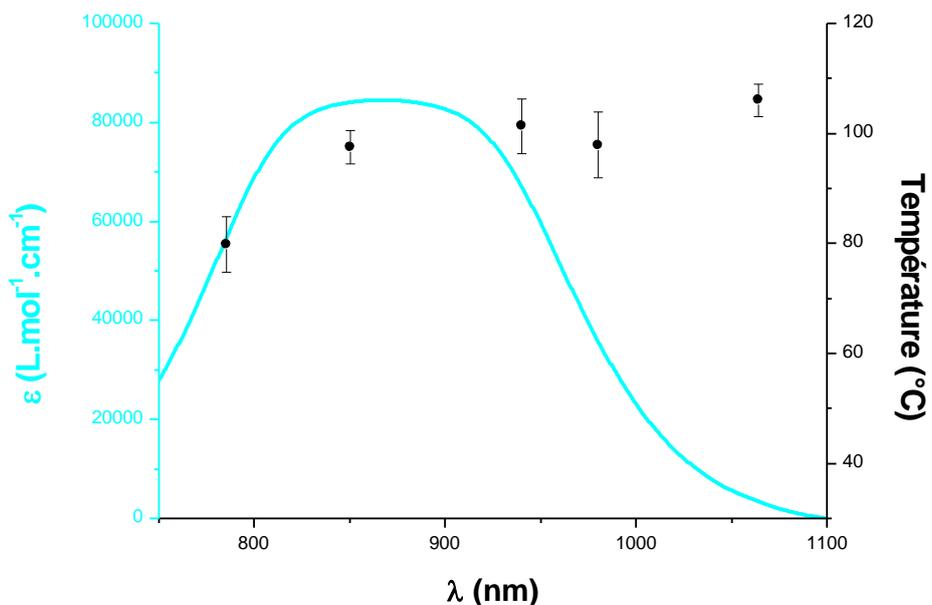
Annexe 3D. Profils de polymérisation (conversion de la fonction acrylate C=C en fonction du temps d'irradiation) pour des échantillons de TMPTA en présence de BAPO (1%_{wt}) et IR-940 à (1) 0%_{wt}, (2) 0.001%_{wt}, (3) 0.005%_{wt}, (4) 0.01%_{wt}, (5) 0.02%_{wt}, (6) 0.04%_{wt}, (7) 0.05%_{wt}, (8) 0.08%_{wt}, (9) 0.01%_{wt} ; 2 mm d'épaisseur ; laminé ; irradiation opérée à l'aide d'une diode laser à 405 nm (450 mW.cm⁻²) ; début de l'irradiation à t = 2 s.



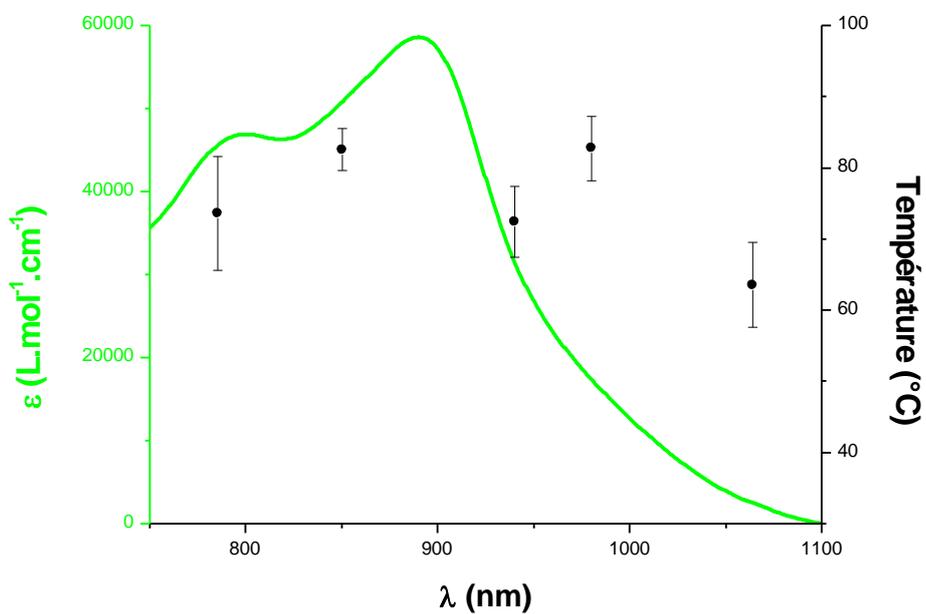
Annexe 3E. Profils de polymérisation (conversion de la fonction acrylate C=C en fonction du temps d'irradiation) pour des échantillons de TMPTA en présence de BA PO (1%_{wt}) et IR-1064 à (1) 0%_{wt}, (2) 0.001%_{wt}, (3) 0.005%_{wt}, (4) 0.01%_{wt}, (5) 0.02%_{wt}, (6) 0.04%_{wt}, (7) 0.05%_{wt} ; 2 mm d'épaisseur ; laminé ; irradiation opérée à l'aide d'une diode laser à 405 nm (450 mW.cm⁻²) ; début de l'irradiation à t = 4 s.



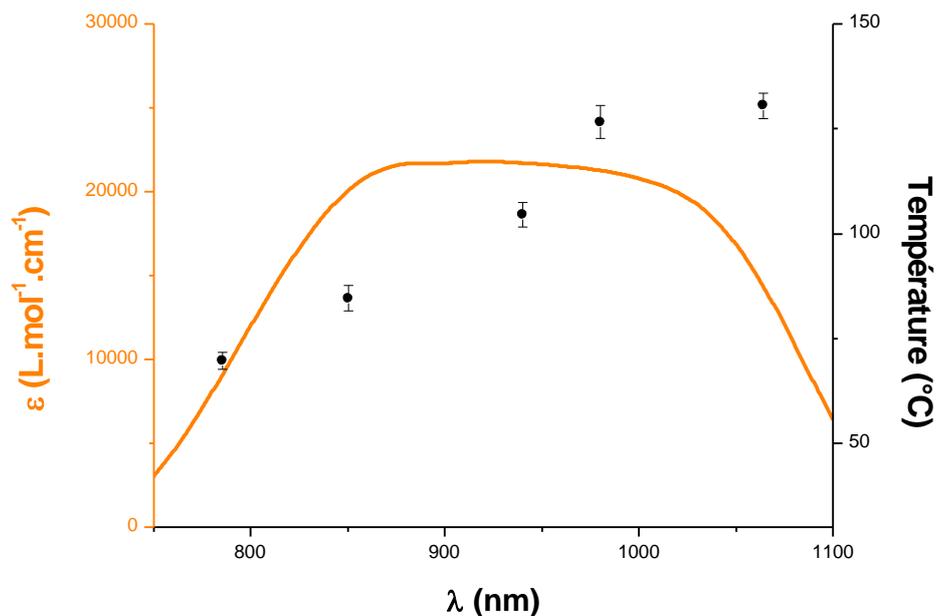
Annexe 4A. Coefficients d'extinction molaire de IR-785 dans le polyGLYFOMA entre 750 nm et 1100 nm ainsi que les températures obtenues après trois minutes d'irradiation à plusieurs longueurs d'onde (1 W.cm⁻²).



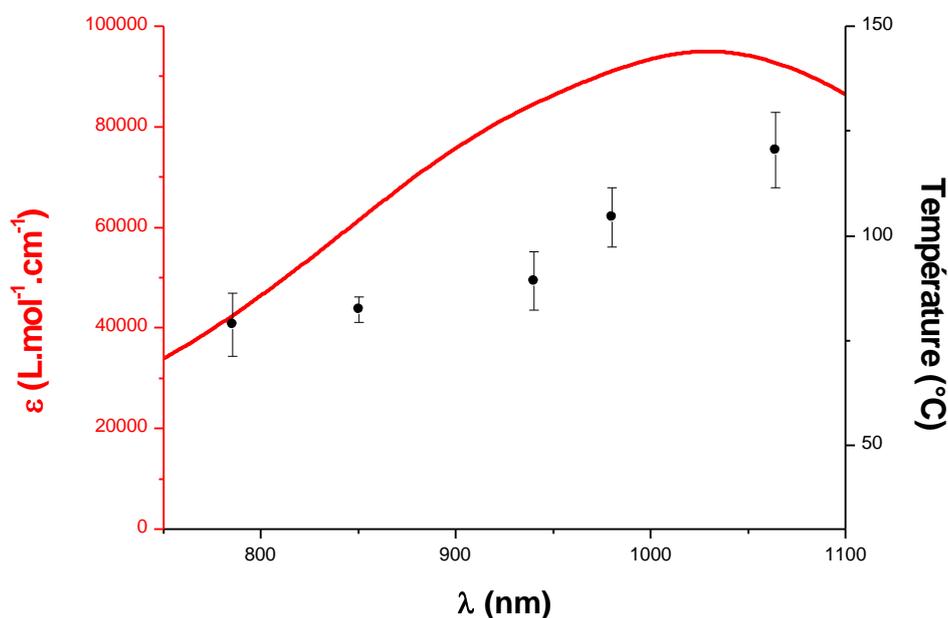
Annexe 4B. Coefficients d'extinction molaire de IR-850 dans le polyGLYFOMA entre 750 nm et 1100 nm ainsi que les températures obtenues après trois minutes d'irradiation à plusieurs longueurs d'onde (1 W.cm^{-2}).



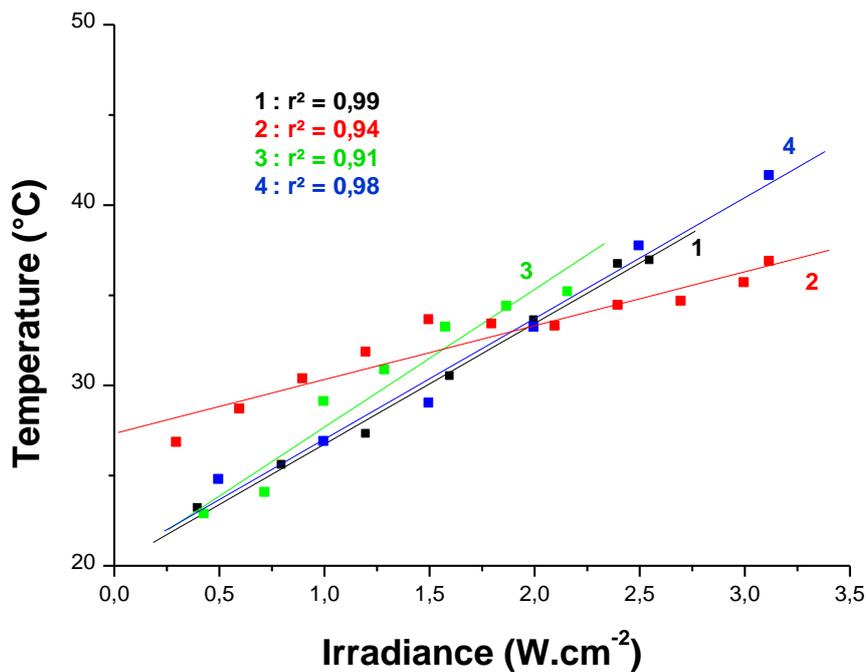
Annexe 4C. Coefficients d'extinction molaire de SQ dans le polyGLYFOMA entre 750 nm et 1100 nm ainsi que les températures obtenues après trois minutes d'irradiation à plusieurs longueurs d'onde (1 W.cm^{-2}).



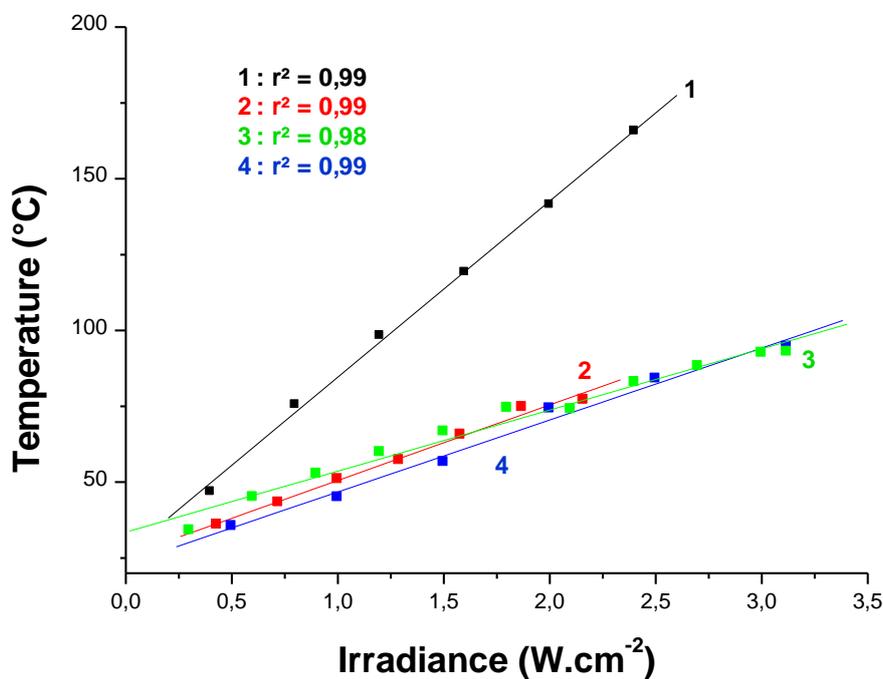
Annexe 4D. Coefficients d'extinction molaire de IR-940 dans le polyGLYFOMA entre 750 nm et 1100 nm ainsi que les températures obtenues après trois minutes d'irradiation à plusieurs longueurs d'onde (1 W.cm^{-2}).



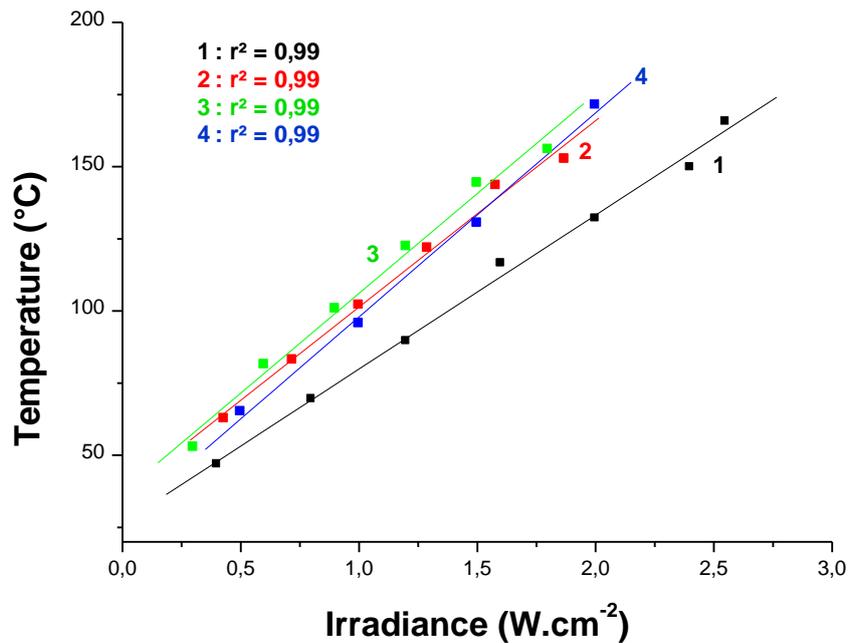
Annexe 4E. Coefficients d'extinction molaire de IR-1064 dans le polyGLYFOMA entre 750 nm et 1100 nm ainsi que les températures obtenues après trois minutes d'irradiation à plusieurs longueurs d'onde (1 W.cm^{-2}).



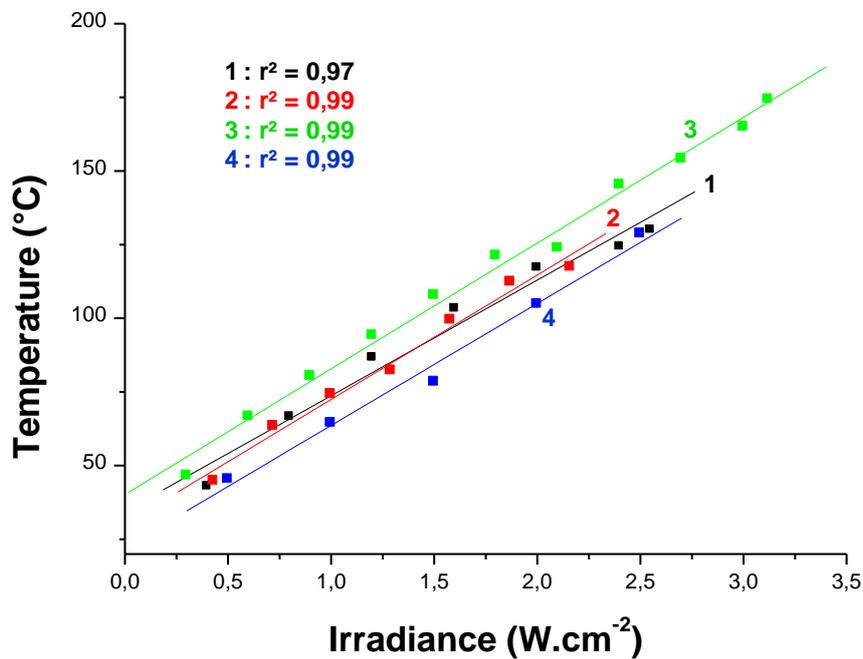
Annexe 5A. Température maximale en fonction de l'irradiance de la source lumineuse à (1) 785 nm, (2) 940 nm, (3) 980 nm, (4) 1064 nm pour des polymères à base de GLYFOMA sans colorant proche-infrarouge.



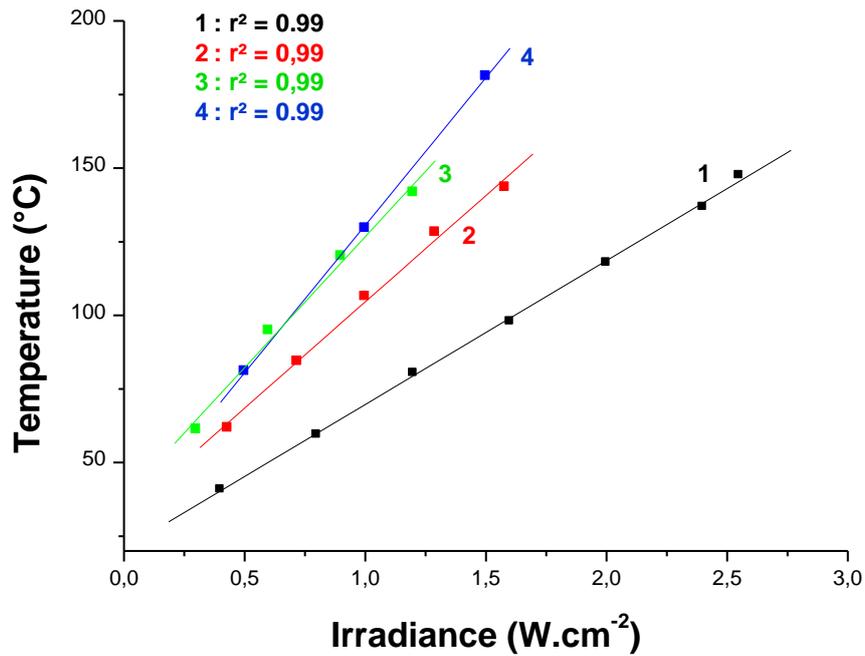
Annexe 5B. Température maximale en fonction de l'irradiance de la source lumineuse à (1) 785 nm, (2) 940 nm, (3) 980 nm, (4) 1064 nm pour des polymères à base de GLYFOMA contenant 0.1%_{wt} de IR-785.



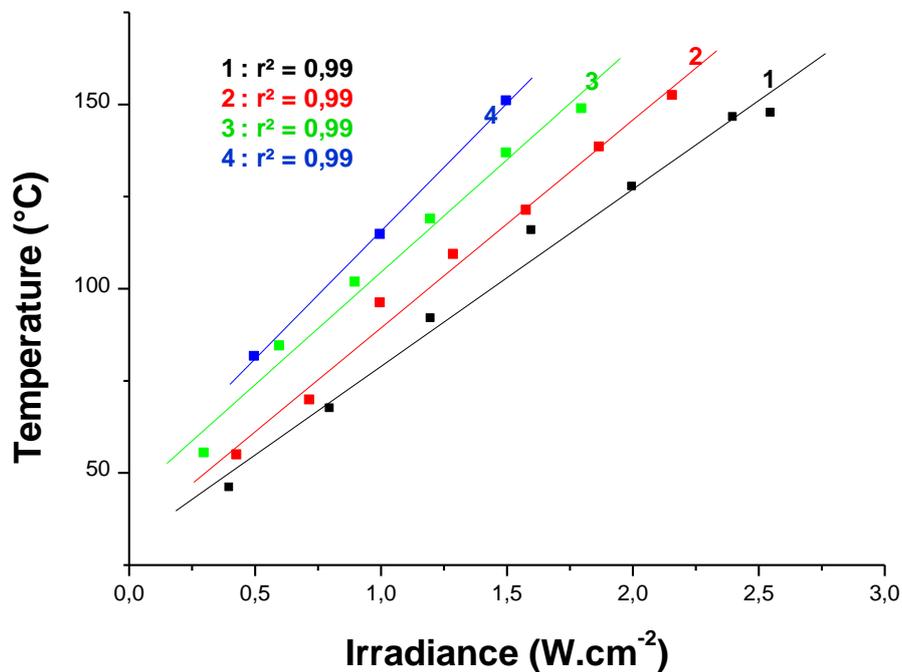
Annexe 5C. Température maximale en fonction de l'irradiance de la source lumineuse à (1) 785 nm, (2) 940 nm, (3) 980 nm, (4) 1064 nm pour des polymères à base de GLYFOMA contenant 0.1%_{wt} de IR-850.



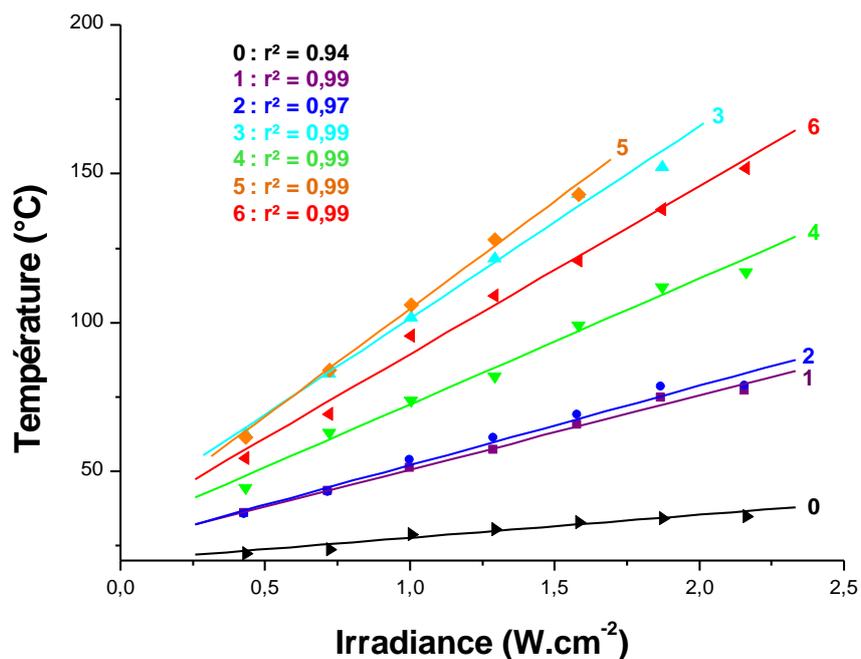
Annexe 5D. Température maximale en fonction de l'irradiance de la source lumineuse à (1) 785 nm, (2) 940 nm, (3) 980 nm, (4) 1064 nm pour des polymères à base de GLYFOMA contenant 0.1%_{wt} de SQ.



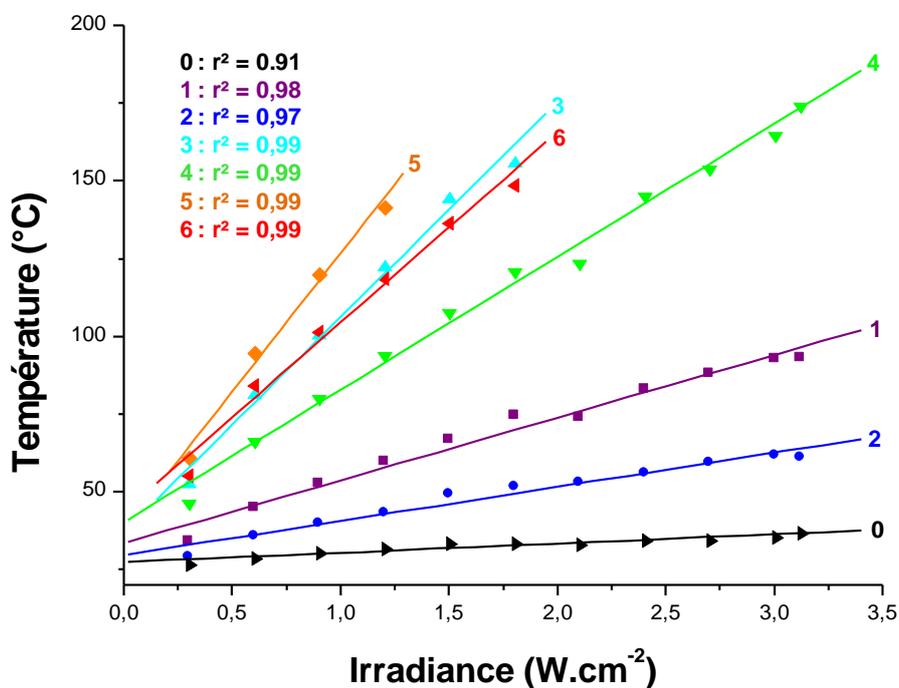
Annexe 5E. Température maximale en fonction de l'irradiance de la source lumineuse à (1) 785 nm, (2) 940 nm, (3) 980 nm, (4) 1064 nm pour des polymères à base de GLYFOMA contenant 0.1%_{wt} de IR-940.



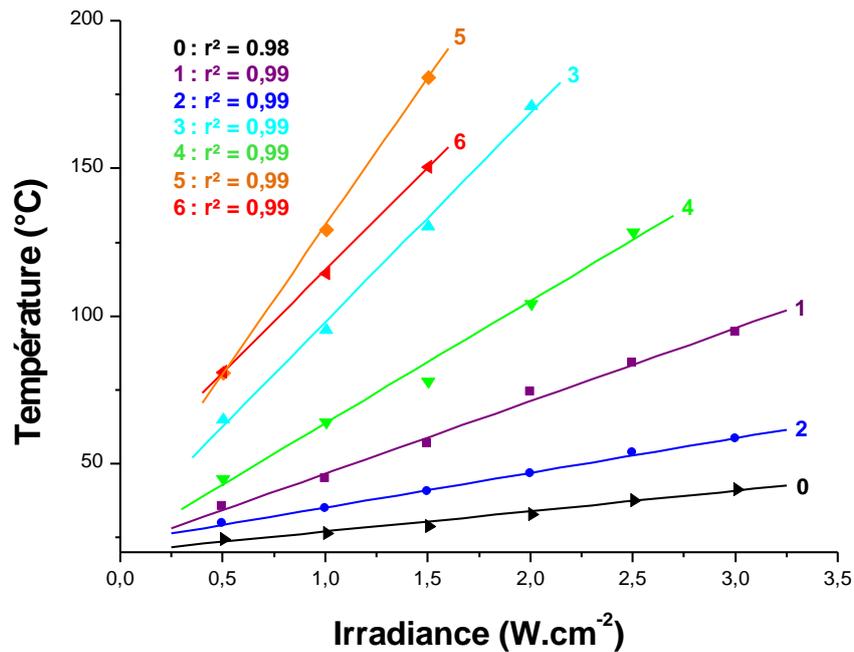
Annexe 5F. Température maximale en fonction de l'irradiance de la source lumineuse à (1) 785 nm, (2) 940 nm, (3) 980 nm, (4) 1064 nm pour des polymères à base de GLYFOMA contenant 0.1%_{wt} de IR-1064.



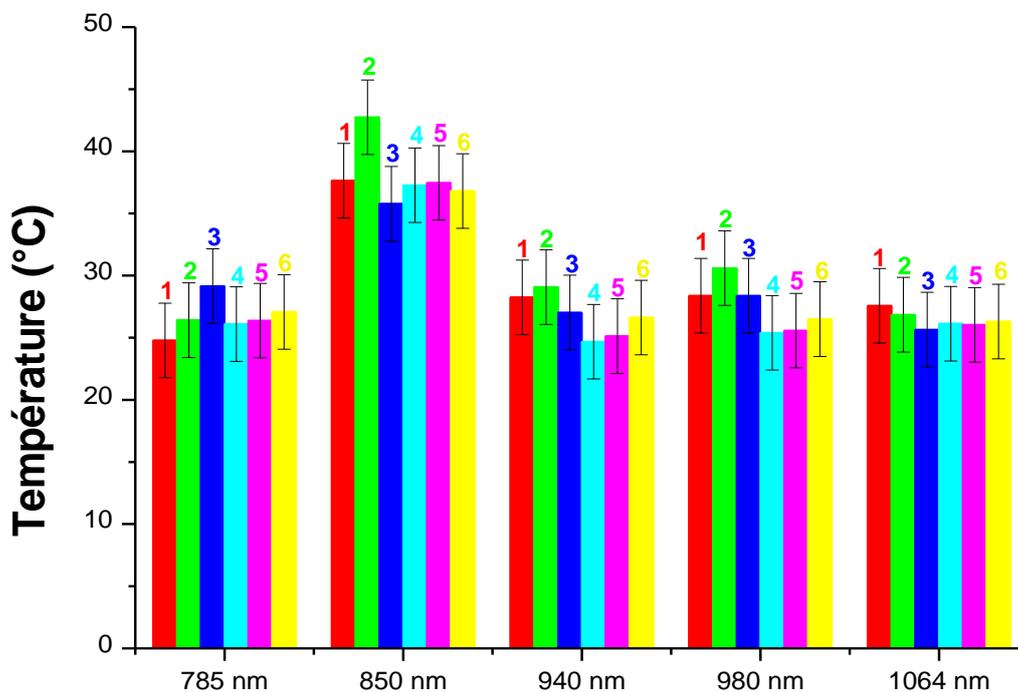
Annexe 6A. Température maximale en fonction de l'irradiance de la source lumineuse à 940 nm pour des polymères à base de GLYFOMA : (0) sans colorant proche infrarouge ; contenant 0.1%_{wt} de (1) IR-785, (2) IR-813, (3) IR-850, (4) SQ, (5) IR-940 et (6) IR-1064.



Annexe 6B. Température maximale en fonction de l'irradiance de la source lumineuse à 980 nm pour des polymères à base de GLYFOMA : (0) sans colorant proche infrarouge ; contenant 0.1%_{wt} de (1) IR-785, (2) IR-813, (3) IR-850, (4) SQ, (5) IR-940 et (6) IR-1064.



Annexe 6C. Température maximale en fonction de l'irradiance de la source lumineuse à 1064 nm pour des polymères à base de GLYFOMA : (0) sans colorant proche infrarouge ; contenant 0.1%_{wt} de (1) IR-785, (2) IR-813, (3) IR-850, (4) SQ, (5) IR-940 et (6) IR-1064.



Annexe 7. Température en fonction de la longueur d'onde de la source lumineuse ($I = 1 W.cm^{-2}$) pour des polymères à base de (1) TMPTA, (2) GLYFOMA, (3) MMA, (4) IBOA, (5) IBOMA et (6) TMCHMA.

VIII. Références

- [1] Kim, J.U., Lee, S., Kang, S.J., Kim, T. *Materials and Design of Nanostructured Broadband Light Absorber toward Advanced Light-to-Heat Conversion*. *Nanoscale* 2018, 10(46), 21555-21574.
- [2] Jung, H.S., Verwilt, P., Sharma, A., Shin, J., Sessler, J.L., Kim, J.S. *Organic molecule-based photothermal agents: an expanding photothermal therapy universe*. *Chemical Society Reviews* 2018, 47(7), 2280–2297.
- [3] Yan, X., Zhao, L., Liu, Y., Xing, R. *Supramolecular photothermal effects: A promising mechanism for efficient thermal conversion*. *Angewandte Chemie International Edition* 2020, 59(10), 3793-3801.
- [4] Roper, D. K., Ahn, W., Hoepfner, M. *Microscale Heat Transfer Transduced by Surface Plasmon Resonant Gold Nanoparticles*. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111(9), 3636–3641.
- [5] Song, X., Chen, Q., Liu, Z. *Recent advances in the development of organic photothermal nano-agents*. *Nano Research* 2014, 8(2), 340–354.
- [6] Yang, K., Xu, H., Cheng, L., Sun, C., Wang, J., Liu, Z. *In Vitro and In Vivo Near-Infrared Photothermal Therapy of Cancer Using Polypyrrole Organic Nanoparticles*. *Advanced Materials* 2012, 24(41), 5586–5592.
- [7] Zhou, Y., Liang, X., Dai, Z. *Porphyrin-loaded nanoparticles for cancer theranostics*. *Nanoscale* 2016, 8(25), 12394–12405.
- [8] Chen, C.H., Wu, Y.-J., Chen, J.-J. *Gold Nanotheranostics: Photothermal Therapy and Imaging of Mucin 7 Conjugated Antibody Nanoparticles for Urothelial Cancer*. *BioMed Research International*, 2015, 5, 813632.

- [9] Day, E.S., Morton, J.G., West, J.L. *Nanoparticles for Thermal Cancer Therapy*. Journal of Biomechanical Engineering 2009, 131(7), 074001.
- [10] Zou, L., Wang, H., He, B., Zeng, L., Tan, T., Cao, H., He, X., Zhang, Z., Guo, S., Li, Y. *Current Approaches of Photothermal Therapy in Treating Cancer Metastasis with Nanotherapeutics*. Theranostics 2016, 6(6), 762–772.
- [11] Reed, J.C. *Mechanisms of Apoptosis*. The American Journal of Pathology 2000, 157(5), 1415–1430.
- [12] Golstein, P., Kroemer, G. *Cell death by necrosis: towards a molecular definition*. Trends in Biochemical Sciences 2007, 32(1), 37–43.
- [13] Kerr, J.F.R., Winterford, C.M., Harmon, B.V. *Apoptosis. Its significance in cancer and cancer Therapy*. Cancer 1994, 73(8), 2013–2026.
- [14] Harmon, B.V., Corder, A.M., Collins, R.J., Gobé, G.C., Allen, J., Allan, D.J., Kerr, J.F.R. *Cell Death Induced in a Murine Mastocytoma by 42–47°C Heating in Vitro: Evidence that the Form of Death Changes from Apoptosis to Necrosis Above a Critical Heat Load*. International Journal of Radiation Biology 1990, 58(5), 845–858.
- [15] Song, A.S., Najjar, A.M., Diller, K.R. *Thermally Induced Apoptosis, Necrosis, and Heat Shock Protein Expression in 3D Culture*. Journal of Biomechanical Engineering 2014, 136(7), 071006.
- [16] Zhang, Y., Zhan, X., Xiong, J., Peng, S., Huang, W., Joshi, R., Cai, Y., Liu, Y., Li, R., Yuan, K., Zhou, N., Min, W. *Temperature-dependent cell death patterns induced by functionalized gold nanoparticle photothermal therapy in melanoma cells*. Scientific Reports 2018, 8(1), 8720.
- [17] Phannil, N., Jettanasen, C., Ngaopitakkul, A. *Harmonics and Reduction of Energy Consumption in Lighting Systems by Using LED Lamps*. Energies 2018, 11(11), 3169.

- [18] Gayral, B. *LEDs for lighting: Basic physics and prospects for energy savings*. *Comptes Rendus Physique* 2017, 18(7-8), 453–461.
- [19] Peris A.R., Mitsui F.H., Amaral C.M., Ambrosano G.M., Pimenta L.A. *The effect of composite type on microhardness when using quartz-tungsten-halogen (QTH) or LED lights*. *Operative Dentistry* 2005, 30(5), 649-654.
- [20] Li, B., Wang, Q., Zou, R., Liu, X., Xu, K., Li, W., Hu, J. *Cu₇.2S₄ nanocrystals: a novel photothermal agent with a 56.7% photothermal conversion efficiency for photothermal therapy of cancer cells*. *Nanoscale* 2014, 6(6), 3274.
- [21] Xiao, J.-W., Fan, S.-X., Wang, F., Sun, L.-D., Zheng, X.-Y., Yan, C.-H. *Porous Pd nanoparticles with high photothermal conversion efficiency for efficient ablation of cancer cells*. *Nanoscale* 2014, 6(8), 4345–4351.
- [22] Li, K.-C., Chu, H.-C., Lin, Y., Tuan, H.-Y., Hu, Y.-C. *PEGylated Copper Nanowires as a Novel Photothermal Therapy Agent*. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016, 8(19), 12082–12090.
- [23] Liu, S.-W., Wang, L., Lin, M., Liu, Y., Zhang, L.-N., Zhang, H. *Tumor Photothermal Therapy Employing Photothermal Inorganic Nanoparticles/Polymers Nanocomposites*. *Chinese Journal of Polymer Science* 2019, 37(2), 115-128.

PARTIE III.

EXPLOITATION DE

L'EFFET

PHOTOTHERMIQUE

CHAPITRE 1. BÉNÉFICES DE L'ACTIVATION PHOTOTHERMIQUE	151
I. Résumé.....	151
II. Introduction	154
III. Partie expérimentale.....	158
1. Composés chimiques.....	158
2. Photopolymérisation en masse suivie par spectroscopie RT-FTIR	159
3. Effet du colorant proche-infrarouge suivi par caméra thermique	160
4. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	160
5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	160
6. Analyse thermogravimétrique (TGA)	161
7. Microscopie optique	161
IV. Résultats et discussion	162
V. Conclusion	173
VI. Annexe	174
VII. Références.....	181
CHAPITRE 2. MODIFICATION DE FORME DE POLYMÈRES DANS LE PROCHE- INFRAROUGE.....	187
I. Résumé.....	187
II. Introduction	189
III. Partie expérimentale.....	192
1. Composés chimiques.....	192
2. Préparation des polymères	193
3. Spectroscopie RT-FTIR.....	194
4. Caméra thermique	194
5. Panneau de LED Phoseon	194

6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	195
IV. Résultats et discussion	196
1. Le retraitement des polymères thermoplastiques	196
2. Déshydratation proche-infrarouge d'hydrogels	202
V. Conclusion	206
VI. Annexe	207
VII. Références.....	216
CHAPITRE 3. STÉRILISATION DE SURFACE PAR IRRADIATION PROCHE- INFRAROUGE.....	221
I. Résumé.....	221
II. Introduction	223
III. Partie expérimentale	227
1. Composés chimiques.....	227
2. Préparation des échantillons.....	228
3. Dosages d'unités formant des colonies (CFU).....	228
4. Irradiation proche-infrarouge suivie par caméra thermique.....	229
5. Tests de lixivation.....	229
IV. Résultats et discussion	230
V. Conclusion	239
VI. Annexe	240
VII. Références.....	242
CHAPITRE 4. IMPRESSION 4D À L'AIDE DE LA LUMIÈRE PROCHE- INFRAROUGE.....	247
I. Introduction.....	247
II. Partie expérimentale	249

1. Composés chimiques.....	249
2. Préparation des polymères à l'aide d'une imprimante 3D LCD	250
3. Irradiations réalisées à l'aide d'un panneau de LED Phoseon	251
III. Résultats et discussion.....	252
IV. Conclusion.....	264
V. Annexes.....	265
VI. Références.....	269

La dernière partie de ce projet de thèse consiste à modifier les propriétés d'un polymère. Ainsi, plusieurs techniques d'analyses ont été employées telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel (RT-FTIR) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour connaître les taux de conversion et T_g des différents polymères.

La T_g est particulièrement importante car elle correspond pour les polymères thermoplastiques à la température à laquelle ils passent d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Ainsi, le thermoplastique devient plus malléable quand il atteint une température supérieure à sa T_g . Cette propriété des thermoplastiques a été exploitée dans cette partie à travers les différents chapitres qui la composent.

Alors que les colorants inorganiques sont déjà largement utilisés en tant qu'agents photothermiques pour produire de la chaleur sous irradiation proche-infrarouge, l'originalité de l'approche de cette thèse consiste à incorporer des colorants organiques dans le système photopolymérisable pour générer de la chaleur *in situ* sous irradiation proche-infrarouge. Le but de cette manœuvre est de générer une température suffisante au sein du polymère pour pouvoir accéder à de nouvelles propriétés telles que la cicatrisation, le collage, la stérilisation ou encore la modification de forme. Ces nouvelles propriétés permettront un comportement 4D pour un objet imprimé en 3D.

L'effet photothermique a dans un premier temps été exploité pour permettre le retraitement/collage de polymères et obtenir des propriétés auto-cicatrisantes observées par microscopie optique. Ces résultats constituent le premier chapitre de cette partie à travers l'article « **NIR Organic Dyes as Innovative Tools for Reprocessing/Recycling of Plastics: Benefits of the Photothermal Activation in the Near-Infrared Range** » qui a été publié dans le journal « **Advanced Functional Materials** ».

Ensuite, l'effet photothermique a été utilisé pour la mise en forme réversible de plusieurs polymères thermoplastiques ainsi que pour la déshydratation d'hydrogels. Ces travaux constituent le deuxième chapitre de cette dernière partie *via* l'article « **Near-infrared light for polymer re-shaping and re-processing applications** » publié dans le journal « **Journal of Polymer Science** ».

Dans un troisième temps, l'effet photothermique a été employé pour stériliser très efficacement des surfaces dans une approche plus respectueuse de l'environnement en comparaison des méthodes de stérilisation actuelles. Cette étude dont l'article « **Safe Near-Infrared Light for Fast Coatings/Polymers Surface Sterilization using Organic Heaters** » est en cours de soumission forme le troisième chapitre de cette partie.

Enfin, les propriétés d'objets 3D ont été modifiées pour faire de ces dernières des objets 4D. La modification de forme réversible de ces éprouvettes a notamment été mise en évidence tandis que les propriétés mécaniques des éprouvettes ont été analysées. Ces résultats constituent le dernier chapitre de cette partie.

CHAPITRE 1. BÉNÉFICES DE L'ACTIVATION PHOTOTHERMIQUE

I. Résumé

La polymérisation thermique photoinduite grace aux rayonnements proche-infrarouges a récemment été rapportée dans la littérature comme une méthode efficace pour la synthèse de polymères. Dans ces études, un agent capable de convertir les rayons proche-infrarouges en chaleur est couplé à un amorceur thermique pour permettre la polymérisation radicalaire de monomères acryliques.[1-3]

Une approche complètement différente est développée dans ce chapitre étant donné que les polymères contenant une très faible quantité d'agent photothermique ont été préparés en utilisant un photoamorceur UV de référence, le phenyl *bis*(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide (BAPO). Ainsi, la polymérisation radicalaire n'est pas amorcée de manière thermique mais à l'aide de rayonnements UV.

L'intérêt de ces agents photothermiques intervient lorsque le polymère obtenu est soumis dans un second temps à des rayonnements proche-infrarouges. Ces derniers sont alors capables de transmettre de la chaleur au polymère par relaxation thermique. Des colorants organiques absorbant très fortement dans le proche-infrarouge (IR-813 et SQ) ont ainsi été sélectionnés en tant qu'agents photothermiques, aussi appelés « heaters ».

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

Pour parvenir à ces applications, il est primordial d'atteindre une température sensiblement plus élevée que la température de transition vitreuse (T_g) du polymère. En effet, il devient de cette façon possible de modifier les propriétés mécaniques de ce dernier. Plusieurs paramètres ont été étudiés dans le but de déterminer leur influence sur la température atteinte dans le polymère tels que la longueur d'onde d'irradiation, l'irradiance de la source lumineuse, le choix du colorant organique ou encore la concentration en agent photothermique.

La chaleur générée en profondeur à l'aide d'une source proche-infrarouge peu coûteuse a permis de modifier les propriétés du polymère thermoplastique par une approche originale. En effet, le collage de polymères thermoplastiques a pu être réalisé après une irradiation proche-infrarouge inférieure à 10 minutes. De plus, le collage est réversible en réirradiant les polymères fixés (opération de décollage). En outre, la mise en forme du polymère a été réalisée sous rayonnements proche-infrarouges à l'aide d'un moule. En atteignant une température supérieure à sa T_g , le polymère épouse la forme du moule qu'il conserve une fois l'irradiation achevée en redescendant sous sa T_g . Enfin, le polymère thermoplastique peut également acquérir des propriétés auto-cicatrisantes impressionnantes. Des fissures profondes de 100 μm et larges de 500 μm ont notamment pu être cicatrisées après quelques minutes d'irradiation proche-infrarouge. Le Figure 1 résume les résultats obtenus.

Les travaux de ce premier chapitre ont mené à l'article « **NIR Organic Dyes as Innovative Tools for Reprocessing/Recycling of Plastics: Benefits of the Photothermal Activation in the Near-Infrared Range** » qui a été publié dans le journal « **Advanced Functional Materials** ».

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

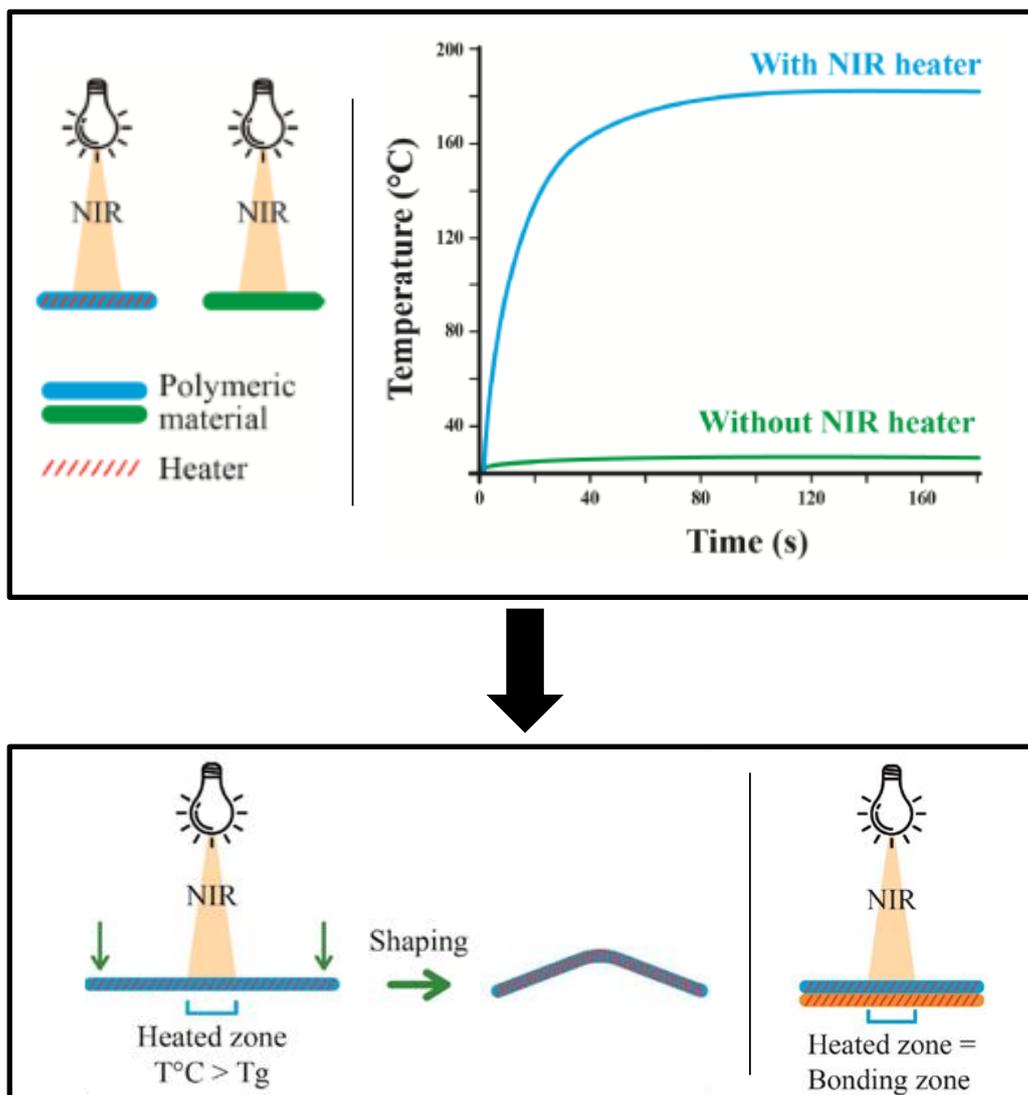


Figure 1. Activation photothermique permettant la modification des propriétés du polymère.

II. Introduction

The use of plastic is widespread and worldwide. In fact, the global plastic production has increased up to more than 4000% between 1960 to 2013.[4] The low cost and the high versatility of plastics leads us to believe that this global plastic production will continue to grow (or at least stagnate) in the future. Unfortunately, the reprocessing, recycling and recovering of plastics cannot match this huge consumption which engenders high environmental problematics. However, plastic reprocessing or recycling is of crucial interest and the proportion of recycling, recovering and landfilling drastically evolves since 2007. To illustrate this, in 2018, 32.5% of plastics wastes were recycled (against 20.4% in 2007), 42.6% were recovered (against 29.2% in 2007) and 24.9% were landfilled (against 50.4% in 2007).[5][6] The recycling and recovering of plastics can be separated in four different categories.[7] The first category is the most environmentally friendly and concerns the plastics recycled by re-extrusion, also called closed-loop recycling. By using this recycling method, properties of the recycled plastics are quite similar than those of the raw plastic. Therefore, this latter can be replaced by the recycled plastic.[8] For the second category, properties of the recycled plastic are degraded compared to that of the initial materials as mechanical processes are involved in the recycling process. To overcome this drawback, new components can be added such as raw plastics or fillers to restore the mechanical properties. The third category involves chemical processes in which the polymer bonds are cleaved by depolymerization or by the use of high reaction temperatures. As a result of this, products derived from these chemical processes can be employed as feedstock for the fabrication of new plastics or chemicals. Finally, the fourth category called energy recovering consists in incinerating the plastic wastes in order to produce heat or electricity. However, the quantity of

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

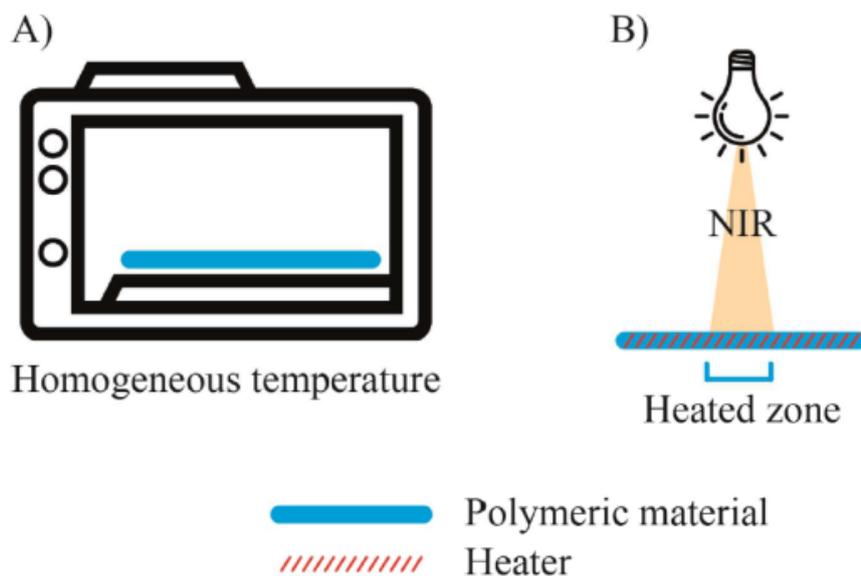
CO₂ released during this process is a major drawback in the current context of global warming.[9] Thermoplastics constitute around 80% of the plastic wastes generated throughout the world so that their recycling is the keypoint to avoid the landfilling of plastic wastes.[10]

Self-healing is a good way to improve the lifetime of polymers and to reduce their maintenance costs, notably for the healing of cracks. Various strategies have been developed to reach these self-healing properties but all of them require high temperatures to be reached. For instance, polyurethanes-based polymers showed good self-healing properties upon heating and it is possible to use a small crosslinker presenting hydroxyl groups to improve reversibility of the bond formation or to use the Diels-Alder reaction which provides an excellent thermal reversibility.[11-13] Fusible thermoplastic polycaprolactone fibers or polystyrene can also be inserted into the matrix. Under the influence of heat, they will melt and flow to heal the scratch.[14][15] Another efficient way to get self-healing properties is to incorporate graphene oxide or nanoparticles into the polymers to produce an efficient photothermal effect which will lead to the melting of the polymer, providing its local deformation upon near-infrared (NIR) light irradiation and resulting in healing of the scratch.[16-18] It has notably been evidenced that both the nanoparticles concentration and the irradiance could have a dramatic influence on the temperature reached and thus drastically affect healing efficiency.[19] However, nanoparticles agglomerate in the polymer matrix, leading to a loss in mechanical properties and photothermal effect efficiency.[20] All these photothermal effects are based on the use of fillers (multi-walled carbon nanotubes, graphene nanoplatelets, silicon carbide, graphene oxide, *etc...*) as heaters but they have the strong drawback of being hardly soluble and with low photothermal effect compared to well dissolved organic dyes.[21-23] Remarkably, organic dyes (as presented here) are perfectly soluble and stable in the monomers and polymers; this is a huge advantage. In this work, we

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

will be able to reach a very high temperature upon low NIR irradiation intensity and with low heater concentration.

NIR wavelengths are known to enable a greater light penetration into the photocurable resin and to allow a better light-to-heat conversion than the UV-visible wavelengths.[24][25] The mechanisms involved in the production of heat are already well-described in the literature, especially in the medical field through the photothermal therapy.[26-28] These wavelengths are also used to initiate crosslinking processes using the heat generation.[29][30] In the present study, the primary goal was to introduce a NIR dye (fully soluble in the polymer contrary to fillers such as graphene oxide or nanoparticles) that could be used, subsequent to the polymerization process, for a light-to-heat conversion enabling the increase of the thermoplastic temperature above its glass transition temperature. Using this strategy, a modification of the thermoplastic's mechanical properties could be achieved and self-healing of the polymer or the possibility to develop a recycling process based on a bonding/debonding strategy done on demand through NIR irradiation could be promoted. This last strategy constitutes an environment-friendly approach to recycle polymers compared to oven heating. Especially, the main advantage of this photochemical approach is to allow an efficient spatial control of the photothermal effect as it is shown on the Scheme 1. More precisely, increase of the temperature is only observed in the irradiated areas *e.g.* for healing or debonding of multimaterials.

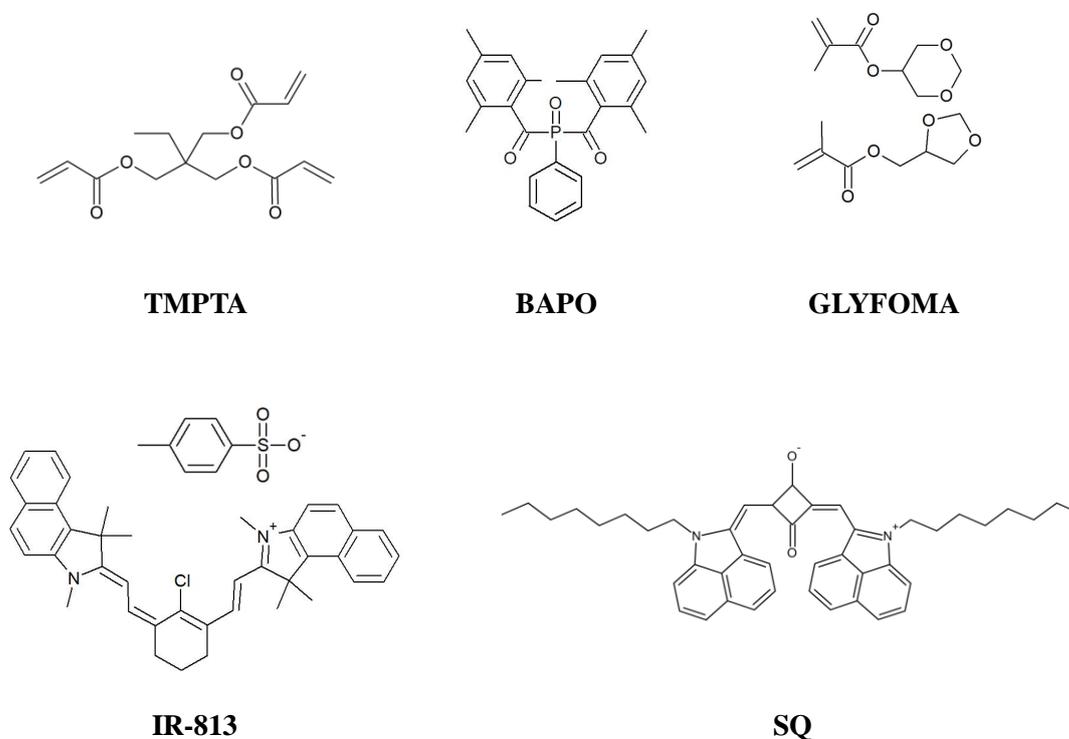


Scheme 1. Comparison of procedures used for self-healing of polymer surfaces (A) by heating in an oven, the whole surface of the polymer is treated irrespective of the position of the defects (B) the new proposed strategy making use of a NIR laser diode to induce a localized photothermal treatment.

III. Partie expérimentale

1. Composés chimiques

Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) was purchased from Sigma-Aldrich, phenyl *bis*(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide (BAPO) was obtained from Lambson Ltd (UK), IR-813 *p*-toluenesulfonate (IR-813) was ordered from Tokyo Chemical Industry (TCI-Europe), crayvallac SLT was provided from Arkema and GLYFOMA was supplied from Evonik. The squaraine (SQ) was synthesized according to a procedure recently reported in the literature.[31] Chemical structures of the different monomers and additives are presented in the Scheme 2 except that of the crayvallac SLT which was used as a thickener.



Scheme 2. Chemical structures of the monomers (TMPTA, GLYFOMA), heaters (IR-813, SQ) and the photoinitiator (BAPO) used in this study.

2. Photopolymérisation en masse suivie par spectroscopie RT-FTIR

First, thermoset polymer samples were prepared to test the heater effect for *in situ* embedded NIR dyes. In order to prepare this sample, a multifunctional acrylate monomer (TMPTA) was mixed with a UV photoinitiator (BAPO). In addition, a heater - which is a NIR dye (here, IR-813 or SQ, fully soluble in TMPTA) - was incorporated into the photocurable resin before being polymerized with a laser diode at 405 nm.

Once the heater effect was confirmed, thermoplastic samples were prepared. To get them, a monomer (GLYFOMA) was selected as a benchmark monofunctional monomer leading to a thermoplastic polymer. A thickener (crayvallac SLT) was added to control the viscosity of the photocurable sample. Then, the photoinitiator (BAPO) and the NIR heater (IR-813 or SQ) were both incorporated into the resins.

For the preparation of these polymers, 1%_{wt} of BAPO was respectively used for TMPTA and GLYFOMA-based polymer pellets when the NIR dye range varied from 0%_{wt} to 2%_{wt}. Finally, the concentration of the thickener used for thermoplastic samples was fixed to 1%_{wt}.

Photopolymerization experiments enabling to access to thermosets or thermoplastics were carried out at room temperature upon irradiation with a laser diode at 405 nm (450 mW.cm⁻²) in a mold. It should be noticed that the UV photoinitiator and the two NIR dyes have been selected so that low overlap of their respective absorptions could exist, reducing the risk for the NIR dye to be involved in the polymerization process and to be degraded. A Jasco 6600 real-time Fourier transformed infrared spectroscopy (RT-FTIR) was used to monitor the C=C acrylate double bond conversion between 6100 and 6200 cm⁻¹ during the irradiation time. Polymer films with a thickness of 2 mm were prepared in these experiments.

3. Effet du colorant proche-infrarouge suivi par caméra thermique

In order to follow the heater effect of the NIR dyes in-situ embedded into thermoset or thermoplastic samples, different NIR light sources were used: i) laser diodes @785, 940, 980 and 1064 nm or ii) LED@850 nm. Excitations with the NIR light source were done at a distance of 2 cm for the laser diodes and 6 cm for the LED. The exposure time of samples varied from three minutes for the characterization of the photothermal effect to ten minutes for thermoplastic properties experiments. A Fluke TiX500 infrared thermal imaging camera was used to follow in real time the temperature reached by the polymer.

4. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

A Jasco V-750 spectrophotometer was used to measure the UV-visible absorption spectra of both IR-813 and SQ in toluene and acetonitrile.

5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

The DSC Mettler Toledo DSC1 coupled to the Star software was used to determine the glass transition temperature under N₂ of the thermoplastic samples. Tests were performed from 0°C to 200°C with a rise in temperature of 10 K.min⁻¹. These latter were heated twice: a first run was carried out to erase their thermal backgrounds and a second run was performed in order to determine the T_g by drawing the tangent of the transition phase.

6. Analyse thermogravimétrique (TGA)

The Mettler Toledo TGA DSC 3+ and the Star software were used to measure the thermal decomposition temperature of the heaters under air. These latter were heated from 30°C to 900°C with a rise in temperature of 10 K.min⁻¹.

7. Microscopie optique

The PX-8085-919 optical microscope (from Somikon) was used to follow the evolution of scratched thermoplastic samples over irradiation time. This optical microscope has a total magnification 200× which allows to record high quality pictures.

IV. Résultats et discussion

Photopolymerizations of TMPTA-based photosensitive resins were recorded by RT-FTIR in order to follow the double bond of the acrylate function conversion in the presence of different heater contents. In order to determine the acrylate conversion, the relation $(1 - \frac{A_t}{A_0}) * 100$ was used for each NIR dye concentrations with A_0 the initial area of the acrylate peak and A_t the area of the acrylate peak at the time t of the irradiation. An example of FTIR spectrum that was used to follow the acrylate C=C double bond is given in Annexe 1 in supporting information. The kinetics recorded for different concentrations of IR-813 are depicted in Figure 2 and those with SQ are given in Annexe 2.

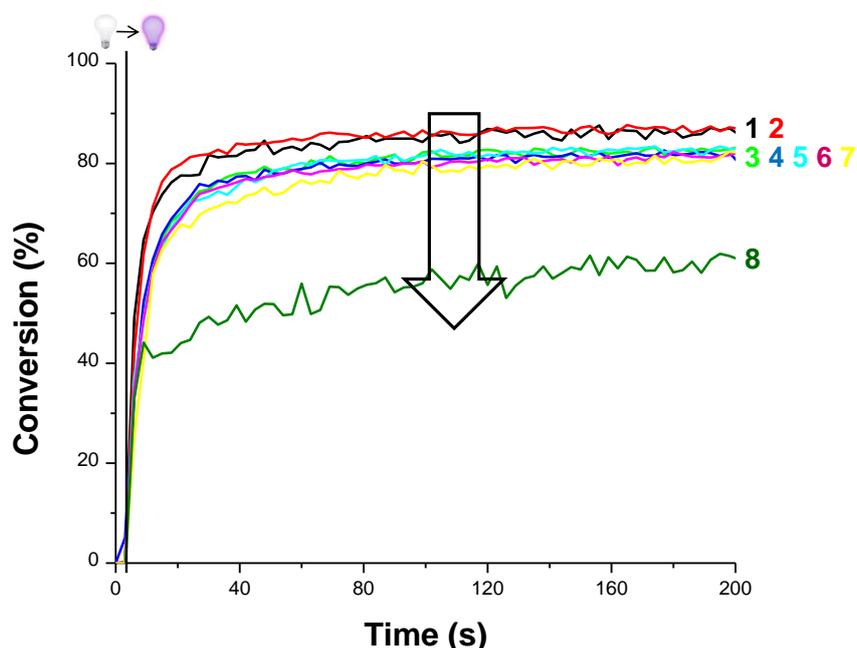


Figure 2. Photopolymerization profiles (acrylate C=C function conversion versus irradiation time) for TMPTA samples in the presence of BAPO (1% wt) and IR-813 at (1) 0% wt, (2) 0.01% wt, (3) 0.02% wt, (4) 0.04% wt, (5) 0.05% wt, (6) 0.08% wt, (7) 0.1% wt and (8) 0.2% wt ; 2 mm thick samples ; in laminate ; irradiation with a laser diode at 405 nm ($t = 0$ s, 450 mW.cm^{-2}). Irradiation beginning at $t = 4$ s.

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

As shown above, the final acrylate function conversion is unaffected when the IR-813 concentration is under 0.1%_{wt} but a decrease in the final monomer conversion is observed for higher concentration. This phenomenon can be ascribed to a light absorption by the dye @405nm in competition with that of the photoinitiator (BAPO) as its concentration increases. For SQ, a similar behavior was observed; the polymerization profiles were not affected for a NIR dye content lower than 0.08 %_{wt} but poorer profiles are observed for higher contents due to internal filter effect. The molar extinction coefficients of IR-813 and SQ have been evaluated from their UV-Visible absorption spectra using the Beer-Lambert law and the values are reported in the Table 1.

Table 1. Molar extinction coefficients of IR-813 and SQ in toluene calculated from their UV-visible absorption spectra using the Beer-Lambert law $A = \epsilon l c$ at 405 nm.

	IR-813	SQ
ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	5 600	3 800

In this first part, we showed that it was possible to *in situ* embed a NIR heater into a polymer film by photopolymerizing the TMPTA monomer with a UV-visible photoinitiator (BAPO) upon excitation at 405 nm. Since the NIR heater was not involved in the photopolymerization process, its chemical integrity was maintained. In a second step, NIR heaters can be used to activate the photothermal effect by irradiation with a NIR light. Indeed, heaters will release heat by absorbing the NIR light. Various parameters influencing the maximum temperature reached by the polymer films were investigated, namely the irradiance (see Figure 2), the choice of the heater (SQ vs. IR-813), the heater weight content or the NIR

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

irradiation wavelength. Figure 3 clearly shows a huge increase of the polymer temperature in the presence of IR-813 and irradiation of the polymer films with a NIR light. It is possible to control the temperature reached by the polymer by controlling the irradiance *i.e.* a higher irradiance leading to a higher temperature. The same behavior was demonstrated with SQ as a second NIR dye (Annexe 3). For both NIR heaters, the maximal temperatures reached by the polymer films *vs.* the irradiance followed a linear plot; this can be highly useful to control the processing of the polymer when a given temperature is desired for shaping, bonding/debonding, self-healing or recycling processes. For the different polymers prepared in the same conditions but not containing a NIR heater, only a very slight increase of the internal temperature was observed and the final value reached never exceeded 40°C contrary to more than 150°C in the presence of the NIR heaters. This clearly shows that the presence of the NIR heaters and the use of a NIR light were both required to drastically increase the temperature of the polymer films and thus the easiness for (re)processing the polymer films.

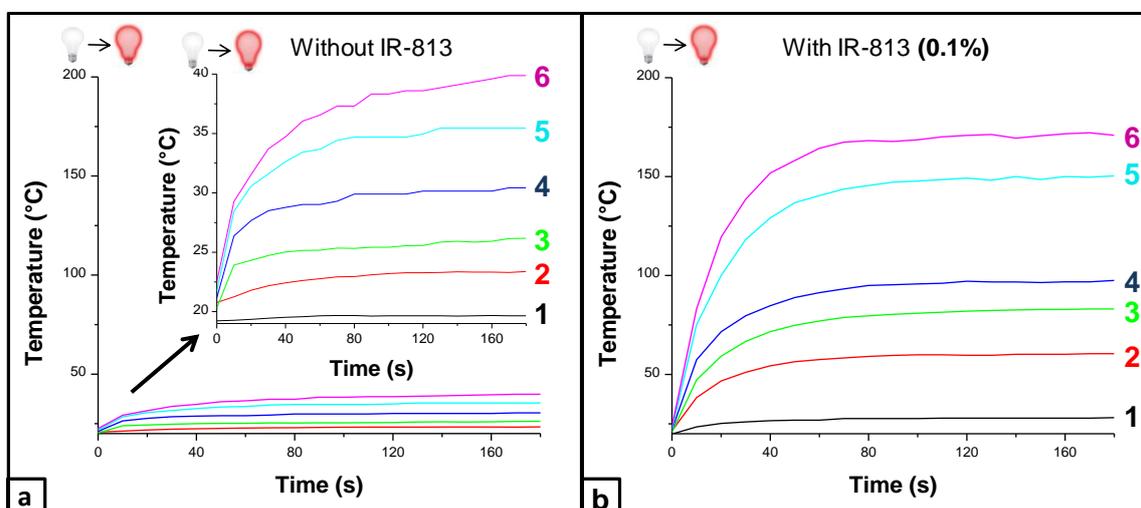


Figure 3. (a) Temperature versus NIR irradiation time for TMPTA-based polymers under different irradiances of a NIR light source at 785 nm without additional NIR heater. (b) Temperature versus NIR irradiation time for TMPTA-based polymers under different irradiances of NIR irradiation at 785 nm and in the presence of IR-813 (0.1% wt). (1) $I = 0.4 \text{ W.cm}^{-2}$; (2) $I = 0.8 \text{ W.cm}^{-2}$; (3) $I = 1.2 \text{ W.cm}^{-2}$; (4) $I = 1.6 \text{ W.cm}^{-2}$; (5) $I = 2.4 \text{ W.cm}^{-2}$; (6) $I = 2.55 \text{ W.cm}^{-2}$. The irradiation starts from $t = 0 \text{ s}$.

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

Another factor influencing the maximal temperature reached by the polymer film is the selected NIR wavelength. Indeed, the two NIR dyes can absorb differently in the NIR range and preferential wavelengths can be thus selected to improve the light-to-heat conversion. To illustrate this, by absorbing more light, the NIR dye can thus produce more heat. Therefore, it is of crucial interest to get a perfect matching between the emission wavelength of the NIR light used to excite the NIR heaters and their respective absorptions. Table 2 and Annexe 4 summarize the different temperatures reached by the polymer films at different irradiation wavelengths, for the reference system (without heater) and the systems comprising a NIR heater. The presence of a NIR heater is clearly mandatory *i.e.* without NIR heater, a very low photothermal effect is found ($T < 40^{\circ}\text{C}$, Table 2). Two trends can be clearly established from these results; notably that IR-813 is more adapted for irradiations with shorter NIR wavelengths (approximately under 850 nm) *i.e.* at 785 nm, a temperature as high as 170°C could be reached. Conversely, the system comprising SQ is more adapted for irradiation with longer NIR wavelengths (approximately over 850 nm) *e.g.* a temperature above 256°C could be reached for the SQ-based systems upon excitation at 1064 nm whereas the temperature only reached 38°C for the IR-813-based system. These results are in perfect agreement with the NIR light absorption properties of the two dyes as it is shown in the Figure 4.

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

Table 2. Maximal temperatures reached for the TMPTA-based polymers in the presence of heaters (0.05%_{wt}) upon irradiation at different NIR wavelengths. The irradiance was 2.55 W.cm⁻² at 785 nm, 1 W.cm⁻² at 850 nm, 2.16 W.cm⁻² at 940 nm, 3.12 W.cm⁻² at 980 nm and 3.12 W.cm⁻² at 1064 nm.

	Without heater (°C)	With IR-813 (°C)	With SQ (°C)
785 nm	40	171	143
850 nm	38	87	97
940 nm	28	54	174
980 nm	27	59	260
1064 nm	32	59	260

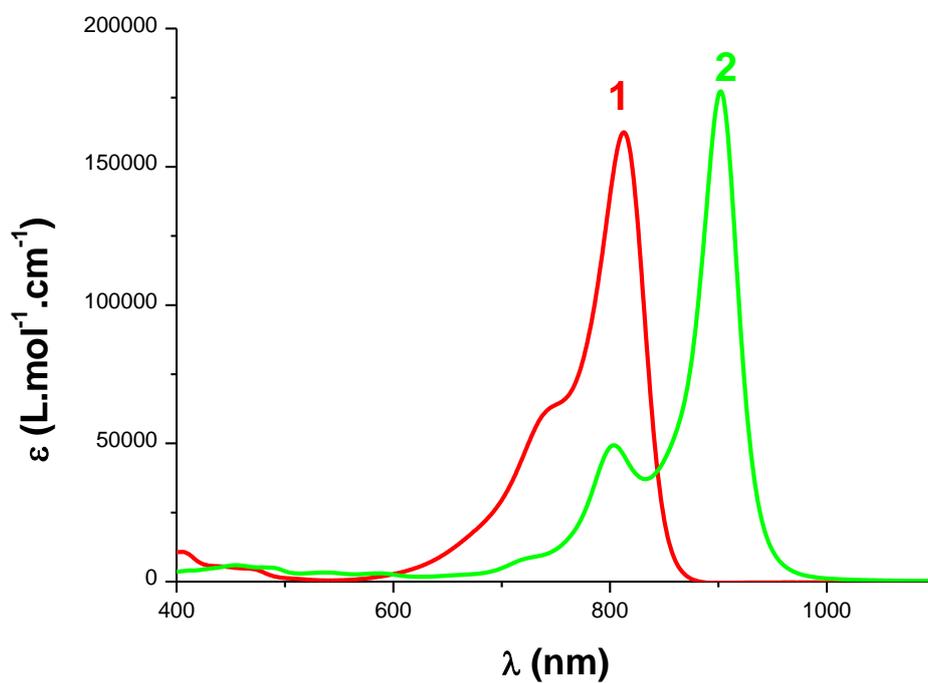


Figure 4. Molar extinction coefficients of (1) IR-813 in acetonitrile and (2) SQ in toluene.

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

Another parameter governing the temperature reached by the polymer films is the heater concentration. As shown in the Figure 5, only a very low content of heater is necessary to reach an efficient photothermal effect (Figure 5a; $< 0.05\text{-}0.1\%_{\text{wt}}$). A linear correlation can be established for the two dyes by plotting the temperature *vs.* the heater's weight content when a logarithmic scale is used for the abscissa (Figure 5b). These heaters could potentially be used for the reprocessing or the reactivation of the thermoplastics on request as high temperatures can be reached even for very low heater contents ($< 0.1\%_{\text{wt}}$). It is shown in supporting information that IR-813 is not decomposed before 250°C (Annexe 5A) and that SQ is still on a good shape until 400°C (Annexe 5B). Considering that T_g of important classes of thermoplastics are below 150°C , the proposed approach is probably already very powerful and adapted for most of the thermoplastics.

Clearly, the organic NIR dyes should be privileged as heaters. Indeed, organic dyes exhibit a better photothermal effect and are easier to use than inorganic structures such as fillers (no precipitation and good solubility).[23] In fact, photothermal effect produced by NIR dye can greatly outperform that of the nanoparticles.[16][18] Indeed, a previous study reported that only a temperature of 90°C was reached with $1\%_{\text{wt}}$ of polydopamine@polypyrrole nanoparticle under $2\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ of NIR light (808 nm). In the same way, NIR dyes are outperforming inorganic fillers.[21][22] Indeed, composites using $0.5\%_{\text{wt}}$ graphene oxide as heater do not reach high temperatures (100°C) under more than $2\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ of NIR light. However, the same temperature could be reached for a much lower concentration of IR-813 NIR dye and under a lower irradiance of NIR light (785 nm) than that used in the case of fillers.

In a second step, the two NIR heaters examined in this work have been used in combination with thermoplastics.

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

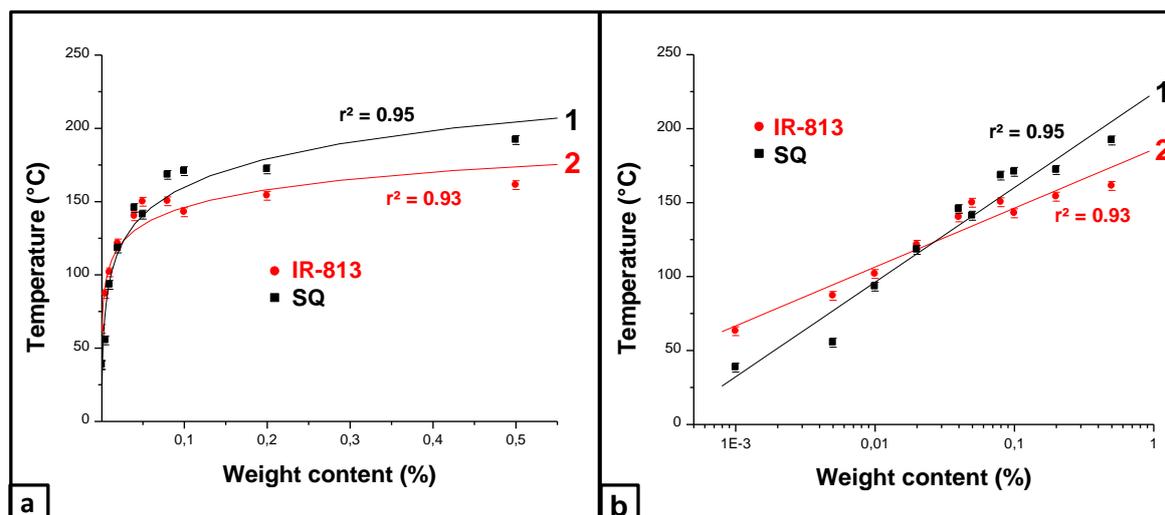


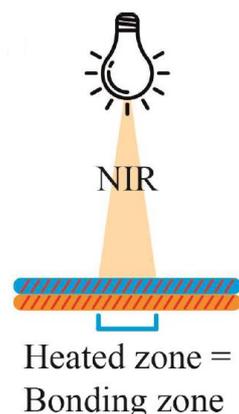
Figure 5. Maximal temperatures reached by the TMPTA-based polymers for various heater concentrations under NIR irradiation at 785 nm (2.55 W.cm^{-2}) on a (a) linear scale and on a (b) logarithmic scale for systems with (1) SQ and (2) IR-813.

Some tests have been performed on a thermoplastic material based on GLYFOMA in order to reprocess it *i.e.* self-healing and bonding/debonding applications were first investigated to show the interest of the approach. As shown above for TMPTA, photopolymerization of GLYFOMA in the presence of BAPO is not (or weakly) affected by the presence of IR-813 when its content is under 0.1%_{wt} (Annexe 6). Furthermore, presence of NIR heaters in the synthesized polymers allows their activation with a NIR light *e.g.* a temperature as high as 190°C can be reached by irradiation at 785 nm (2 W.cm^{-2}) in the presence of IR-813 (Annexe 7).

To characterize the thermoplastics obtained, DSC measurements have been carried out on the reference system (without heater) and on systems with the NIR heater *in situ* embedded after a first photopolymerization step done at 405 nm. The glass transition temperatures of the prepared GLYFOMA-based polymers are around 70-80°C (Annexe 8A-C).

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

As explained in the Scheme 3, a possible bonding strategy between two thermoplastics could consist in incorporating the NIR heater in each of them and irradiating them with a NIR light. Increase of the temperature above the T_g upon excitation with a NIR light will enable the interpenetration of the polymer chains of the two polymer films, leading to a strong bonding of the two materials.



Scheme 3. Bonding of two polymer films containing a NIR heater in each film.

Therefore, to bond two thermoplastics together, a simple experiment has been designed: two polymers were held together and irradiated from the top side. As shown in the Figure 6a, thermoplastics free of heaters could not be bonded even after 3 hours of irradiation with a NIR light as the temperature reached by the polymers (not even 45°C) was lower than its T_g . However, thermoplastics containing heaters could be bonded together very efficiently after only 10 minutes of NIR light irradiation with SQ (Figure 6b) as the temperature reached by the polymers was high enough (almost 100°C), overcoming the T_g . For IR-813, the thermoplastics could be bonded together even more rapidly, within 5 minutes (Figure 6c) in agreement with a higher photothermal effect (more than 150°C) with IR-813 @785 nm. For wavelengths > 850 nm, faster bonding can be obtained with SQ than with IR-813, what can be easily explained by its red-shifted absorption compared to that of IR-813 (See Figure 4). Due

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

to the better adequation of its absorption spectrum for long wavelength, temperature $> 150^{\circ}\text{C}$ could be obtained with SQ upon irradiation at 980 nm of GLYFOMA-based thermoplastic polymers (Annexe 9). It is crucial to mention that the bonding is totally reversible, the separation of the two thermoplastic polymers being possible by re-irradiating the polymers with a NIR light.

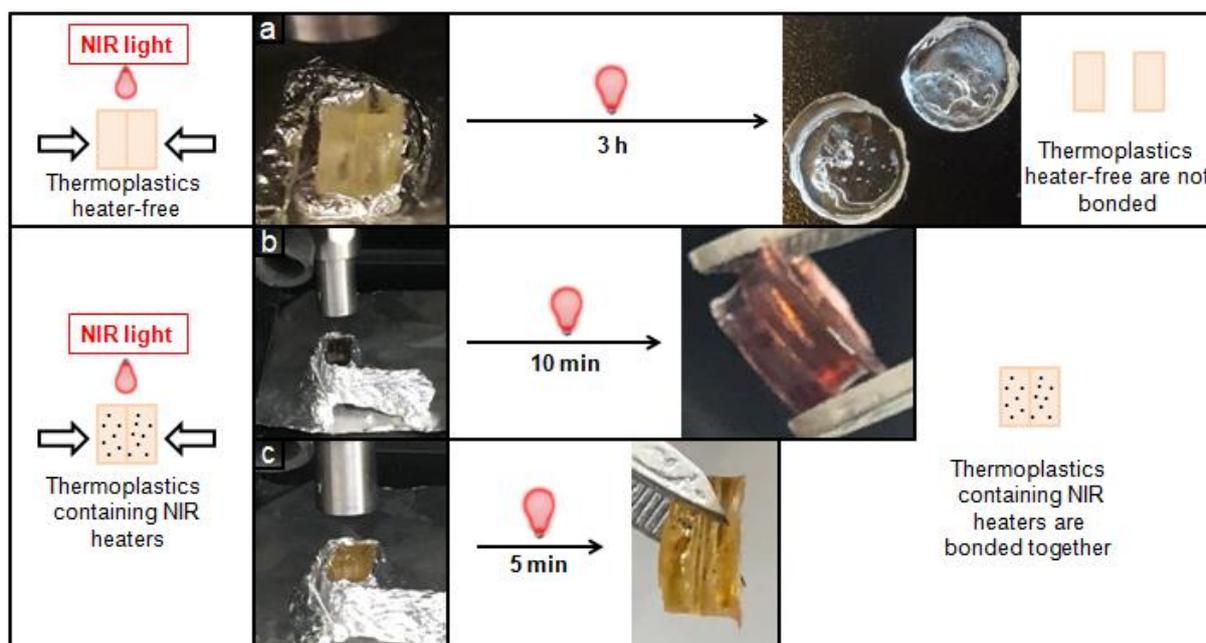


Figure 6. Photos before (**left**) and after NIR irradiation (**right**) of two GLYFOMA-based thermoplastic polymers put in contact and irradiated from the top: **(a)** without heater (no bonding of the two polymer pellets), **(b)** with 0.05%_{wt} of SQ and **(c)** with 0.05%_{wt} of IR-813 upon NIR light irradiation at 785 nm and 2.55 W.cm⁻². The two polymers cannot be separated for **b)** and **c)**.

As already mentioned, the advantage of using laser diodes instead of ovens to increase the polymer temperature higher than its glass transition temperature relies in the possibility to perfectly control the position of the heated area and thus to get a spatial control. Indeed, the Figure 7A shows a NIR irradiation of around 4 mm diameter but depending on the diameter of the optical fibre, the scale of the spatial control can be even better using lasers. On the opposite, in ovens, the whole material is heated so that no spatial control is possible. In the

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

case of a thermoplastic, the control of the heated zone allows to get a remarkable precision on its shape modification as shown in Figure 7B for the shaping of a thermoplastic. An example of shaping for a GLYFOMA-based thermoplastic containing IR-813 (0.1%_{wt}) as heater is provided in Figure 7C *i.e.* upon NIR LED@850 nm irradiation (1 W.cm^{-2}), the molding of the thermoplastic is possible.

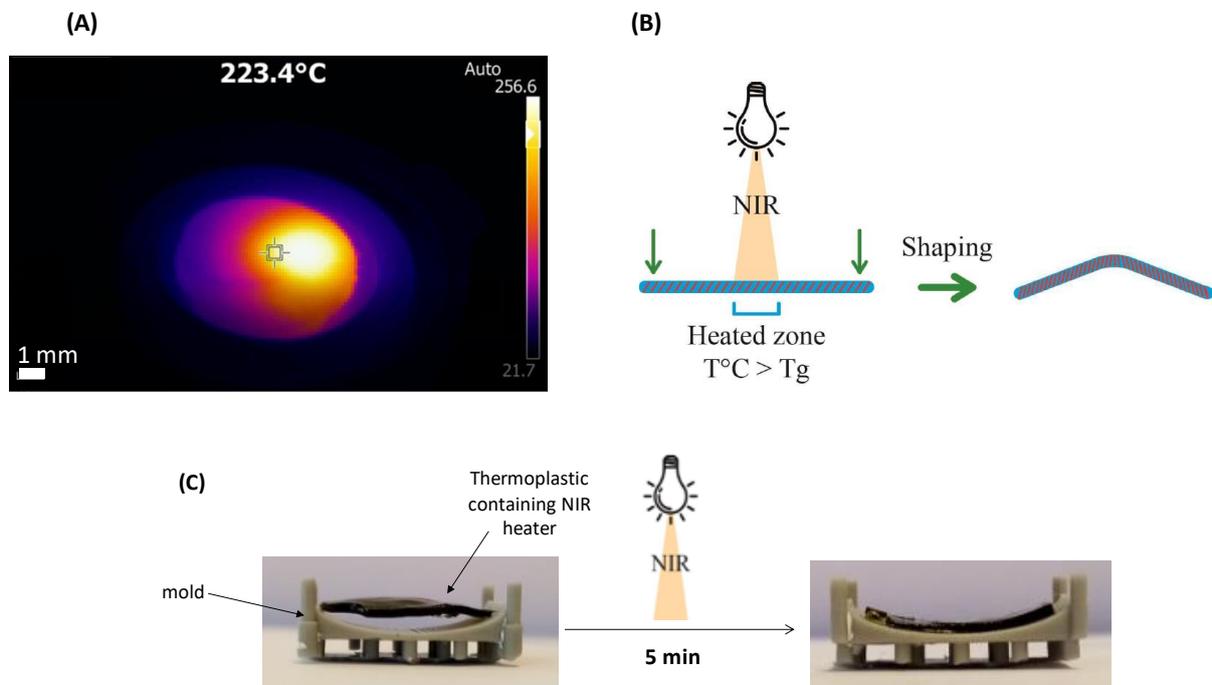


Figure 7. (A) spatial control of the temperature observed during irradiation of a GLYFOMA-based thermoplastic polymer with a NIR light and observed by thermal imaging experiments; (B) principle of this spatial control for the shaping of a thermoplastic in its central part under NIR irradiation; (C) example of shaping upon NIR light for a GLYFOMA-based thermoplastic with IR-813 (0.1%_{wt}) as heater upon LED@850 nm (1 W.cm^{-2}).

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

Some self-healing experiments have also been carried out in order to characterize the ability of the polymer films to recover their initial shape by chain mobility above the T_g . In this aim, scratches of around 100 μm depth and 500 μm width has been made and could be very efficiently healed just by irradiating the surface with a NIR light. As shown in the Figure 8A, after only 10 minutes of NIR irradiation at 785 nm (2.55 W.cm^{-2}), the scratches were already healed. Evolution of a scratch upon NIR irradiation at 785 nm is given in the Figure 8B. This self-healing ability is possible as the temperature reached by the thermoplastic was higher than its T_g (more than 100°C above the T_g in this case). These results bode good future for thermoplastics self-healing, shaping and/or reprocessing upon NIR light. Another example of photothermal effect in methylmethacrylate (MMA) based thermoplastic is given in Annexe 10 to highlight the versatility of the proposed approach.

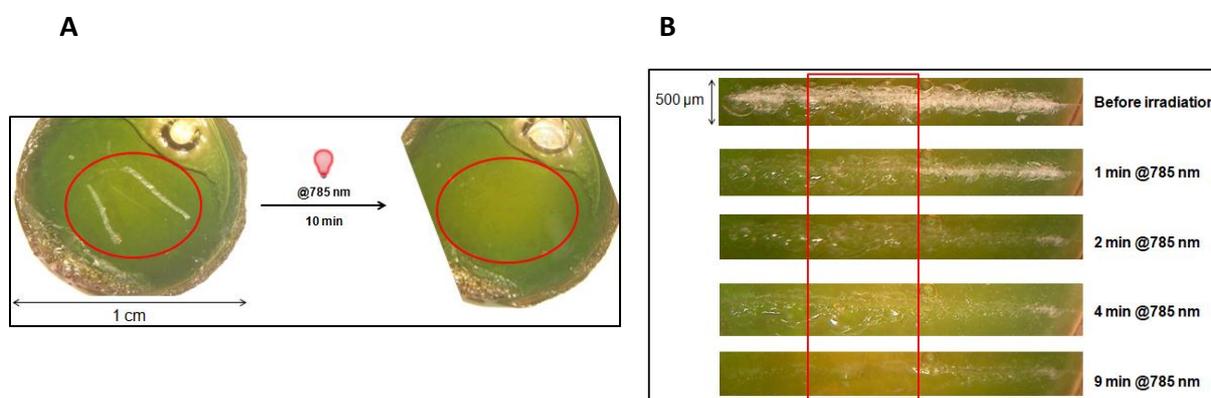
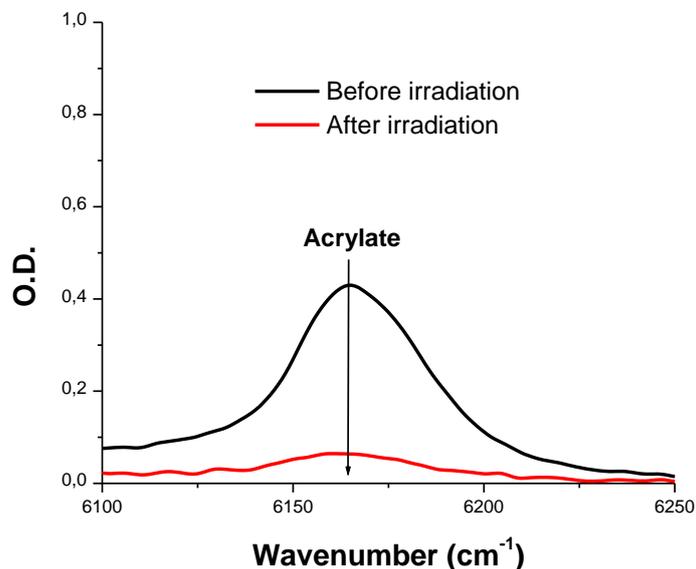


Figure 8. Self-healing of a scratched GLYFOMA-based thermoplastic with 0.1%_{wt} of IR-813 upon NIR light irradiation at 785 nm and 2.55 W.cm^{-2} .

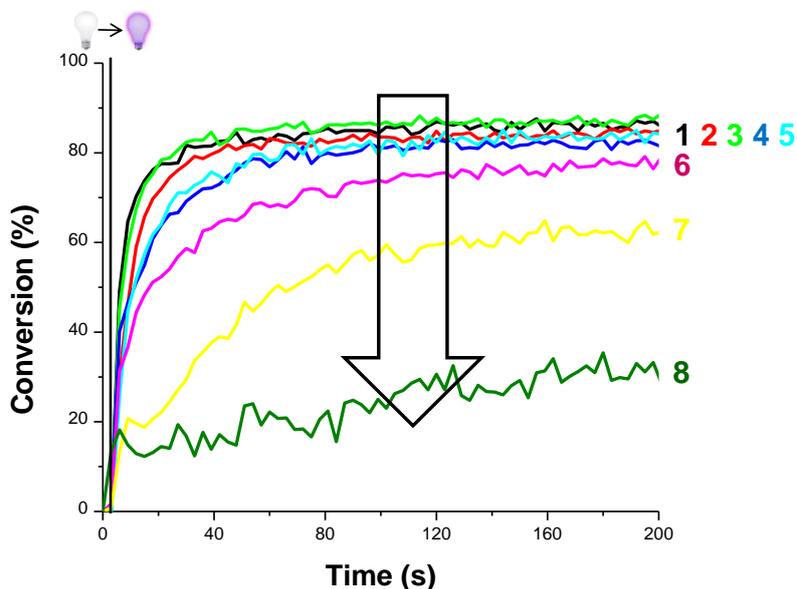
V. Conclusion

In conclusion, internal temperature of different polymers (thermosets or thermoplastics) could be finely tuned by using low NIR heater content ($< 0.1\%_{wt}$). By mean of a careful selection of the NIR dye structure, the concentration but also the excitation wavelength and the irradiance, for the first time, the heat released inside the polymer matrix could be precisely controlled (from the light intensity and heater concentration; Figure 3 & 5) leading to unprecedented activation possibilities of thermoplastics. The good thermal stability of SQ and IR-813 coupled with the low glass transition temperature of the thermoplastics used in this work allowed a large flexibility in the operating temperature for reprocessing. Notably, to evidence the pertinence of the strategy, two selected examples were given through bonding/debonding and self-healing applications. IR-813 was found to be more effective upon irradiation at short NIR wavelengths (785-850 nm) whereas SQ was more effective at longer NIR wavelengths (850-1064 nm). The use of this fully controlled photothermal effect induced by well-selected NIR organic heaters will be investigated for the recycling and the reshaping of other plastics (*e.g.* thermoplastics of different T_g) in forthcoming works.

VI. Annexe

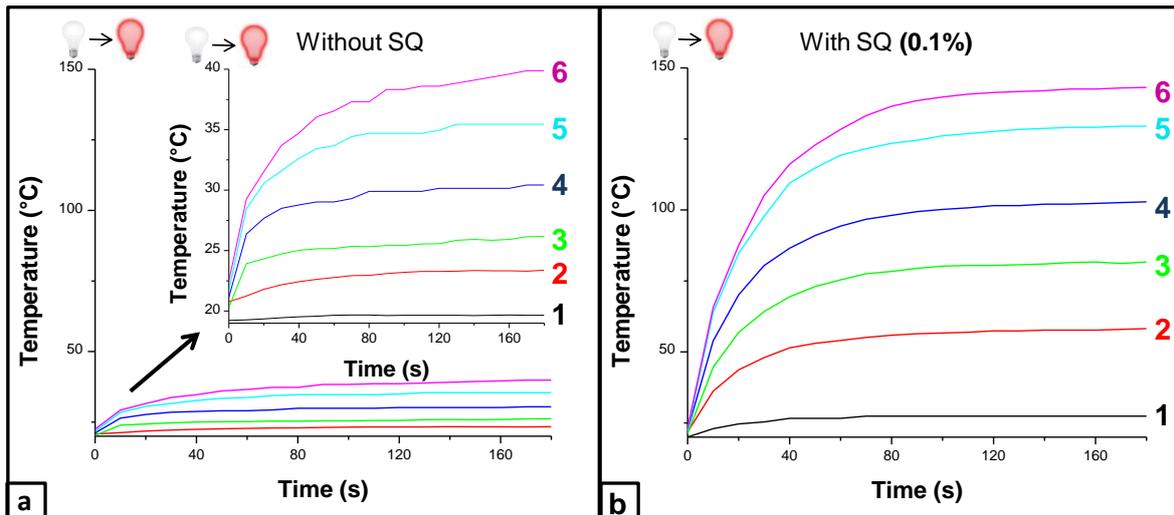


Annexe 1. FTIR measurements between 6000 and 6500 cm⁻¹ for TMPTA based samples in the presence of BAPO (1% wt) before and after irradiation.

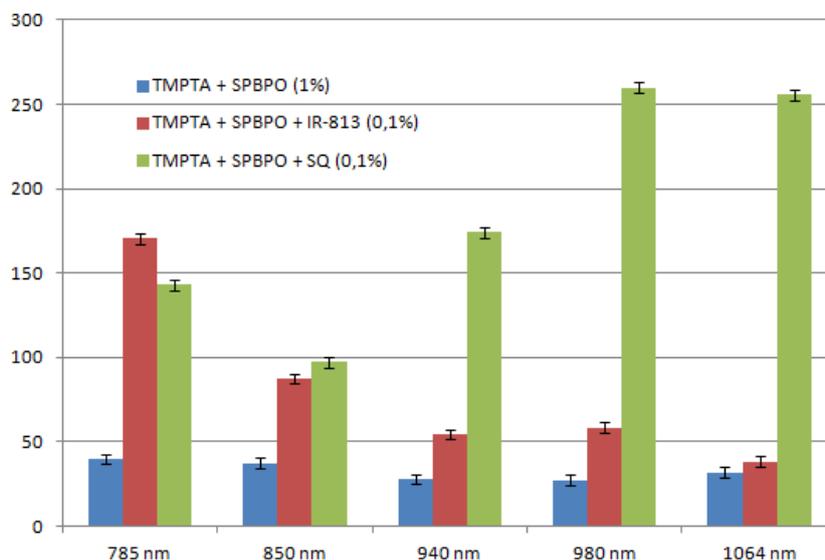


Annexe 2. Photopolymerization profiles (acrylate C=C function conversion versus irradiation time) for TMPTA samples in the presence of BAPO (1% wt) and SQ at (1) 0% wt, (2) 0.01% wt, (3) 0.02% wt, (4) 0.04% wt, (5) 0.05% wt, (6) 0.08% wt, (7) 0.1% wt and (8) 0.2% wt ; 2 mm thick samples ; laminate ; irradiation upon a laser diode at 405 nm ($t = 0$ s, 450 mW.cm⁻²). Beginning of irradiation at $t = 3$ s.

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

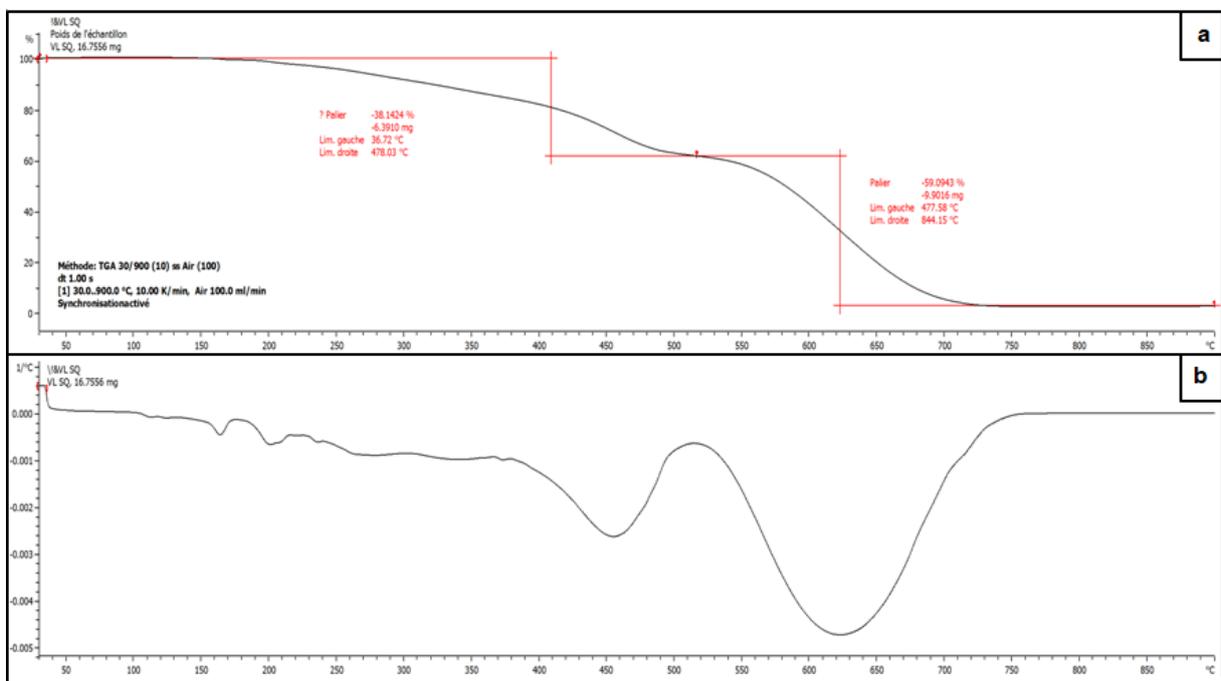
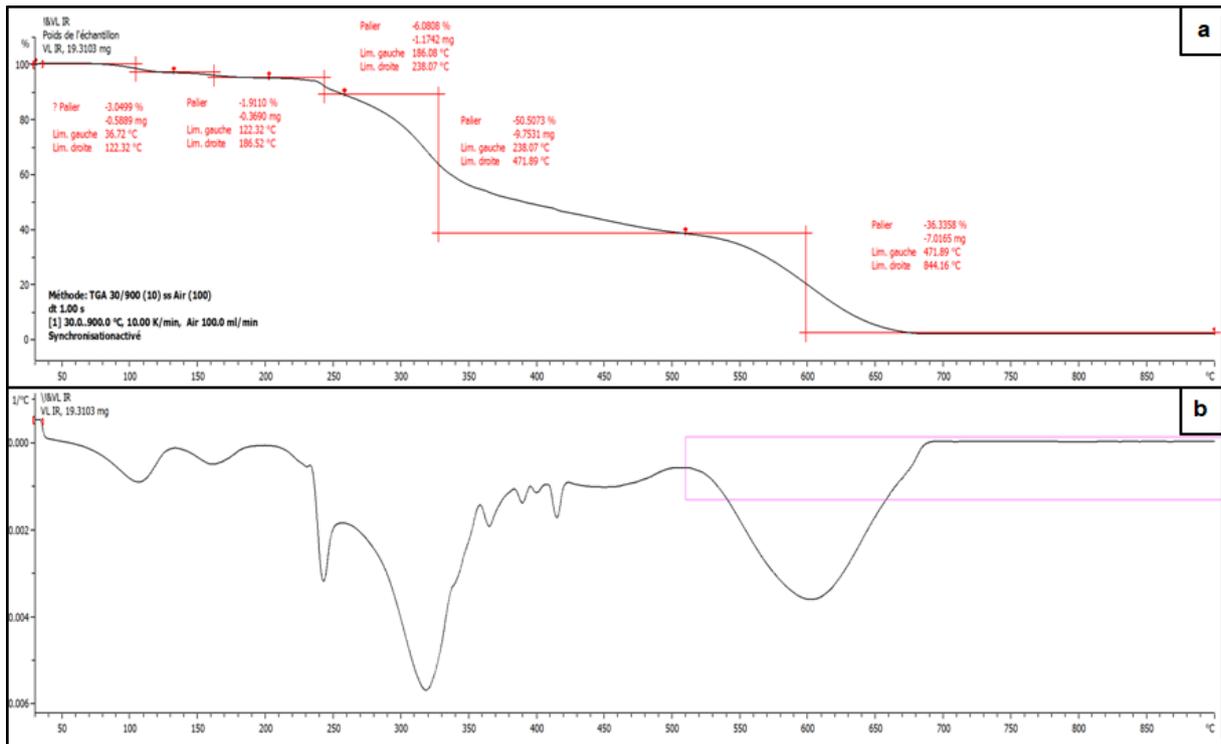


Annexe 3. (a) Temperature versus irradiation time for TMPTA-based polymers under different irradiances of NIR irradiation at 785 nm without additional heater. (b) Temperature versus time for TMPTA-based polymers under different irradiances of NIR light at 785 nm in the presence of SQ (0.1%_{wt}). (1) $I = 0.4 \text{ W.cm}^{-2}$; (2) $I = 0.8 \text{ W.cm}^{-2}$; (3) $I = 1.2 \text{ W.cm}^{-2}$; (4) $I = 1.6 \text{ W.cm}^{-2}$; (5) $I = 2.4 \text{ W.cm}^{-2}$; (6) $I = 2.55 \text{ W.cm}^{-2}$. The irradiation starts at $t = 0 \text{ s}$.

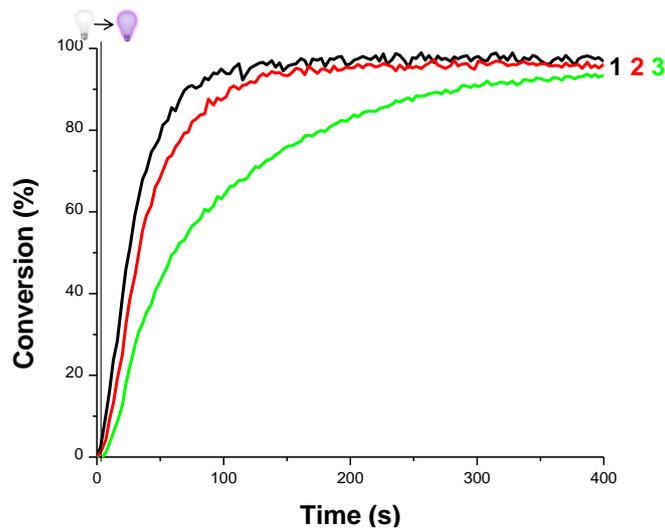


Annexe 4. Maximal temperature reached for the TMPTA-based polymers in the presence of heater (0.1%_{wt}) under several NIR wavelengths. The irradiance was 2.55 W.cm^{-2} at 785 nm, 1 W.cm^{-2} at 850 nm, 2.16 W.cm^{-2} at 940 nm, 3.12 W.cm^{-2} at 980 nm and 3.12 W.cm^{-2} at 1064 nm.

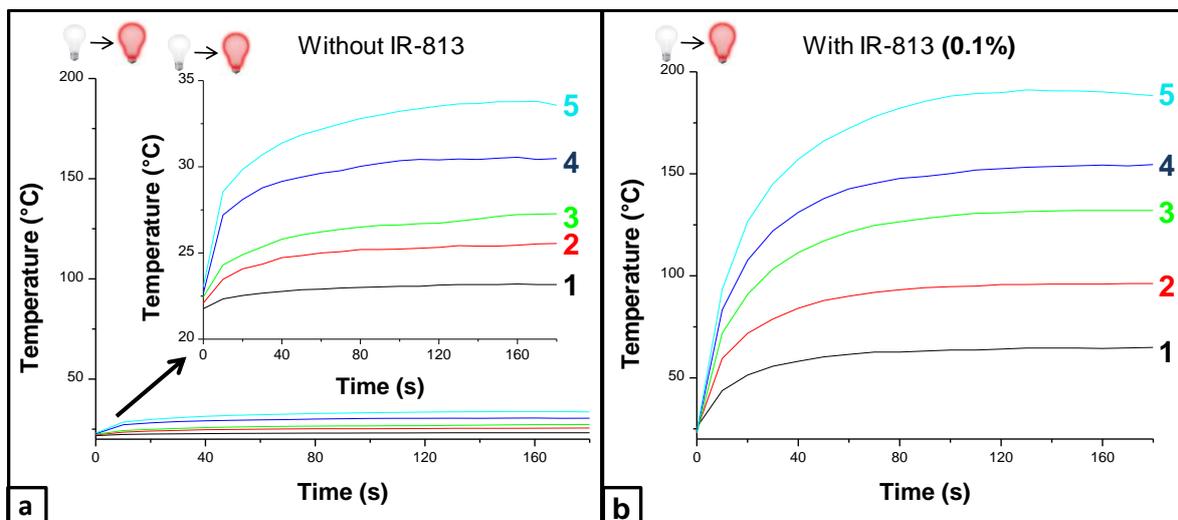
Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique



Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

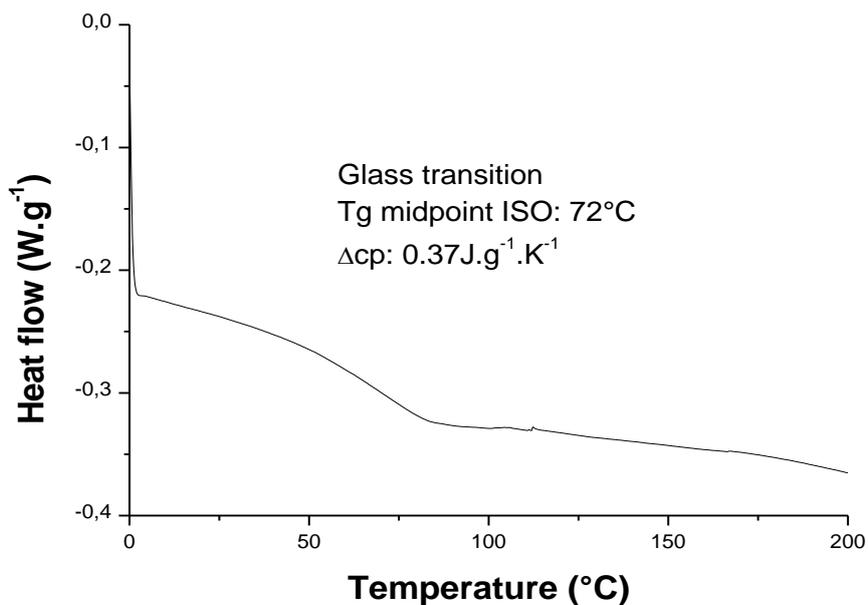


Annexe 6. Photopolymerization profiles (acrylate C=C function conversion versus irradiation time) for GLYFOMA-based samples in the presence of crayvallac SLT (1% wt), BAPO (1% wt) and IR-813 at (1) 0% wt, (2) 0.05% wt, (3) 0.1% wt; 2 mm thick samples ; in laminate ; irradiation upon a laser diode at 405 nm ($t = 0$ s, 450 mW.cm^{-2}). The irradiation starts at $t = 2$ s.

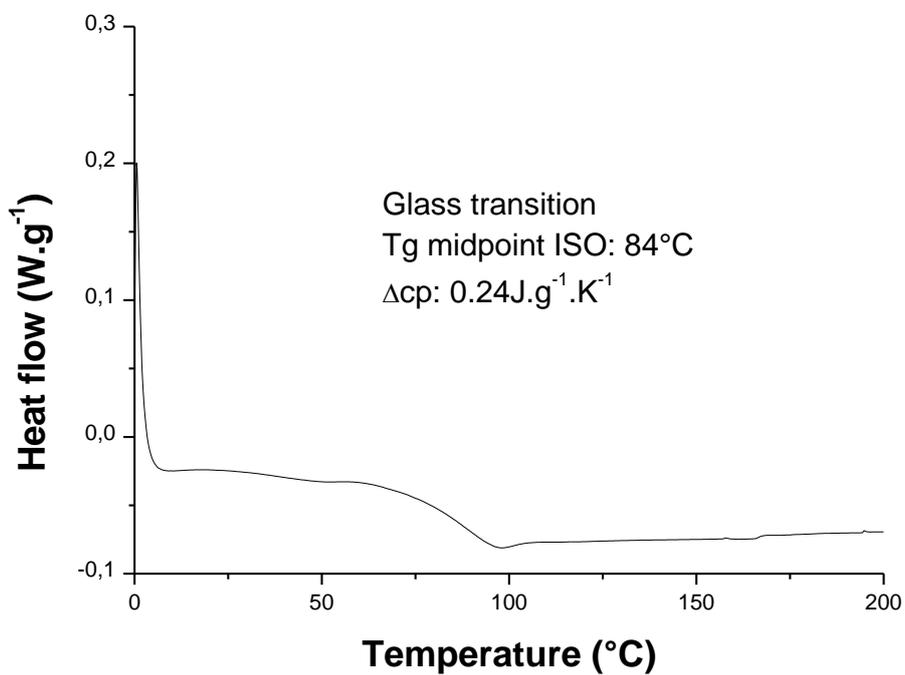


Annexe 7. (a) Temperature versus irradiation time for GLYFOMA-based polymers under different irradiances of NIR irradiation at 785 nm without additional heater. (b) Temperature versus time for GLYFOMA-based polymers under different irradiances of NIR light at 785 nm in presence of IR-813 (0.1% wt). (1) $I = 0.4 \text{ W.cm}^{-2}$; (2) $I = 0.8 \text{ W.cm}^{-2}$; (3) $I = 1.2 \text{ W.cm}^{-2}$; (4) $I = 1.6 \text{ W.cm}^{-2}$; (5) $I = 2 \text{ W.cm}^{-2}$. The irradiation starts from $t = 0$ s.

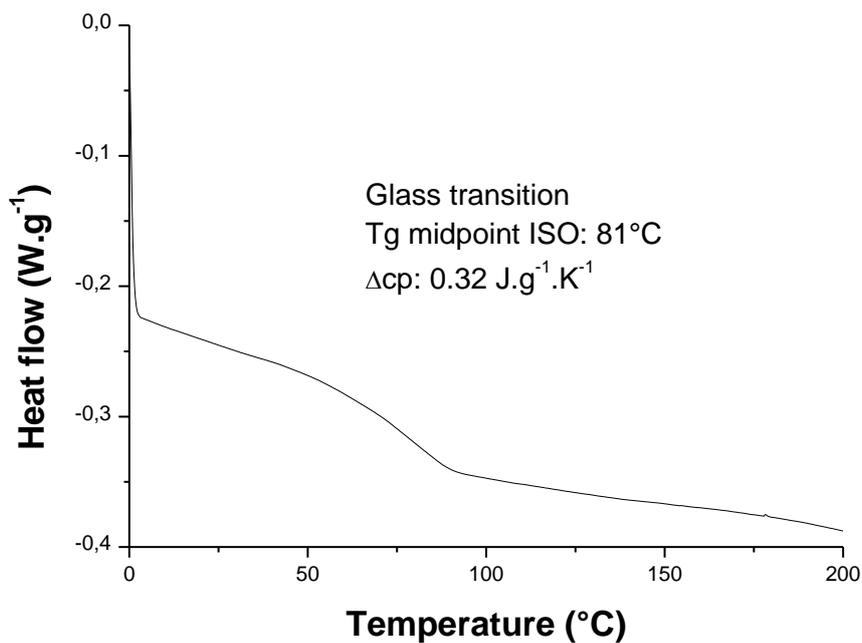
Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique



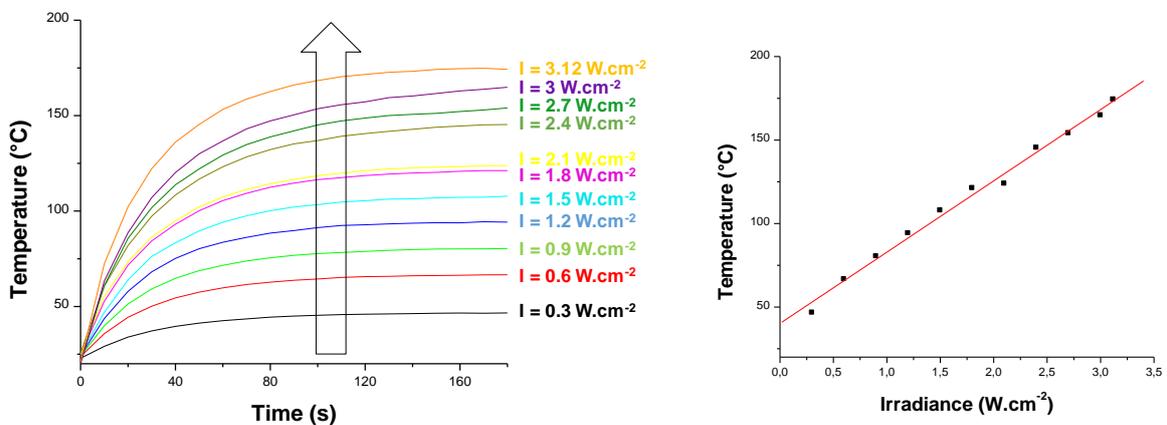
Annexe 8A. DSC graph under N₂ of GLYFOMA-based polymer from 0°C to 200°C with a rise in temperature of 10 K.min⁻¹.



Annexe 8B. DSC graph under N₂ of GLYFOMA-based polymer in the presence of IR-813 (0.05%_{wt}) from 0°C to 200°C with a rise in temperature of 10 K.min⁻¹.



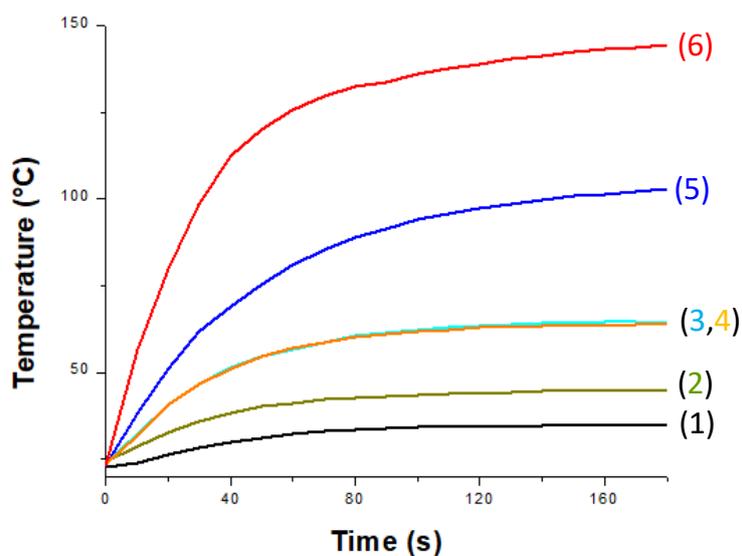
Annexe 8C. DSC graph under N₂ of GLYFOMA-based polymer in the presence of SQ (0.05%_{wt}) from 0°C to 200°C with a rise in temperature of 10 K.min⁻¹.



Annexe 9. Temperature versus irradiation time for GLYFOMA-based polymers under different irradiances of NIR irradiation at 980 nm in the presence of SQ (0.1%_{wt}). The irradiation starts at t = 0

s.

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique



Annexe 10. Temperature versus irradiation time for methylmethacrylate (MMA)-based polymers for different NIR heaters at 785 nm (2.55 W.cm^2); without NIR dye (curve 1); SQ (0.02%_{wt}) (curve 2); IR813 (0.02%_{wt}) (curve 3); SQ (0.05%_{wt}) (curve 4); IR813 (0.05%_{wt}) (curve 5); SQ (0.1%_{wt}) (curve 6).

The irradiation starts at $t = 0 \text{ s}$.

VII. Références

- [1] Bonardi, A.-H., Bonardi, F., Morlet-Savary, F., Dietlin, C., Noirbent, G., Grant, T. M., Fouassier, J.-P., Dumur, F., Lassard, D.H., Gigmes, D., Lalevée, J. *Photoinduced Thermal Polymerization Reactions*. *Macromolecules* 2018, 51(21), 8808-8820.
- [2] Bonardi, A.-H., Bonardi, F., Dumur, F., Gigmes, D., Fouassier, J.-P., Lalevée, J. *Fillers as Heaters for Photothermal Polymerization upon NIR Light*. *Macromolecular Rapid Communications* 2019, 40(23), 1900495.
- [3] Bonardi, A.-H., Bonardi, F., Noirbent, G., Dumur, F., Dietlin, C., Gigmes, D., Fouassier, J.-P., Lalevée, J. *Different NIR Dye Scaffolds for Polymerization Reactions under NIR Light*. *Polymer Chemistry* 2019, 10(47), 6505-6514.
- [4] Devezas, T.C., Vaz, A.M., Magee, C.L. In: *Industry 4.0*, Springer, Berlin, GER 2017.
- [5] *Plastics : the Facts 2007*. www.plasticseurope.org, accessed date: 04 February 2020.
- [6] *Plastics : the Facts 2018*. www.plasticseurope.org, accessed date: 04 February 2020.
- [7] Maris, J., Bourdon, S., Brossard, J.-M., Cauret, L., Fontaine, L., Montembault, V. *Mechanical Recycling: Comptabilisation of Mixed Thermoplastic Wastes*. *Polymer Degradation and Stability* 2018, 147, 245-266.
- [8] Huysman, S., Debaveye, S., Schaubroeck, T., De Meester, S., Ardente, F., Mathieux, F., Dewulf, J. *The Recyclability Benefit Rate of Closed-Loop and Open-Loop Systems: A Case Study on Plastic Recycling in Flanders*. *Ressources, Conservation and Recycling* 2015, 101(C), 53-60.

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

- [9] Gradus, R., Nillesen, P., Dijkgraaf, E., van Koppen, R. A. *Cost-effectiveness Analysis for Incineration or Recycling of Dutch Household Plastic Waste*. *Ecological Economics* 2017, 135(C), 22-28.
- [10] Gawande, A., Zamare, G., Renge, V.C., Tayde, S., Bharsakale, G. *An Overview On Waste Plastic Utilization in Asphaltting of Roads*. *Journal of Engineering Research and Studies* 2012, 3(2), 01-05.
- [11] Li, K., Xu, Z., Zhao, S., Meng, X., Zhang, R., Li, J., Leng, J., Zhang, G., Cao, D., Sun, R. *Biomimetic, recyclable, highly stretchable and self-healing conductors enabled by dual reversible bonds*. *Chemical Engineering Journal* 2019, 371, 203-212.
- [12] Zhang, Y., Yin, X-Y., Zheng, M., Moorlag, C., Yang, J., Wang, Z.L. *3D printing of thermoreversible polyurethanes with targeted shape memory and precise in situ self-healing properties*. *Journal of Materials Chemistry A* 2019, 7, 6972.
- [13] Feng, L., Yu, Z., Bian, Y., Lu, J., Shi, X., Chi, C. *Self-healing behaviour of polyurethanes based on dual actions of thermo-reversible Diels-Alder reaction and thermal movement of molecular chains*. *Polymer* 2017, 124, 48-59.
- [14] Luo, X., Mather, P.T. *Shape Memory Assisted Self-Healing Coating*. *ACS Macro Lett.* 2013, 2(2), 152-156.
- [15] Kong, D., Li, J., Guo, A., Zhang, X., Xiao, X. *Self-healing high temperature shape memory polymer*. *European Polymer Journal* 2019, 120, 109279.
- [16] Dong, Y., Gong, M., Huang, D., Gao, J., Zhou, Q. *Shape memory, self-healing property, and NIR photothermal effect of epoxy resin coating with polydopamine@polypyrrole nanoparticles*. *Progress in Organic Coatings* 2019, 136, 105232.

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

- [17] Bai, Y., Zhang, J., Wen, D., Gong, P., Liu, J., Ju, J., Chen, X. *A reconfigurable, self-healing and near-infrared light responsive thermoset shape memory polymer*. *Composite Science and Technology* 2020, 187, 107940.
- [18] Yang, S., Du, X., Du, Z., Zhou, M., Wang, H., Yan, B. *Robust, stretchable and photothermal self-healing polyurethane elastomer based on furan-modified polydopamine nanoparticles*. *Polymer* 2020, 190, 122219.
- [19] Peng, P., Zhang, B., Cao, Z., Hao, L., Yang, F., Jiao, W., Liu, W., Wang, R. *Photothermally induced scratch healing effects of thermoplastic nanocomposites with gold nanoparticles*. *Composites Science and Technology* 2016, 133, 165-172.
- [20] Zare, Y. *Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties*. *Composites : Part A* 2016, 84, 158-164.
- [21] Punetha, V.D., Ha, Y-M., Kim Y-O., Jung, Y.C., Cho, J.W. *Rapid remote actuation in shape memory hyperbranched polyurethane composites using cross-linked photothermal reduced graphene oxide networks*. *Sensors and Actuators B : Chemical* 2020, 321, 128468.
- [22] Punetha, V.D., Ha, Y-M., Kim Y-O., Jung, Y.C., Cho, J.W. *Interaction of photothermal graphene networks with polymer chains and laser-driven photo-actuation behavior of shape memory polyurethane/epoxy/epoxy-functionalized graphene oxide nanocomposites*. *Polymer* 2019, 181, 121791.
- [23] Bonardi, A-H., Bonardi, F., Dumur, F., Gigmes, D., Fouassier, J-P., Lalevée, J. *Fillers as Heaters for Photothermal Polymerization upon NIR Light*. *Macromolecular Rapid Communications* 2019, 40(23), 1900495.

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

- [24] Bonardi, A-H., Dumur, F., Grant, T.M., Noirbent, G., 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.
- [25] Pan, Y., Fan, S., Wang, Q., Oprych, D., Feilen, A., Reiner, K., Keil, D., Slominsky, Y.L., Popov, S., Zou, Y., Strehmel, B. *NIR-Sensitized Activated Photoreaction between Cyanines and Oxime Esters : Free-Radical Photopolymerization*. *Angewandte Chemie International Edition* 2020, 59, 11440-11447.
- [26] Yuan, A., Wu, J., Tang, X., Zhao, L., Xu, F., Hu, Y. *Application of Near-Infrared Dyes for Tumor Imaging Photothermal, and Photodynamic Therapies*. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2013, 102(1), 06-28.
- [27] Jiyang, Y., Duan, X., Bai, J., Tian, H., Ding, D., Geng, Y. *Polymerization-induced phototherapy : A non-donor-acceptor approach to highly effective near-infrared photothermal conversion nanoparticles*. *Biomaterials* 2020, 255, 120179.
- [28] Zhang, X., Si, Z., Wang, Y., Li, Y., Xu, C., Tian, H. *Polymerization and coordination synergistically constructed photothermal agents for macrophages-mediated tumor targeting diagnosis and therapy*. *Biomaterials* 2021, 264, 120382.
- [29] Schmitz, C., Halbhuber, A., Keil, D., Strehmel, B. *NIR-Sensitized Photoinitiated Radical Polymerization and Proton Generation with Cyanines and LED Arrays*. *Progress in Organic Coatings* 2016, 100, 32-46.
- [30] Bonardi, A-H., Bonardi, F., Morley-Savary, F., Dietlin, C., Noirbent, G., Grant, T.M., Fouassier, J-P., Dumur, F., Lessard, B.H., Gignes, D., Lalevée, J. *Photoinduced Thermal Polymerization Reactions*. *Macromolecules* 2018, 51(21), 8808-8820.

Chapitre 1. Bénéfices de l'activation photothermique

[31] Strassel, K., Kaiser, A., Jenatsch, S., Véron, A.C., Anantharaman, S.B., Hack, E., Diethelm, M., Nüesch, F., Aderne, R., Legnani, C., Yakunin, S., Cremona, M., Hany, R. *Squaraine Dye for a Visibly Transparent All-Organic Optical Upconversion Device with Sensivity at 1000 nm*. ACS Applied Materials & Interfaces 2018, 10, 11063-11069.

CHAPITRE 2. MODIFICATION DE FORME DE POLYMÈRES DANS LE PROCHE-INFRA-ROUGE

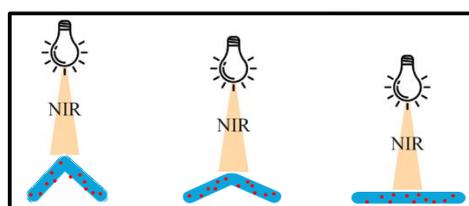
I. Résumé

Habituellement, la mise en forme ainsi que le retraitement des polymères sont associés à des coûts énergétiques élevés qui limitent leur utilisation pratique. Dans ce chapitre, une nouvelle approche basée sur l'activation proche-infrarouge du matériau en présence d'un colorant proche-infrarouge est proposée. Cette approche est très efficace car elle génère un effet photothermique permettant de dépasser aisément la T_g d'un polymère thermoplastique sous irradiation LED proche-infrarouge respectueuse de l'environnement. En raison de cette activation photothermique, la modification de forme peut être contrôlée spatialement. En effet, il est possible de n'irradier que les parties désirées, empêchant l'échauffement de l'échantillon dans son ensemble.

Cependant, il n'est pas forcément nécessaire de dépasser la T_g pour modifier la forme de polymères. L'effet photothermique peut également être utilisé pour déshydrater des polymères tels que les hydrogels et ainsi provoquer un rétrécissement de ces derniers. Pour rappel, les hydrogels sont des polymères capables de gonfler lorsqu'ils sont en contact avec l'eau. En effet, l'eau peut s'infiltrer dans le polymère et provoquer une plastification des chaînes polymères par diffusion des molécules entre les centres de réticulation.[1] Cette diffusion entraîne notamment le gonflement du polymère.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

Dans cette étude, la forme de différents polymères thermoplastiques a dans un premier temps été modifiée à l'aide d'un colorant organique proche-infrarouge couplé à une source proche-infrarouge. Le colorant organique utilisé en tant qu'agent photothermique permet d'atteindre des températures bien supérieures à la T_g des différents polymères de cette étude (Figure 1). De plus, la modification de forme est un processus totalement réversible par réirradiation proche-infrarouge.



NIR light for Polymer Shaping and Re-Processing Applications

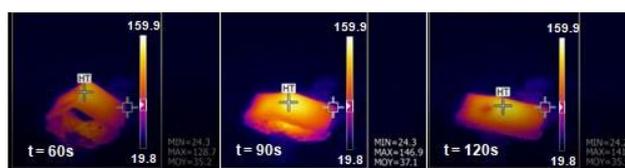


Figure 1. Modification de forme d'un polymère thermoplastique sous irradiation proche-infrarouge.

Dans un second temps, d'autres exemples de modification de forme ont été réalisés pour souligner le potentiel de cette méthode. Les propriétés du colorant proche-infrarouge ont ainsi été utilisées pour déshydrater un hydrogel. En effet, une déshydratation totale a pu être atteinte en présence de colorant proche-infrarouge après seulement 3 minutes d'irradiation proche-infrarouge tandis que l'hydrogel n'était déshydraté qu'entre 20% et 50% en absence de colorant.

Les travaux réalisés lors de ce deuxième chapitre ont permis la publication de l'article « **Near-infrared light for polymer re-shaping and re-processing applications** » publié dans le journal « **Journal of Polymer Science** ».

II. Introduction

The plastic production has grown from 2 million tons in 1950 to more than 380 million tons in 2015 (+19 000%).[2] In this environment, the recycling of plastics constitutes a challenge for the society. First, less than 40% of plastics are recycled in Europe and less than 10% in the world.[3][4] Furthermore, the recycling yield is not perfect due to some wastes during the recycling process.[5] Moreover, recycled plastics quality is highly influenced by the waste quality and recycled plastics have sometimes to be mixed up with virgin plastics to be efficient.[6] Additionally, some additives can either be consumed in the initial lifetime, be degraded during the recycling process or degrade a new plastic from a blend.[7] Finally, plastics are often recycled into non-recyclable plastics so that closed-loop recycling constitutes only a very low part of the recycling.[8]

Free-radical polymerization (FRP) has been widely studied since its discovery one century ago.[9][10] However, the development of ecofriendly processes has been at the core of debates with the awareness of the global warning some decades ago. In this context, the use of light to induce FRP, called photopolymerization, has been the first thought to overcome hard polymerization conditions. In fact, photopolymerization offers noteworthy benefits over conventional FRP approaches. From an environmental perspective, the energy consumption and the release of volatile compounds are highly reduced.[11] Moreover, photopolymerizations are quite fast and require little space (*e.g.* use in dental materials). However, UV-light includes some severe drawbacks. In such cases, eyes and skin can be damaged and ozone is produced by wavelengths under 250 nm which is deleterious for both health and environment. For these reasons, photopolymerization induced by visible and near-infrared light has been more and more reported in the literature during the last years.[12-15]

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

In this context of safe and environmentally friendly processes, Near-infrared (NIR) light possesses many strengths. First, NIR wavelengths are highly penetrating into polymers in comparison with shorter wavelengths.[16] Second, the light-to-heat conversion is known to be highly efficient in the NIR range (called photothermal effect). Third, this photothermal effect can be spatially controlled in the irradiating areas.[17] Moreover, this latter effect can be activated on demand by turning on or off the light source. Finally, NIR wavelengths are less dangerous for health and these light sources are usually more efficient than the UV ones. For all of these strengths and with all of the actions taken tending towards greater safety and environment protection, NIR light will probably be used in more and more fields in the future. It is already used for a few years in some fields such as biology with bioimaging applications, chemistry through photocatalysis, medicine with photothermal therapy and materials through self-healing applications using graphene oxide or nanoparticles.[18-24]

Especially, NIR light could be used for the shaping of polymers. Indeed, NIR light is used for polymer synthesis but not really for the reprocessing of polymers. However, the light-to-heat conversion provided by an efficient NIR system and the associated spatial control offer attractive perspectives. Indeed, the polymer reprocessing is mainly carried out over thermal treatments. Besides, smart materials with shape memory ability have granted more and more attention in the past few years.[25][26] More specifically, the shape memory ability of hydrogels are particularly studied due to their potential biomedical applications.[27][28] Indeed, the elasticity conferred by the partial rigidity and the non-toxicity of hydrogels are of great interest in such applications, notably for the controlled release of the active substance in the body. Some studies have already reported the interest of NIR light in hydrogels to achieve a thermal response but this latter is still not fully optimized.[29-31]

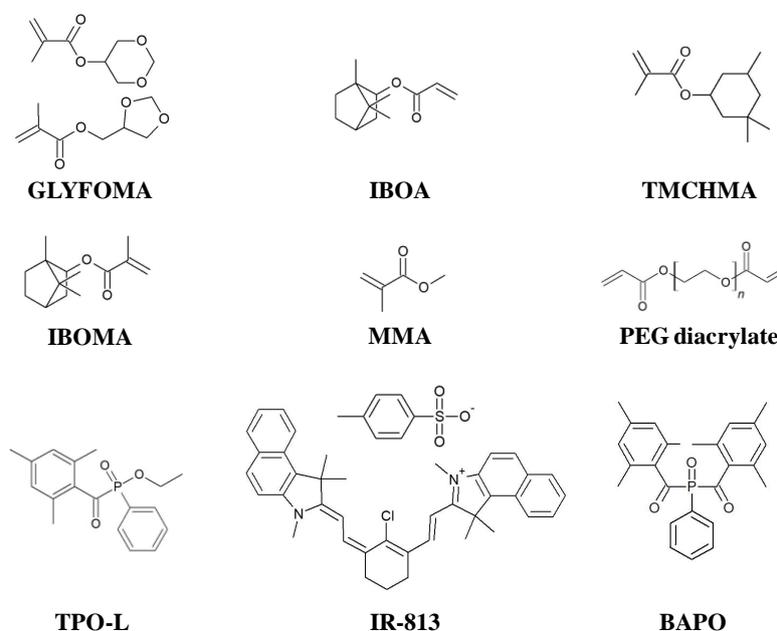
Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

In a previous study, we proposed the use of NIR organic dyes (fully soluble in the polymers) to generate a strong photothermal effect.[17] Indeed, controllable temperatures could be reached by the polymer under NIR light compared to graphene oxide and nanoparticles often used to produce this photothermal effect.[23][24] In the present study, we used the photothermal effect produced by a NIR organic dye *in situ* embedded in a thermoplastic polymer or a hydrogel for re-processing applications. Indeed, polymers could be shaped under a short irradiation period with a specific NIR light. This shaping was fully reversible on demand by re-irradiating upon NIR light. Furthermore, the NIR dye has been used in hydrogel for shape memory experiments. By converting light to heat in the hydrogels, high temperatures could be reached to quickly remove the water from samples by dehydration. Since hydrogels are swelled by water absorption, the dehydration led the samples to return their initial shapes.

III. Partie expérimentale

1. Composés chimiques

Isobornyl methacrylate (IBOMA), 3,3,5-trimethyl cyclohexyl methacrylate (TMCHMA) and polyethylene glycol diacrylate (SR610) were obtained from Sartomer-Europe, *bis*(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide (BAPO) and ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphinate (TPO-L) were purchased from Lambson Ltd (UK), IR-813 *p*-toluenesulfonate (IR-813) was supplied from Tokyo Chemical Industry (TCI-Europe), MMA and crayvallac SLT were provided from Arkema, glycerol formal methacrylate (GLYFOMA) was obtained from Evonik and isobornyl acrylate (IBOA) came from Allnex. Chemical structures of these molecules are presented in the Scheme 1, except that of the crayvallac SLT which was used as a thickener in GLYFOMA formulations.



Scheme 1. Chemical structures of monomers (GLYFOMA, IBOA, TMCHMA, IBOMA, MMA and PEG diacrylate), NIR heater (IR-813) and photoinitiators (TPO-L, BAPO) used in this study.

2. Préparation des polymères

For the preparation of thermoplastics, monofunctional monomers were selected and the thermoplastics were generated by a photopolymerization process. The photoinitiator and the NIR heater (IR-813) were added in the formulation and for GLYFOMA, a thickener (crayvallac SLT) agent was used to increase the viscosity of the sample. Finally, the samples were irradiated 10 minutes upon LED @405 nm in a silicone mold covered by a polypropylene film to avoid the oxygen inhibition.

For hydrogels preparation, a PEG-diacrylate leading to a PEG-based polymer was used. Then, the photoinitiator and the NIR heater (IR-813) were added in the formulation. Afterwards, a computer-controlled and programmed laser diode with a spot size of about 50 μm was used at 405 nm ($110 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) for a spatially controlled irradiation to produce specific “Z” 3D patterns deposited on a homemade resin tank. The surface area of the dry state polymer is 8 cm^2 and the thickness was 1 mm.

For GLYFOMA, IBOA, IBOMA, TMCHMA and PEG diacrylate, 1%_{wt} of BAPO as photoinitiator was used and the LED irradiance was $500 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ whereas 5%_{wt} of TPO-L was used as photoinitiator for MMA and the LED irradiance was $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

3. Spectroscopie RT-FTIR

In order to know the (meth)acrylate function conversion of the photosensitive formulations, photopolymerization experiments have been carried out in a mold at room temperature upon irradiation with a laser diode at 405 nm (450 mW.cm^{-2}). The mold was covered by a polypropylene film to avoid the oxygen inhibition. A Jasco 6600 real-time Fourier transformed infrared spectrometer (RT-FTIR) was used to follow in real time the C=C acrylate double bond conversion between 6100 and 6200 cm^{-1} during the irradiation time. Final polymers have a thickness of 2 mm.

4. Caméra thermique

The sample temperatures reached during the NIR irradiation experiments performed in this study have been followed by the Fluke TiX500 infrared thermal imaging camera. Irradiations with NIR light LED were done at a distance of 6 cm with the LED at 810 and 850 nm (NIR LED from Thorlabs).

5. Panneau de LED Phoseon

For larger irradiations at 810 nm, a Phoseon LED panel prototype was used (Annexe 1A). The light intensity of this prototype goes up to 9W. As shown in Annexe 1, there are 6 cm between the LED panel and the sample whereas its length is 15 cm and its width is 2 cm (Annexe 1B).

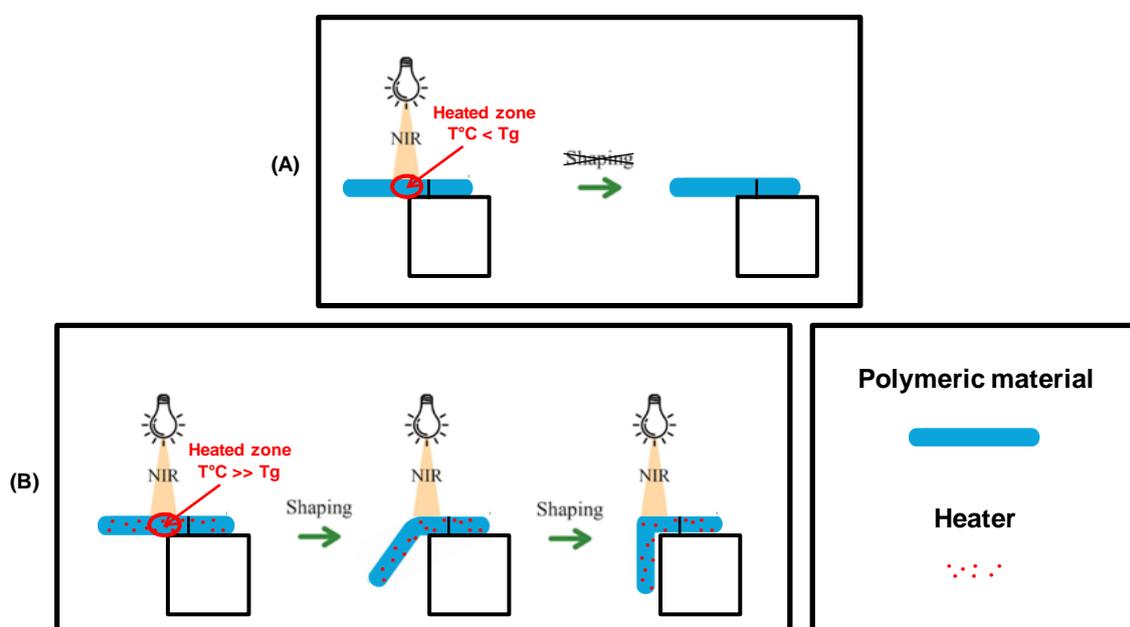
6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

To determine the glass transition temperature (T_g) of polymers, the DSC Mettler Toledo DSC1 and the Star software were used. A first run was performed out to erase their thermal background and a second one was carried out to determine the T_g with the tangent of the transition phase. DSC tests were performed from 0°C to 200°C under N_2 with a rise of temperature of 10°C.min⁻¹.

IV. Résultats et discussion

1. Le retraitement des polymères thermoplastiques

Scheme 2 summarizes the idea of using a NIR heater *in situ* embedded in a thermoplastic material. Since the NIR heater is not involved in the polymerization process, it can still be used to photothermally activate the generated polymers upon NIR light. The photopolymerization profiles of monomers used in this study are given in Annexe 2A-E. In absence of NIR heater, the polymeric material temperature should not exceed the glass transition temperature (T_g) upon NIR light (See Scheme 2A) whereas this T_g should be reached in the presence of heater (Scheme 2B). Therefore, we can expect the NIR activation of thermoplastics with *in situ* embedded heater to allow an efficient shaping/reprocessing of the polymer.



Scheme 2. (A) Behavior of heater-free polymer upon NIR irradiation. (B) Shaping/reprocessing of a polymer containing a NIR heater upon NIR irradiation.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

Irradiation of a GLYFOMA-based polymer upon NIR light was recorded by thermal imaging camera without NIR-heater (See Figure 2A) and compared to the situation in presence of NIR heater (Figure 2B). As expected, the shaping of the heater-free sample was not possible and a maximal temperature of 55°C could only be reached. Markedly, the shape could be easily modified in the presence of heater (See Figure 2B). These results are corroborated by temperature curves presented in Figure 2C. Indeed, the temperature reached by the NIR heater-free polymer is far below the T_g which makes the reshaping impossible. In contrast, the temperature reached by the polymer containing heater is much higher than the T_g so the shaping can theoretically be performed.

Then, this shaping/reprocessing behavior has been investigated for different thermoplastics based on other (meth)acrylate monomers (for IBOA, IBOMA, TMCHMA, MMA based polymers) and their behaviors upon NIR light are given in Annexe 3A-D. In the absence of heater, the shaping of all of these polymers was impossible. As for GLYFOMA-based polymers, IBOA, IBOMA, TMCHMA and MMA-based polymers could however be shaped under 1 minute of NIR irradiation in the presence of heater. For MMA, a partial degradation was noticed. However, the LED irradiance can be smartly controlled to avoid this degradation and achieve the folding.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

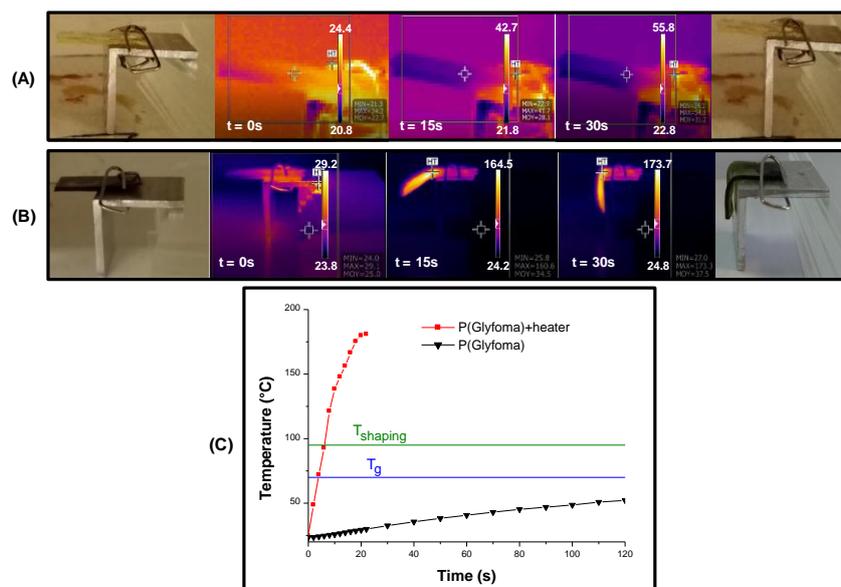


Figure 2. (A) Irradiation of GLYFOMA-based polymer (NIR heater-free sample) upon LED panel at 810 nm ($9\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). (B) Irradiation of GLYFOMA-based polymer containing IR-813 (0.1% wt) upon LED panel at 810 nm ($9\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). (C) Temperatures of GLYFOMA-based polymers upon LED panel (with and without NIR heater) at 810 nm ($9\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) in the irradiated area *versus* time. Irradiations start from $t = 0\text{ s}$.

The different temperatures reached by all of these polymers in the presence as well as in the absence of NIR heater are depicted in the Figure 3. These results clearly show a huge temperature difference between NIR heater-free polymers and polymers containing NIR dye. The data extracted from this figure are also given in the Table 1. The T_g of these polymers were determined by DSC (Annexe 4A-E). The DSC of MMA-based polymer shows a degradation after 170°C . T_{shaping} represents the temperature from which the shaping of the polymer starts to be observed by eyes and T_{max} the maximum temperature reached by each polymer. Finally, t_{ishaping} stands for the irradiation time required to observe the beginning of the shaping whereas t_{shaping} is the time required to entirely shape/reprocess the polymer. The most effective polymer is the GLYFOMA-based one. Indeed, the outstanding photothermal effect compared to other polymers allows an almost instant shaping upon NIR light (7 s after

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

the irradiation starts). Moreover, the shaping time to fold the polymer at 90° is really fast (29 s). However, the shaping times of the other polymers remain very fast (less than 1 min). If a longer shaping time is required, the intensity of the LED can simply be lowered since the heat generated by the heater is linear with the light intensity. Indeed, it has been shown in a previous study that light irradiance and maximal temperatures reached by the polymers followed a linear plot.[15] Thus, a lower irradiance will lead to lower temperatures. However, the light was only triggered one minute maximum whereas the temperature can still increase. Since the shaping of the polymer is influenced by the sample temperature, it will take place later for lower light irradiances. Furthermore, the shaping is faster at higher temperature for the same sample (*e.g.* the shaping will be faster at 200°C than 150°C).

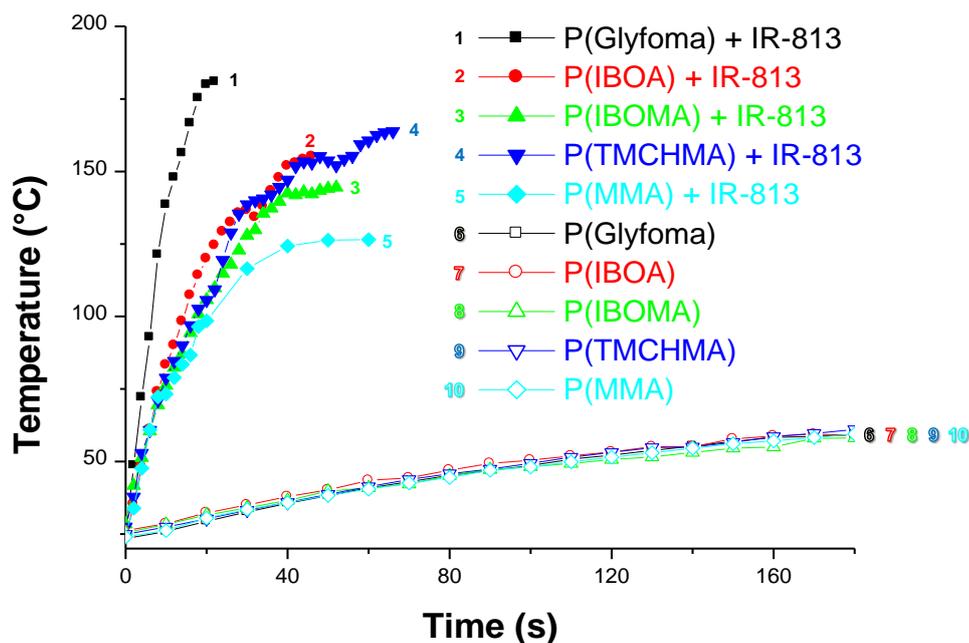


Figure 3. Temperature versus NIR irradiation time for (meth)acrylate-based polymers upon NIR light source at 810 nm ($9\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Irradiations start from $t = 0\text{ s}$. (1) GLYFOMA-based polymer in presence of IR-813 ($0.1\%_{\text{wt}}$) ; (2) IBOA-based polymer in presence of IR-813 ($0.1\%_{\text{wt}}$) ; (3) IBOMA-based polymer in presence of IR-813 ($0.1\%_{\text{wt}}$) ; (4) TMCHMA-based polymer in presence of IR-813 ($0.1\%_{\text{wt}}$) ; (5) MMA-based polymer in presence of IR-813 ($0.1\%_{\text{wt}}$) ; (6) GLYFOMA-based polymer ; (7) IBOA-based polymer ; (8) IBOMA-based polymer ; (9) TMCHMA-based polymer ; (10) MMA-based polymer. For (6)-(10): NIR heater-free samples.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

Table 1. Temperatures and times related to the shaping/reprocessing of the different polymers.

Colorant	T _g (°C)	T _{shaping} (°C)	T _{max} (°C)	t _{ishaping} (s)	t _{shaping} (s)
PolyGLYFOMA	84	95 ± 5	181 ± 5	7 ± 1	29 ± 1
PolyIBOA	92	108 ± 5	156 ± 5	16 ± 1	54 ± 1
PolyIBOMA	74	113 ± 5	149 ± 5	24 ± 1	57 ± 1
PolyTMCHMA	79	85 ± 5	164 ± 5	13 ± 1	54 ± 1
PolyMMA	79	84 ± 5	127 ± 5	16 ± 1	*

T_g: glass transition temperature

T_{shaping}: temperature from which the shaping of the polymer starts to be observed.

T_{max}: maximum temperature reached by the polymer.

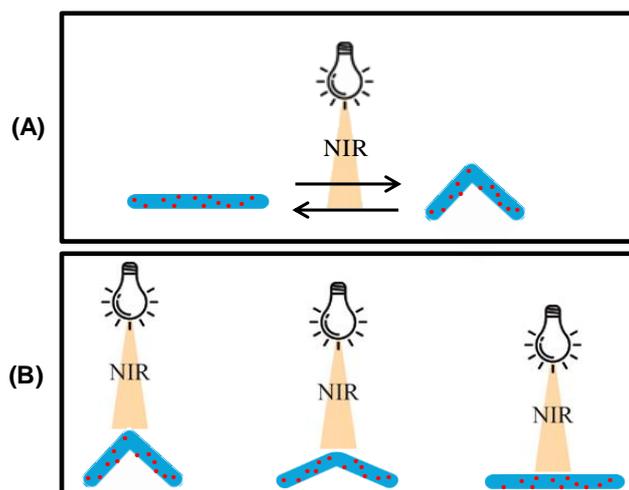
t_{ishaping}: irradiation time required to observe the beginning of the shaping.

t_{shaping}: time required to entirely shape the polymer.

*A small degradation is observed.

An experiment has been specifically designed to show the reversibility of the shaping process. Scheme 3A describes this cycle which can be separated in two parts. The first step consists in folding a polymer, as depicted in Scheme 2B. After this first step, Scheme 3B describes the way to make the polymer back to its initial shape (defolding) and complete the cycle.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge



Scheme 3. (A) Shaping cycle of polymer containing NIR heater. (B) Shaping experiment to unfold polymer in order to make it back to its initial shape.

To this end, a folded GLYFOMA-based polymer was placed upon irradiation with a LED@850 nm (1 W.cm^{-2}) and followed by thermal imaging camera (See Figure 4). Markedly, the NIR irradiation allows to restore the initial shape of the polymer without any additional external stimulus (See Figure 4).

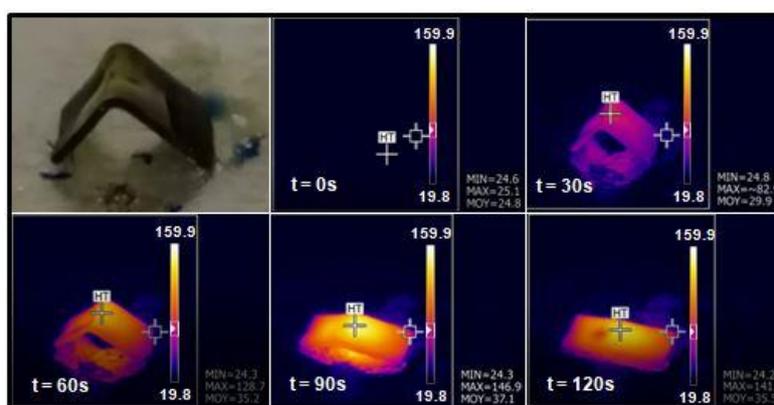
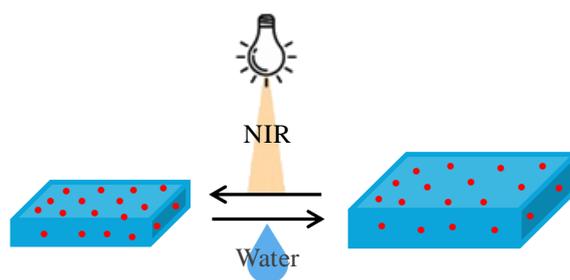


Figure 4. Irradiation of GLYFOMA-based polymer containing NIR heater (0.1%wt) upon LED at 850 nm (1 W.cm^{-2}). The irradiation starts from $t = 0 \text{ s}$.

2. Déshydratation proche-infrarouge d'hydrogels

This second part focuses on the benefit of NIR heater on the shaping/reprocessing of hydrogels. When a hydrogel is placed under water, it swells due to the water absorption. This swelling is reversible by dehydration. In this way, the use of heater *in situ* embedded is valuable considering that a high temperature can be efficiently reached upon NIR light irradiation. Scheme 4 describes the experiment designed to show this effect.



Scheme 4. Hydration of a hydrogel containing NIR heater in water and dehydration activated upon NIR light.

Accordingly, some PEG-based polymers have been prepared in the presence of heater and without heater. Afterwards, the swelling ratios of PEG-based polymers have been determined for systems with NIR heater (0.1%_{w/w}) and without heater at several hydration times (5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 1 h, 3 h, 6 h and 24 h) as shown in the Figure 5. A discoloration of PEG-based polymers has been observed when the sample was immersed in water. The more the PEG-based polymer is hydrated, the more it is decolorized due to solvatochromic effect (Annexe 5). The first statement which can be learnt from this figure is the unchanged swelling ratio of prepared PEG-based polymers in the presence of heater. Second, the swelling of PEG-based polymers increases with the hydration time until around 3 hours to end with a swelling ratio of about 50%. After 3 hours of hydration, the swelling ratio remains stable.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

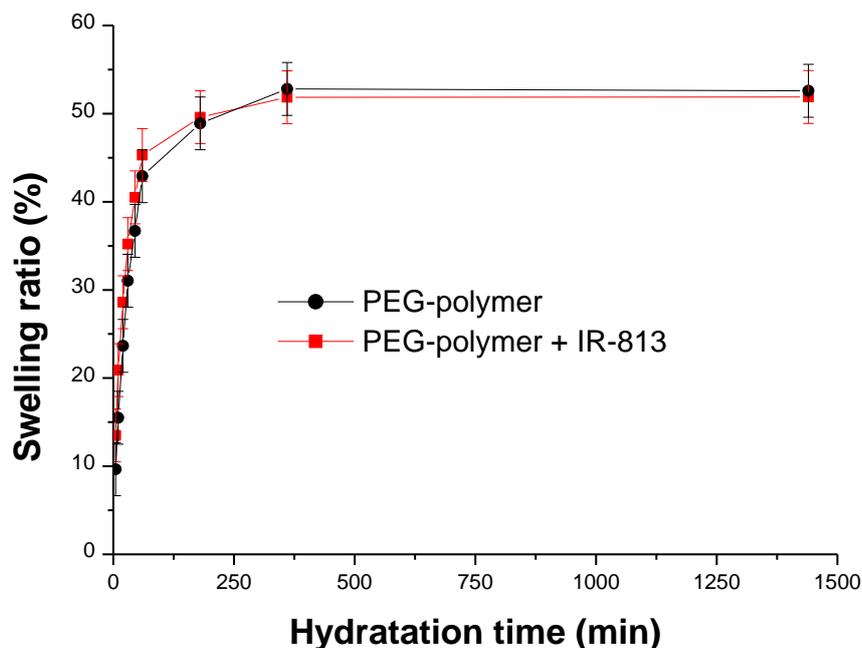


Figure 5. Swelling ratios in weight of PEG-polymers in the presence and in the absence of heater according to the hydration time.

Afterwards, reversibility of the swelling by dehydration triggered upon NIR light has been studied. Thus, PEG-based samples have been irradiated 3 minutes upon NIR light at 810 nm (9 W.cm^{-2}) and the temperatures of PEG-based polymers hydrated from 5 to 60 min in the presence and in the absence of heater are presented in the Annexe 6. As expected, temperatures reached are much higher in the presence of NIR heater (from 120°C to more than 150°C) than without heater (from 40°C to 50°C) (Figure 6). Furthermore, the hydration time affects the temperatures reached by PEG-based polymers. Indeed, Annexe 6 shows a decrease of temperature as the hydration time increases. Thus, the water absorbed by the hydrogel inhibits the heat transfer within the PEG-based polymer. Indeed, the presence of water will dissipate a part of the heater energy before heat production in the polymer since the heat is released through thermal relaxation. These temperatures explain the huge dehydration difference between hydrogels containing NIR heater and samples without heater presented in

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

the Annexe 7. Indeed, an almost complete dehydration is observed for samples with NIR heater. On the other hand, NIR heater-free hydrogels could not achieve high dehydration (<50%) in the same NIR irradiation conditions. Furthermore, the complete dehydration is reached in the presence of NIR heater after 5 min of hydration as shown in the Figure 6. Indeed, only 60 s of NIR light irradiation are required to achieve the complete dehydration with NIR heater whereas less than 50% is achieved after 3 min of NIR irradiation. The average weight of the dry and swollen (after 5 min of hydration) polymer state without heater were respectively 34 mg and 39 mg whereas the average weight of the dry and swollen polymer state with heater were respectively 35 mg and 40 mg.

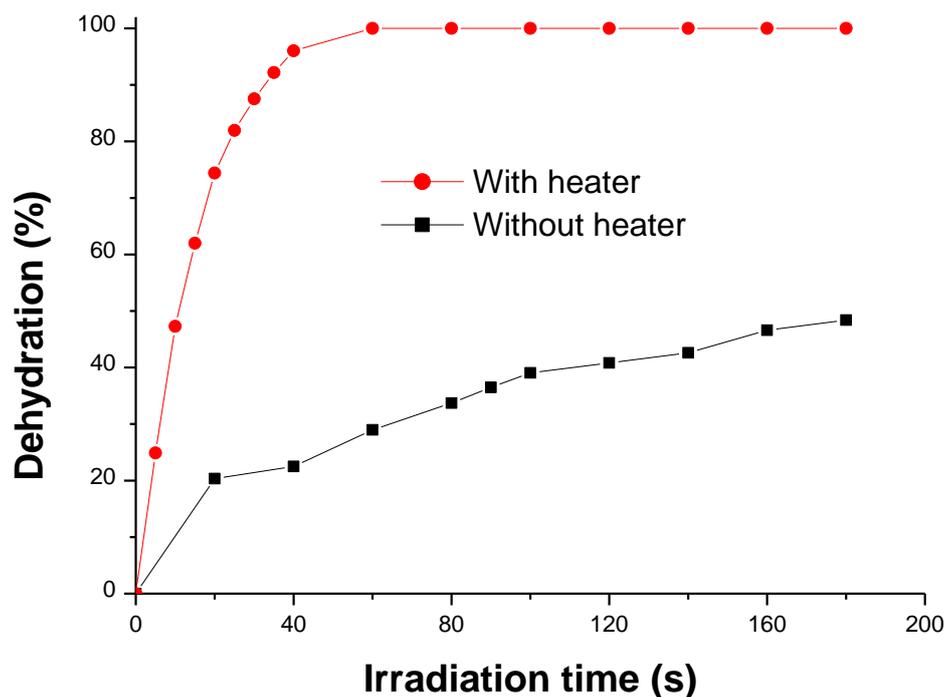


Figure 6. NIR activated dehydration of PEG-based polymers *versus* irradiation time (810 nm ; 9 W.cm⁻²) with NIR heater (0.1%_{wt}) and without heater (for a hydrogel after hydrating 5 min in deionized water).

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

Finally, Figure 7 shows the size modifications of the studied hydrogels without heater (See Figure 7A) and in the presence of IR-813 (Figure 7B) while hydrated in water or dehydrated upon NIR light. First, the size of hydrogels increases during the hydration. Second, these sizes decrease upon NIR irradiation. However, the NIR heater-free hydrogel does not return to its initial size due to the low temperature reached whereas the hydrogel containing heater returns to its initial size due to the high temperature reached.

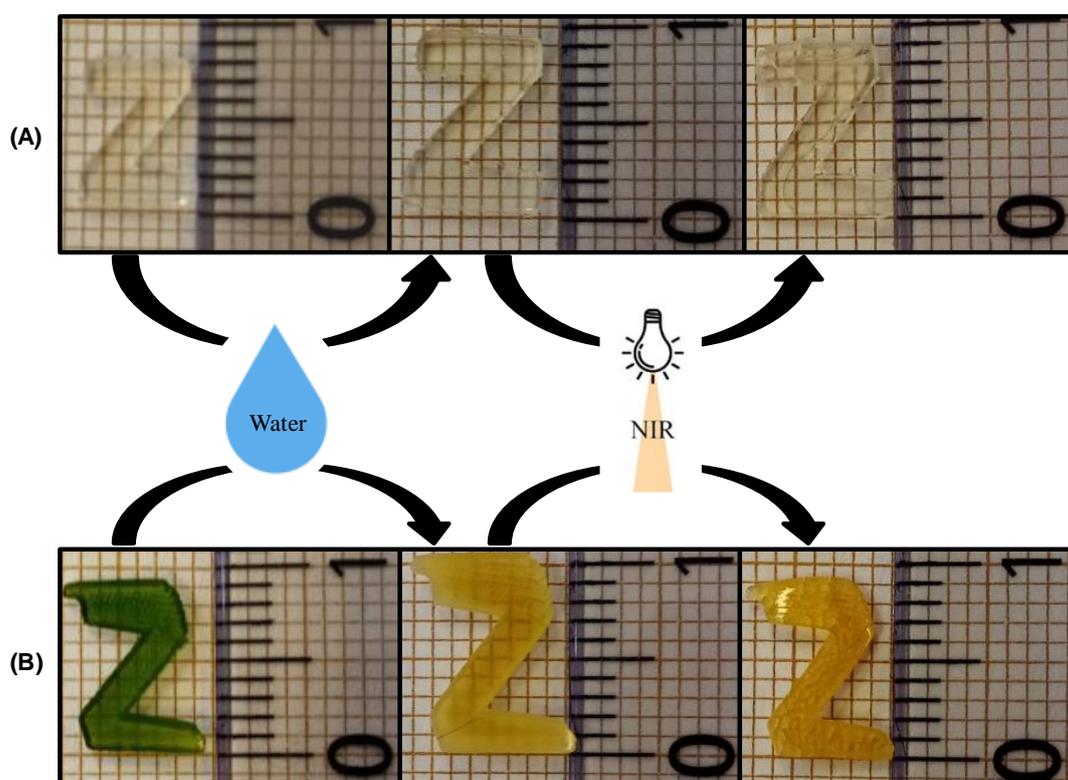
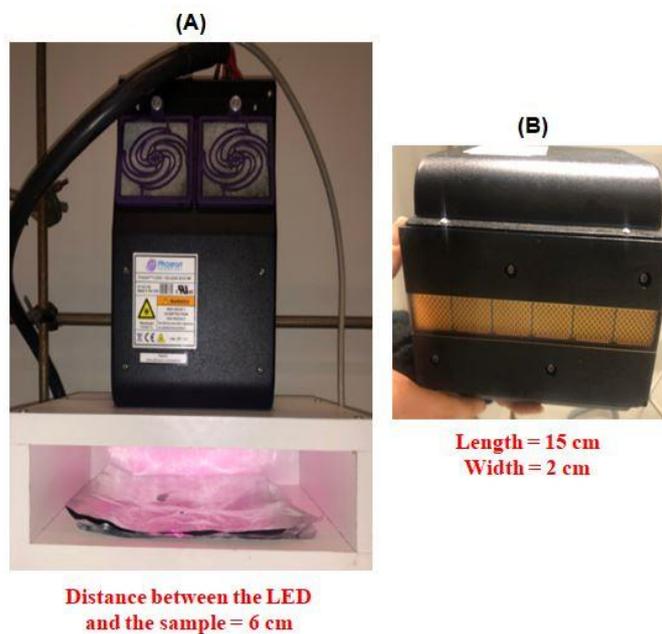
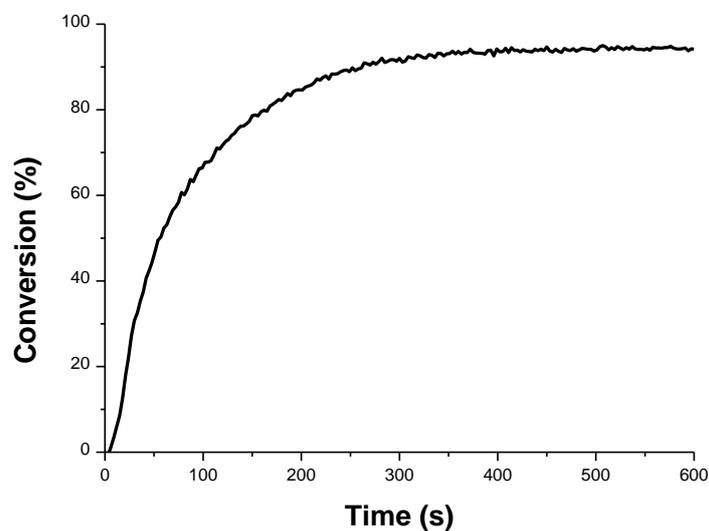


Figure 7. Hydration of a hydrogel 24 hours in deionized water and dehydration upon 3 minutes of NIR light at 810 nm ($9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). (A) Hydrogel without NIR heater; (B) Hydrogel with NIR heater ($0.1\%_{\text{wt}}$). The hydrogels were prepared in direct laser write experiments.

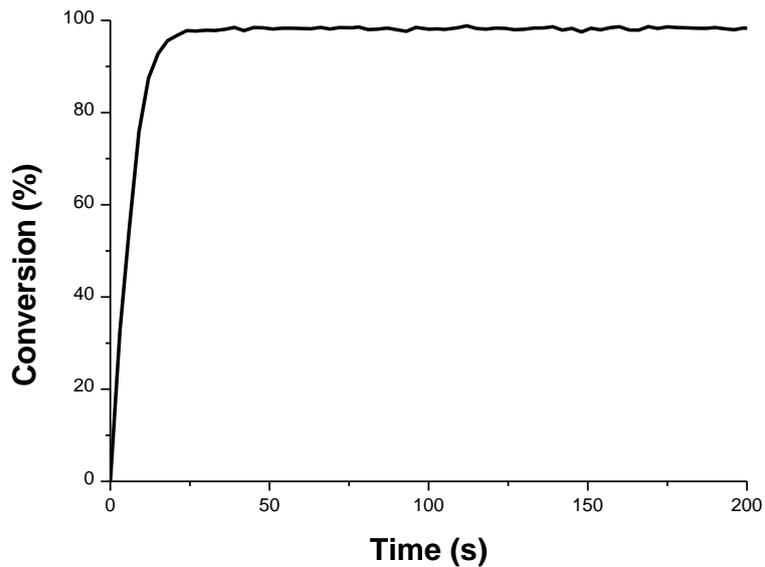
V. Conclusion

In conclusion, the shaping/reprocessing of polymers could be easily achieved upon NIR light in combination with a low NIR heater content ($< 0.1\%_{\text{wt}}$). A high temperature could be reached thanks to the highly efficient photothermal effect of the organic NIR dye, allowing to exceed the T_g of thermoplastics. Moreover, the shape was entirely reversible by re-irradiation upon NIR light. Then, the NIR heater properties were used in PEG-based hydrogels to provide an on-demand dehydration upon NIR light. Indeed, a total dehydration could be achieved by irradiating only 3 minutes upon NIR light whereas the reference heater-free PEG-based polymer dehydration was between 20% and 50% at room temperature. Shaping applications on 3D printed objects will be given in forthcoming works.

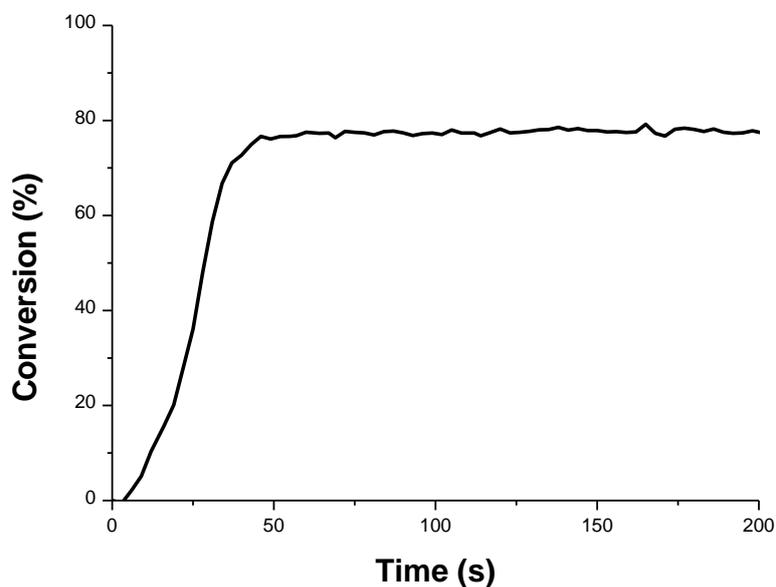
VI. Annexe**Annexe 1.** Prototype of the Phoseon NIR LED panel set-up.

Annexe 2A. Photopolymerization profiles (acrylate C=C function conversion versus irradiation time) for GLYFOMA samples in the presence of BAPO (2%_{wt}) and IR-813 (0.1%_{wt}) ; 2 mm thick samples ; laminate ; irradiation upon a laser diode at 405 nm ($t = 0$ s, $450 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Beginning of irradiation at $t = 3$ s.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

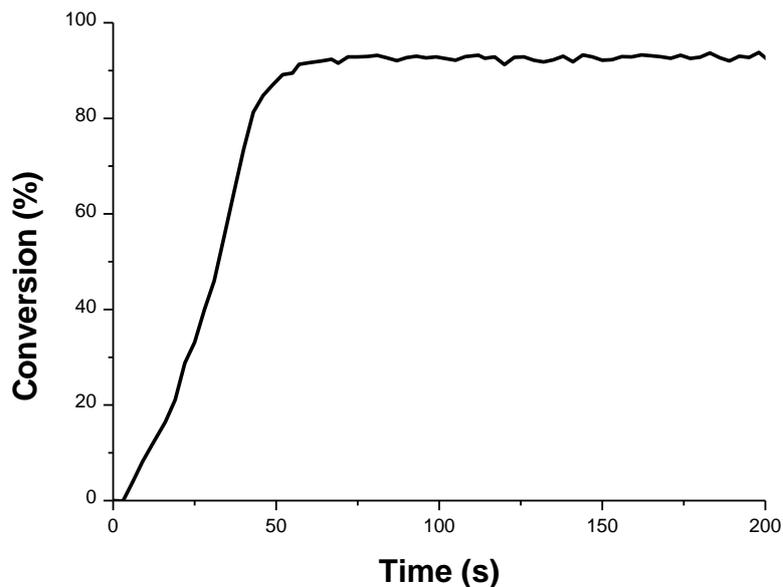


Annexe 2B. Photopolymerization profiles (acrylate C=C function conversion versus irradiation time) for IBOA samples in the presence of BAPO (1%_{wt}) and IR-813 (0.1%_{wt}) ; 2 mm thick samples ; laminate ; irradiation upon a laser diode at 405 nm ($t = 0$ s, 450 mW.cm^{-2}). Beginning of irradiation at $t = 3$ s.

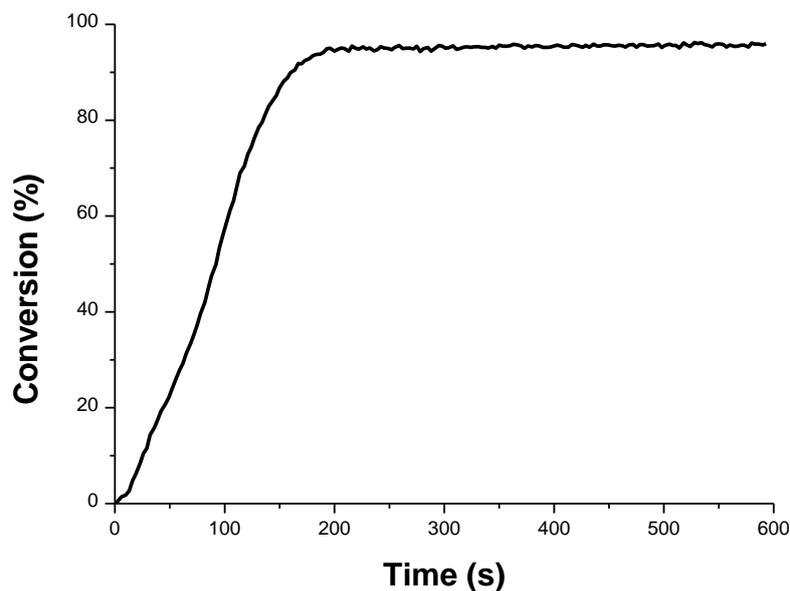


Annexe 2C. Photopolymerization profiles (acrylate C=C function conversion versus irradiation time) for IBOMA samples in the presence of BAPO (1%_{wt}) and IR-813 (0.1%_{wt}) ; 2 mm thick samples ; laminate ; irradiation upon a laser diode at 405 nm ($t = 0$ s, 450 mW.cm^{-2}). Beginning of irradiation at $t = 3$ s.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

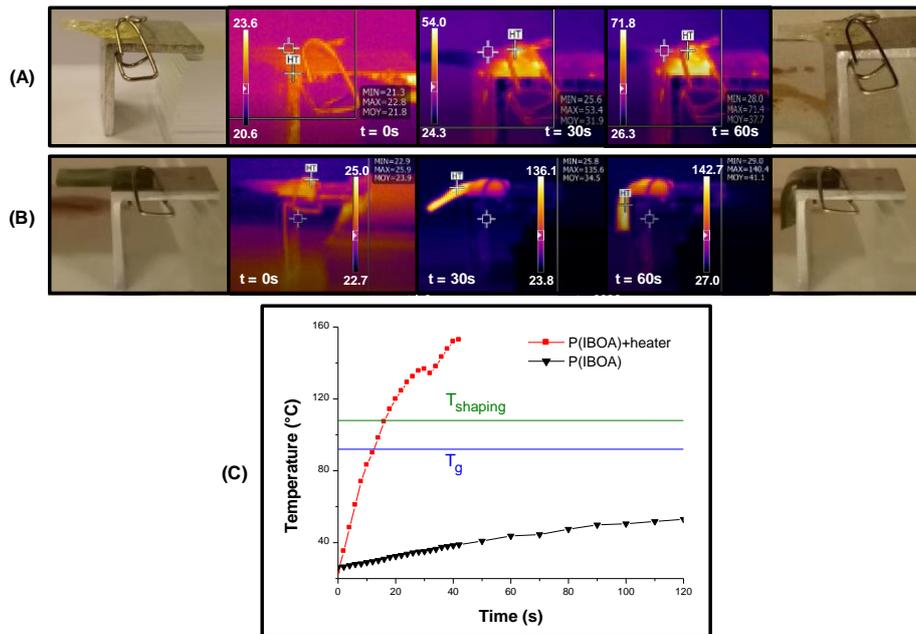


Annexe 2D. Photopolymerization profiles (acrylate C=C function conversion versus irradiation time) for TMCHMA samples in the presence of BAPO (1%_{wt}) and IR-813 (0.1%_{wt}) ; 2 mm thick samples ; laminate ; irradiation upon a laser diode at 405 nm ($t = 0$ s, $450 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Beginning of irradiation at $t = 3$ s.

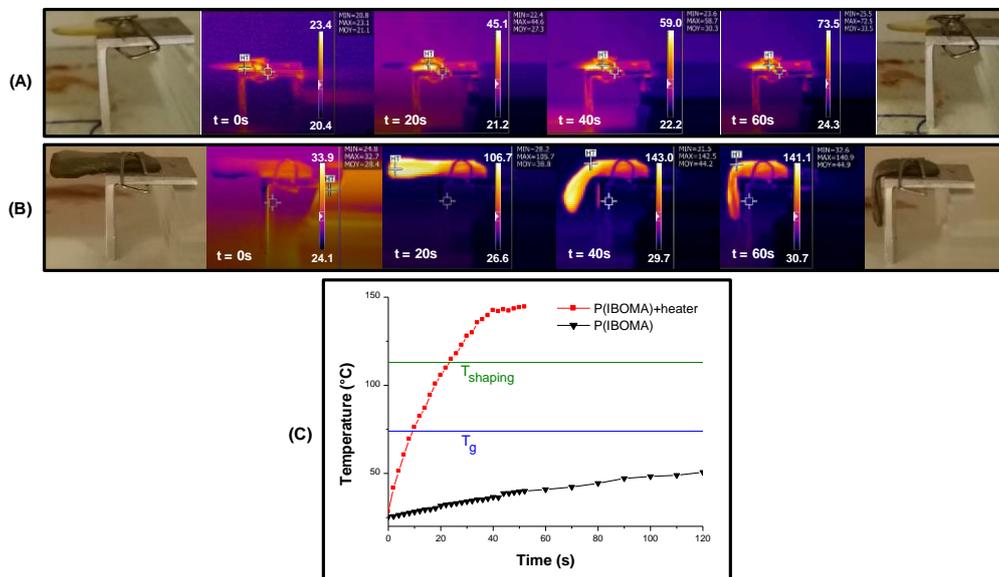


Annexe 2E. Photopolymerization profiles (acrylate C=C function conversion versus irradiation time) for MMA samples in the presence of TPO-L (5%_{wt}) and IR-813 (0.1%_{wt}) ; 2 mm thick samples ; laminate ; irradiation upon a laser diode at 405 nm ($t = 0$ s, $450 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Beginning of irradiation at $t = 0$ s.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

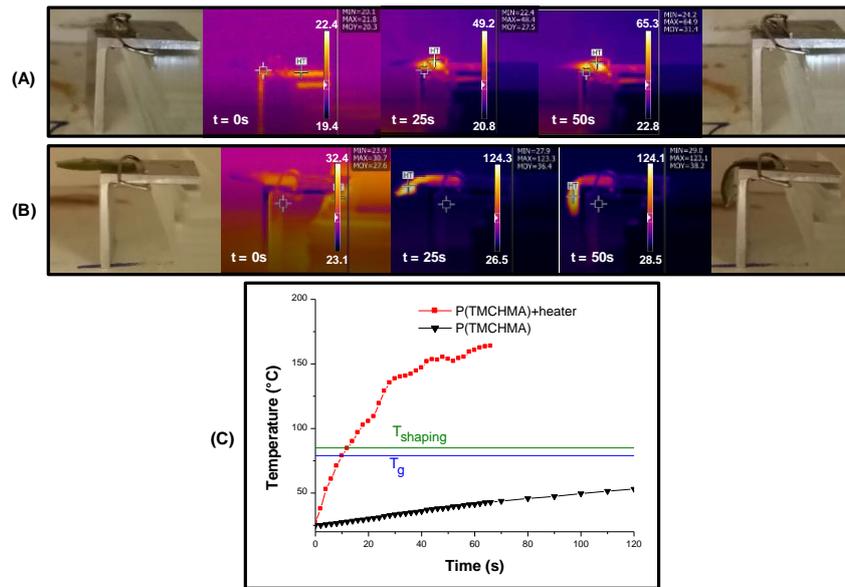


Annexe 3A. (A) Irradiation of heater-free IBOA-based polymer upon LED panel at 810 nm (9 W.cm^{-2}). (B) Irradiation of IBOA-based polymer containing IR-813 (0.1% wt) upon LED panel at 810 nm (9 W.cm^{-2}). (C) Temperatures of IBOA-based polymers upon LED panel at 810 nm (9 W.cm^{-2}) in the irradiated area *versus* time. Irradiations start from $t = 0 \text{ s}$.

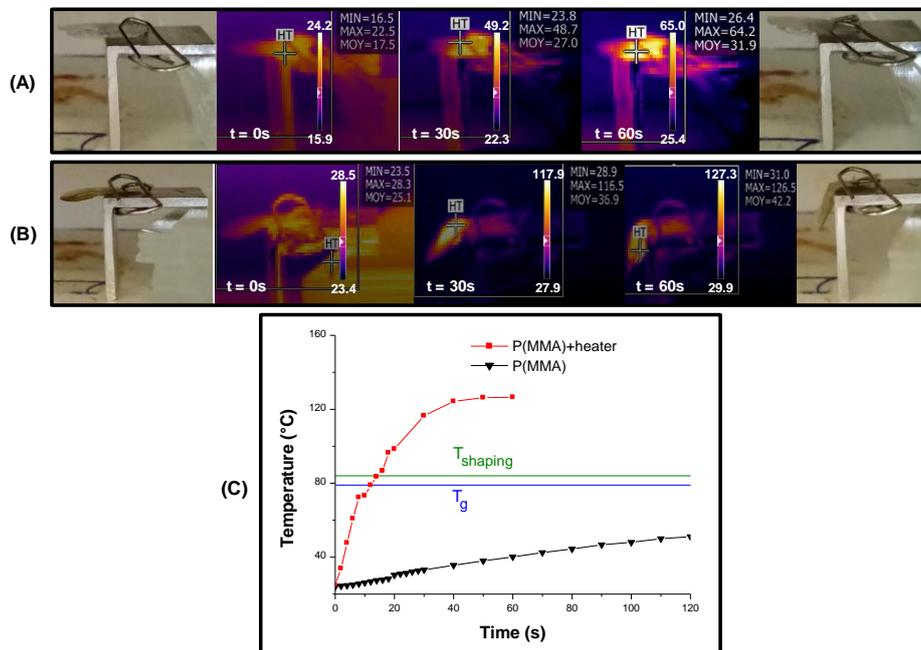


Annexe 3B. (A) Irradiation of heater-free IBOMA-based polymer upon LED panel at 810 nm (9 W.cm^{-2}). (B) Irradiation of IBOMA-based polymer containing IR-813 (0.1% wt) upon LED panel at 810 nm (9 W.cm^{-2}). (C) Temperatures of IBOMA-based polymers upon LED panel at 810 nm (9 W.cm^{-2}) in the irradiated area *versus* time. Irradiations start from $t = 0 \text{ s}$.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

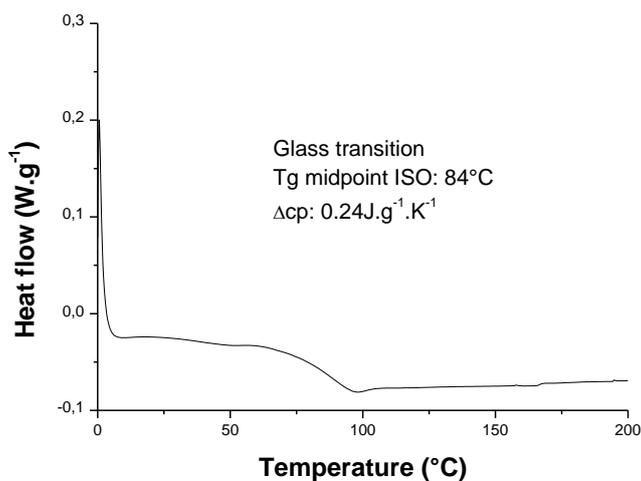


Annexe 3C. (A) Irradiation of heater-free TMCHMA-based polymer upon LED panel at 810 nm (9 W.cm^{-2}). (B) Irradiation of TMCHMA-based polymer containing IR-813 (0.1% wt) upon LED panel at 810 nm (9 W.cm^{-2}). (C) Temperatures of TMCHMA-based polymers upon LED panel at 810 nm (9 W.cm^{-2}) in the irradiated area *versus* time. Irradiations start from $t = 0 \text{ s}$.

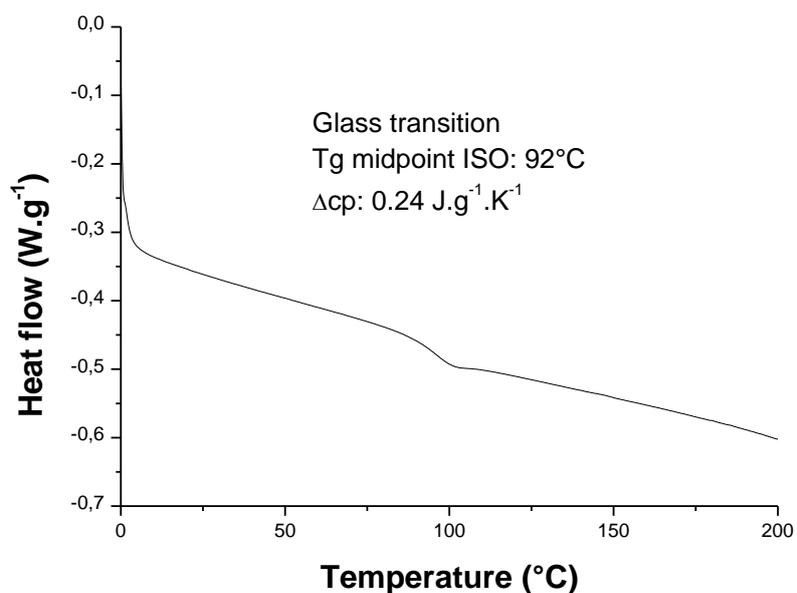


Annexe 3D. (A) Irradiation of heater-free MMA-based polymer upon LED panel at 810 nm (9 W.cm^{-2}). (B) Irradiation of MMA-based polymer containing IR-813 (0.1% wt) upon LED panel at 810 nm (9 W.cm^{-2}). (C) Temperatures of MMA-based polymers upon LED panel at 810 nm (9 W.cm^{-2}) in the irradiated area *versus* time. Irradiations start from $t = 0 \text{ s}$.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

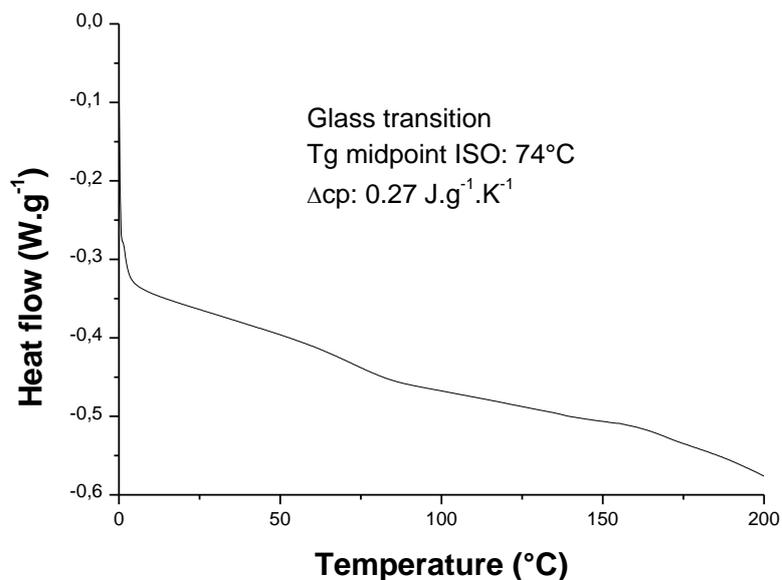


Annexe 4A. DSC graph under N₂ of GLYFOMA-based polymer in the presence of IR-813 (0.1%_{wt}) from 0°C to 200°C with a rise in temperature of 10 K.min⁻¹.

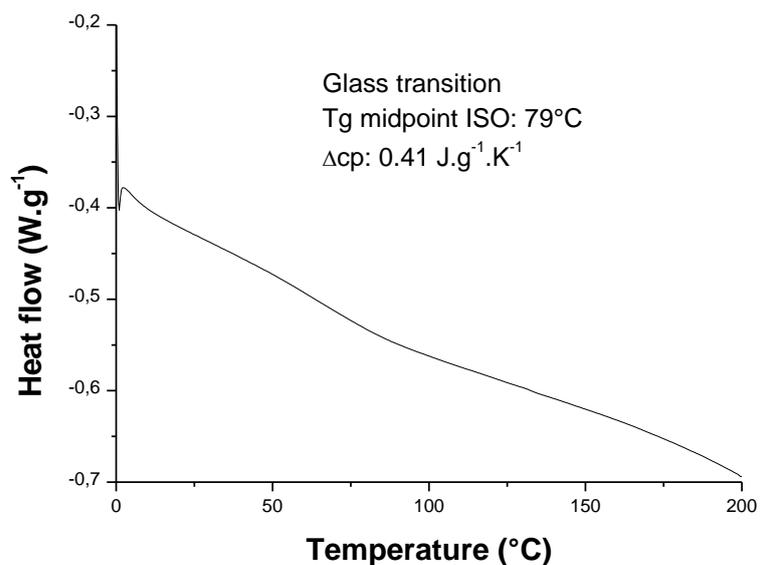


Annexe 4B. DSC graph under N₂ of IBOA-based polymer in the presence of IR-813 (0.1%_{wt}) from 0°C to 200°C with a rise in temperature of 10 K.min⁻¹.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

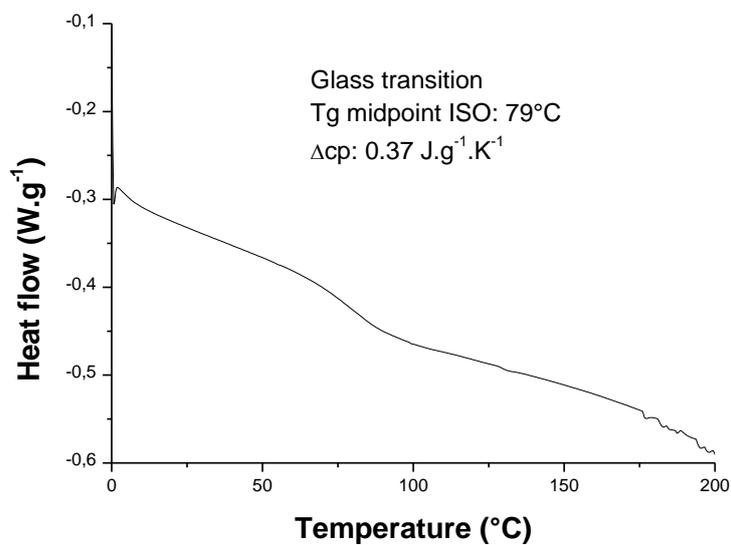


Annexe 4C. DSC graph under N₂ of IBOMA-based polymer in the presence of IR-813 (0.1%_{wt}) from 0°C to 200°C with a rise in temperature of 10 K.min⁻¹.

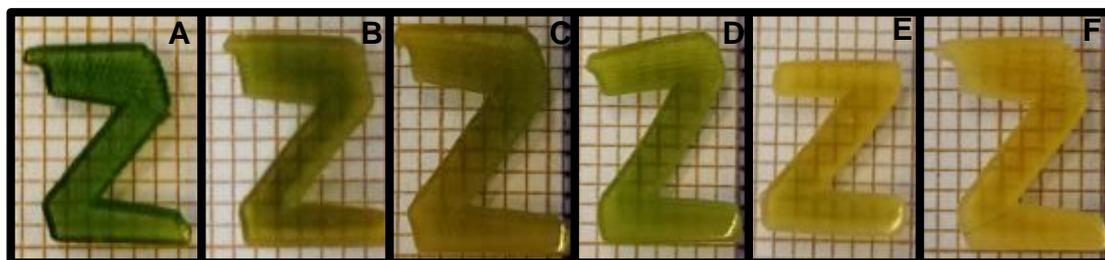


Annexe 4D. DSC graph under N₂ of TMCHMA-based polymer in the presence of IR-813 (0.1%_{wt}) from 0°C to 200°C with a rise in temperature of 10 K.min⁻¹.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

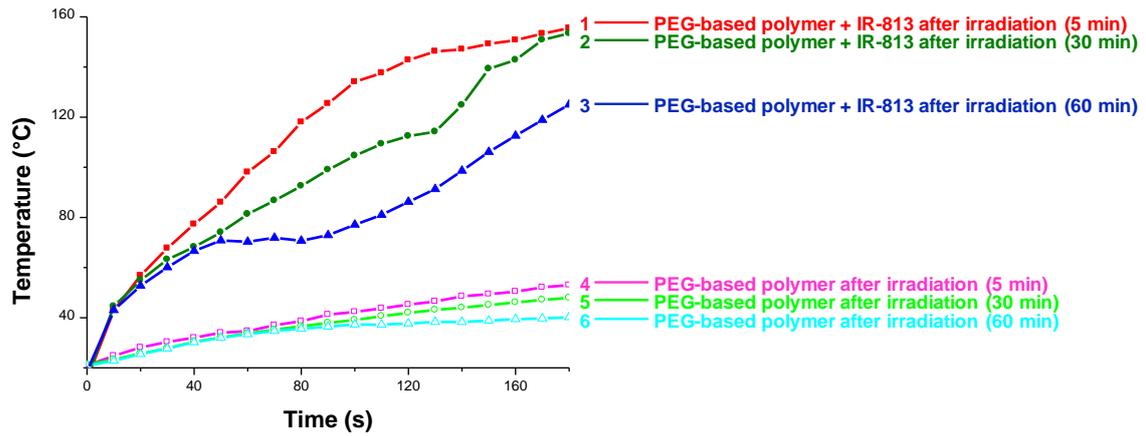


Annexe 4E. DSC graph under N₂ of MMA-based polymer in the presence of IR-813 (0.1%_{wt}) from 0°C to 200°C with a rise in temperature of 10 K.min⁻¹.

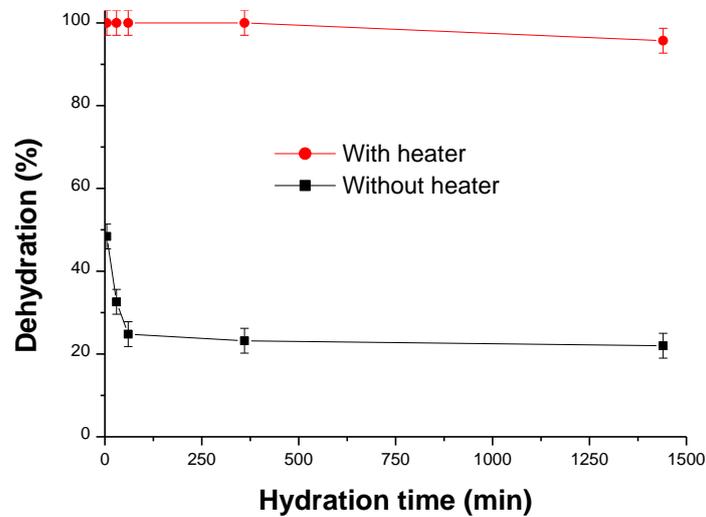


Annexe 5. PEG-based polymers discoloration in water. (A) Not hydrated; (B) Hydrated 5 min ; (C) Hydrated 30 min ; (D) Hydrated 1 h ; (E) Hydrated 6 h ; (F) Hydrated 24 h.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge



Annexe 6. Temperature versus NIR irradiation time for PEG-based polymers upon NIR light source at 810 nm ($9\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Irradiation starts from $t = 0$ s. (1) SR610 in the presence of IR-813 (0.1%_{wt}) after 5 min of hydration; (2) SR610 in the presence of IR-813 (0.1%_{wt}) after 30 min of hydration; (3) SR610 in the presence of IR-813 (0.1%_{wt}) after 60 min of hydration (0.1%_{wt}); (4) SR610 after 5 min of hydration; (5) SR610 after 30 min of hydration; (6) SR610 after 60 min of hydration.



Annexe 7. Dehydration of PEG-based polymers *versus* hydration time with NIR heater (0.1%_{wt}) and without NIR heater after hydration in deionized water.

VII. Références

- [1] Rathna, G.V.N., Rao, D.V.M., Chatterji, P.R. *Water-Induced Plasticization of Solution Cross-Linked Hydrogel Networks: Energetics and Mechanism*. *Macromolecules* 1994, 27(26), 7920–7922.
- [2] Ritchie, H., Roser, M. *Plastic Pollution*. Our World in Data 2018.
- [3] *Plastics : the Facts 2020*. www.plasticseurope.org, accessed date: 17 May 2021.
- [4] d'Ambrières, W. *Plastics recycling worldwide: current overview and desirable changes*. *Field Actions Science Reports* 2019, 19, 12-21.
- [5] Huysman, S., Debaveye, S., Schaubroeck, T., De Meester, S., Ardente, F., Mathieux, F., Dewulf, J. *The Recyclability Benefit Rate of Closed-Loop and Open-Loop Systems: A Case Study on Plastic Recycling in Flanders*. *Ressources, Conservation and Recycling* 2015, 101, 53-60.
- [6] Cress, A. K., Huynh, J., Anderson, E. H., O'neill, R., Schneider, Y., Keleş, Ö. *Effect of recycling on the mechanical behavior and structure of additively manufactured acrylonitrile butadiene styrene (ABS)*. *Journal of Cleaner Production* 2021, 279, 123689.
- [7] Merrington, A. In: *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier, Amsterdam, NED 2017.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

- [8] Hahladakis, J. N., Iacovidou, E. *Closing the loop on plastic packaging materials: What is quality and how does it affect their circularity?* Science of The Total Environment 2018, 630, 1394–1400.
- [9] Staudinger, H. *Über Polymerisation*. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1920, 53(6), 1073-1085.
- [10] Braun, D. *Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes*. International Journal of Polymer Science 2009, 893234.
- [11] Lalevée, J., Fouassier, JP, In: *Photoinitiators: Structures, Reactivity and Applications in Polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim, GER 2021.
- [12] 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*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2020, 402, 112803.
- [13] Bonardi, A.H., Bonardi, F., Noirbent, G., Dumur, F., Gimes, D., Dietlin, C., Lalevée, J. *Free-radical polymerization upon near-infrared light irradiation, merging photochemical and photothermal initiating methods*. Journal of Polymer Science 2020, 58(2), 300-308.
- [14] Xin, Y., Xiao, S., Pang, Y., Zou, Y. *NIR-sensitized cationic frontal polymerization of vinyl ether and epoxy monomers*. Progress in Organic Coatings 2021, 153(11), 106149.
- [15] Kaviani, M., Bastani, S., Ghahari, M., Kardar, P. *NIR induced photopolymerization of acrylate based composite containing upconversion particles as an internal miniaturized UV source*. Progress in Organic Coatings 2017, 104, 97-103.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

- [16] 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.
- [17] Launay, V., Caron, A., Noirbent, G., Gigmes, D., Dumur, F., Lalevée, J. *NIR Organic Dye as Innovative Tools for Reprocessing/Recycling of Plastics: Benefits of the Photothermal Activation in the Near-Infrared Range*. *Advanced Functional Materials* 2020, 31(7), 2006324.
- [18] Zhu, S., Hu, Z., Tian, R., Yung, B. C., Yang, Q., Zhao, S., Kiesewetter, D. O., Niu, G., Sun, H., Antaris, H. L., Chen, X. *Repurposing Cyanine NIR-I Dyes Accelerates Clinical Translation of Near-Infrared-II (NIR-II) Bioimaging*. *Advanced Materials* 2018, 1802546.
- [19] Escobedo, J. O., Rusin, O., Lim, S., & Strongin, R. M. *NIR dyes for bioimaging applications*. *Current Opinion in Chemical Biology* 2010, 14(1), 64–70.
- [20] Maji, T.K., Sarkar, P.K., Kar, P, Liu, B., Lemmens, P., Karmakar, D., Pal, S.K A *combined experimental and computational study on a nanohybrid material for potential application in NIR photocatalysis*. *Applied Catalysis A: General* 2019, 583, 117124.
- [21] Ravertz, 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.
- [22] Yuan, A. ; Wu, J. ; Tang, X. ; Zhao, L. ; Xu, F. ; Hu, Y. *Application of Near-Infrared Dyes for Tumor Imaging Photothermal, and Photodynamic Therapies*. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2013, 102(1), 06-28.

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

- [23] Bai, Y. ; Zhang, J. ; Wen, D. ; Gong, P. ; Liu, J. ; Ju, J. ; Chen, X. *A reconfigurable, self-healing and near-infrared light responsive thermoset shape memory polymer*. Composite Science and Technology 2020, 187(1), 107940.
- [24] Dong, Y. ; Gong, M. ; Huang, D. ; Gao, J. ; Zhou, Q. *Shape memory, self-healing property, and NIR photothermal effect of epoxy resin coating with polydopamine@polypyrrole nanoparticles*. Progress in Organic Coatings 2019, 136, 105232.
- [25] Bi, H., Ye, G., Yang, H., Sun, H., Ren, Z., Guo, R., Xu, M., Cai, L., Huang, Z. *Near infrared-induced shape memory polymer composites with dopamine-modified multiwall carbon nanotubes via 3D-printing*. European Polymer Journal 2020, 136, 109920.
- [26] Yang, C., Zheng, R., Younis, M.R., Shao, J., Fu, L.H., Zhang, D.Y., Lin, J., Li, Z., Huang, P. *NIR-II light-responsive biodegradable shape memory composites based on cuprorivaite nanosheets for enhanced tissue reconstruction*. Chemical Engineering Journal 2021, 419(2), 129437.
- [27] Chen, H., Noirbent, G., Zhang, Y., Brunel, D., Gigmes, D., Morley-Savary, F., Graff, B., Xiao, P., Dumur, F., Lalevée, J. *Novel D- π -A and A- π -D- π -A Three-Component Photoinitiating Systems Based on Carbazole/Triphenylamino based Chalcones and Application in 3D and 4D Printing*. Polymer Chemistry 2020, 11(40), 6512-6528.
- [28] Rajabi, M., McConnell, M., Cabral, J., Ali, M.A. *Chitosan hydrogels in 3D printing for biomedical applications*. Carbohydrate Polymers 2021, 260(15), 117768.
- [29] Cao, X., Liu, H., Yang, X., Tian, J., Luo, B., Liu, M. *Halloysite nanotubes@polydopamine reinforced polyacrylamide-gelatin hydrogels with NIR light*

Chapitre 2. Modification de forme de polymères dans le proche-infrarouge

triggered shape memory and self-healing capability. Composites Science and Technology 2020, 191, 108071.

[30] Wang, Y.Q., Zhu, Y., Wang, J.H., Li, X.N., Wu, X.G., Qin, Y.X., Chen, W.Y. *Fe³⁺, NIR light and thermal responsive triple network composite hydrogel with multi-shape memory effect*. Composites Science and Technology 2021, 206, 108653.

[31] Liu, W., Zhang, X., Zhou, L., Shang, L., Su, Z. *Reduced Graphene Oxide (rGO) Hybridized Hydrogel as a Near-infrared (NIR)/pH Dual-responsive Platform for Combined Chemo-Photothermal Therapy*. Journal of Colloid and Interface Science 2019, 536(15), 160-170.

CHAPITRE 3. STÉRILISATION DE SURFACE PAR IRRADIATION PROCHE-INFRA-ROUGE

I. Résumé

Les techniques de stérilisation utilisant les rayonnements de haute énergie, la chaleur sèche ou la chaleur humide sont très largement documentées dans la littérature.[1-3] Toutefois, l'énergie nécessaire pour effectuer ces types de stérilisations représente un inconvénient majeur d'un point de vue environnemental.[4]

Dans ce chapitre, une approche plus respectueuse de l'environnement est proposée pour la stérilisation de surfaces polymères en utilisant la lumière proche-infrarouge couplée à un colorant organique proche-infrarouge dans le but de générer un puissant effet photothermique. L'objectif de cette approche est de générer un choc thermique léthal pour les bactéries. À ce titre, des colorants organiques absorbant fortement dans le proche-infrarouge ont été sélectionnés en tant qu'agent photothermique. Lorsqu'ils sont excités sous lumière proche-infrarouge, ces derniers sont en effet capables de produire un effet photothermique impressionnant comme vu précédemment dans la partie II de cette thèse.

Après avoir inoculé la surface de bactéries, la chaleur produite sous irradiation proche-infrarouge a permis la stérilisation complète du polymère comme le montre la Figure 1. L'éradication de la totalité des bactéries a notamment été mise en évidence après seulement deux minutes d'irradiation proche-infrarouge. Ces résultats suggèrent que l'irradiation flash pourrait être suffisante pour stériliser des surfaces contaminées.

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

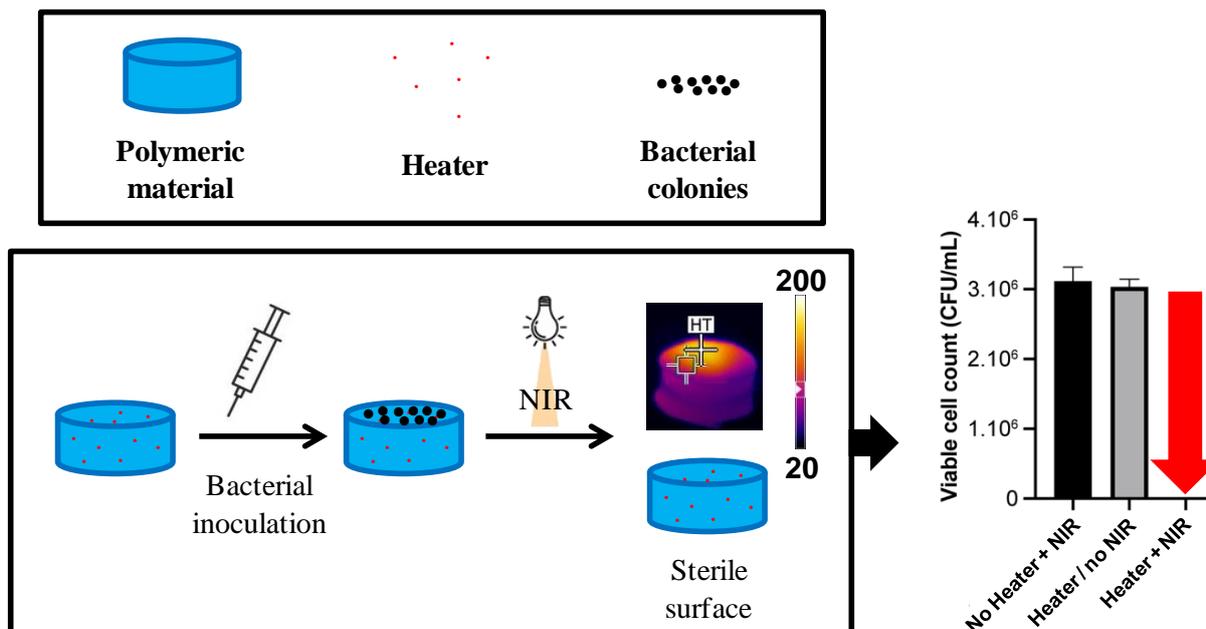


Figure 1. Stratégie de stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge.

De plus, des irradiations ont également été réalisées sur plusieurs colorants proche-infrarouges au-delà de 1000 nm pour permettre une meilleure pénétration de la lumière et donc de l'effet photothermique. Ainsi, les polymères ont quasiment pu atteindre 200°C en moins d'une minute d'irradiation proche-infrarouge. L'irradiation proche-infrarouge de revêtements ou polymères contenant des colorants proche-infrarouges représente par conséquent une méthode de stérilisation robuste. Enfin, l'utilisation de sources d'irradiation compactes et portables permet d'effectuer des stérilisations rapides.

Les résultats de cette étude dont l'article « **Safe Near-Infrared Light for Fast Coatings/Polymers Surface Sterilization using Organic Heaters** » sont en cours de soumission et seront présentés dans ce pénultième chapitre.

II. Introduction

The sterilization process is a technique known for more than 200 years. Unlike decontamination and disinfection processes, this process consists in killing every single living microorganism from contaminated surfaces. Thus, physical approaches are useful to annihilate microorganisms. Indeed, these sterilization techniques have become essential to convert polymers or coatings, which constitute the most important class of materials, into sterile surfaces, medical devices or products. An item is considered as sterile if the theoretical probability of a viable microorganism to be alive is lower or equal to the Sterility Assurance Level (SAL).[5] For instance, medical devices are considered as sterile in the European standard if there is one in a million chance for a viable microorganism to be alive (*e.g.* SAL = 10^{-6}).[6] Thus, sterilizations based on high-frequency radiation, dry heat and steam (also called moist heat) are widely used.[1-3] However, the high energy consumption of these kind of sterilization processes is a severe drawback from an environmental perspective and safer procedures for users must be established.[4] The COVID crisis has shown the interest to develop new sterilization approaches that can be transportable, robust, safe for the user and the environment.[7]

Another way to destroy microorganisms is to use light-based sterilization (mainly UV and visible light).[8] Light has numerous advantages over the other physical sterilizations previously listed. Indeed, light consumes less energy compared to radiation and heat sterilizations which is good in an environmental standpoint. Furthermore, the light can be triggered on-demand with a spatial control of the irradiated area.[9] Despite various advantages over UV and visible light, NIR light is currently not used as light-based

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

sterilization. Indeed, NIR sources are safer for health due to the low photon energy. NIR devices are also cheap and compact irradiation sources. Besides, NIR wavelengths are well known for their in-depth penetration in media (more than 5 cm for $\lambda > 800$ nm) which is a good thing for thick polymer sterilization.[10] Additionally, the photothermal effect, which is the ability to convert light into heat, can be highly efficient in the NIR range for well selected heaters.[11] This photothermal effect would be more difficult to produce with UV or visible light since the dye absorption range would be closer to the photoinitiator one and could therefore affect the photopolymerization quality. Moreover, UV and visible lights are already known to be less effective light-to-heat converter compared to NIR light.[12] Finally, NIR light induced photothermal effects have been widely reported in the literature through photodynamic and photothermal therapies (PTT).[13][14] In fact, the optical window to allow a good penetration into the human skin is between 600 nm and 900 nm due to the poor absorption of some chromophores at these wavelengths such as melanin, hemoglobin and water.[15] Nevertheless, there is no work using NIR light for surface sterilization to the best of our knowledge. PTT consists in using the photothermal effect to kill cancer cells.[16] However, the temperatures needed to induce apoptosis, necroptosis and necrosis remain quite low.[17] Nevertheless, this medicine field still remains highly interesting in order to know the most used ways to generate almost harmless photothermal effects.

Inorganic materials used to generate photothermal effects can be classified in three different classes. The first class is the noble metal nanoparticles. They are widely used because of their chemical inertness and resistance to oxidation.[18] The second class concerns carbon-based materials. This class gathers single/multi-walled carbon nanotubes and graphene-based nanomaterials.[19][20] They have been extensively used the past decade due to their low toxicity.[21] Finally, the last class concerns transition metal sulfide and oxide

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

nanomaterials. Indeed, Fe_3O_4 , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ and Cu_2MoS_4 are known for their theranostic applications and photothermal conversion efficiency.[22-24] However, these inorganic nanoparticles are expensive, have poor biocompatibility and the permanent exposure to metal compounds in the form of smoke, dust or particles can be responsible for acute or chronic respiratory pathologies which are severe drawbacks, these are the reason why metal-free compounds should be favored for surface sterilizations.[25] On the other side, NIR organic dyes possess many advantages over inorganic photothermal agents. Indeed, their modification is easily accessible, the biocompatibility and biodegradability can be better and their photophysical/chemical properties are adjustable.[26] However, the photostability of organic dyes has been widely studied and is known to be lower than inorganic photothermal agents.[27]

In previous studies, we have proposed to use NIR organic dyes strongly absorbing in the NIR range as stimuli-responsive compounds to generate a powerful photothermal effect upon NIR irradiation.[9][28] Indeed, we showed that the logarithm of the dye concentration has a linear correlation with the temperature reached. Furthermore, the rise in temperature is marginal for concentrations over 0.1%_{wt} NIR dye. We also demonstrated the linear correlation between the light intensity and the temperature reached giving a controllable behavior on the top surface. In the present study, the photothermal effect generated upon NIR light by a NIR organic dye (hereafter called heater) is used to kill bacteria on polymer and coating surfaces. One of the heater used in this study, 2-[2-[2-chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-2*H*-benz[e]indol-2-ylidene)ethylidene]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,1,3-trimethyl-1*H*-benz[e]indolium 4-methylbenzenesulfonate (IR-813), is highly interesting since it is REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) registered to be harmless in the concentration used in this work.[29] REACH is a European Union (EU) regulation adopted to

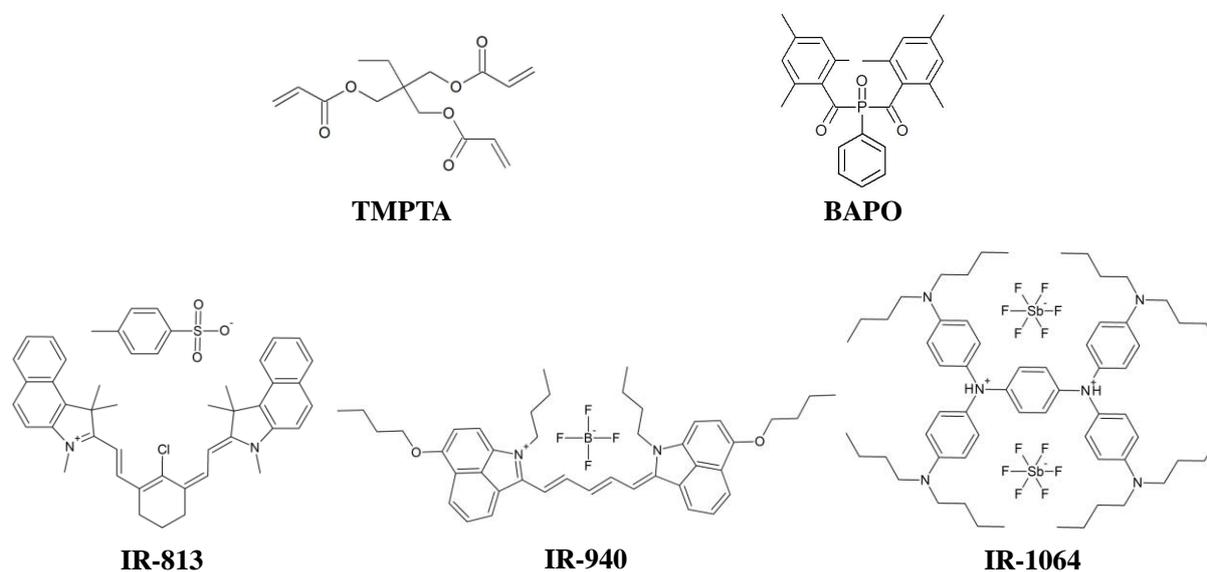
Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

better protect human health and the environment against risks of chemical substances. The burden of proof is placed on companies which must identify and manage risks associated with the substances they manufacture and market in the EU. They also must demonstrate how substances can be used safely and communicate risk management measures to users. Thus, bacteria (*Escherichia coli*) were spread on the polymer pellets which were subsequently irradiated with different irradiances and times. Finally, other NIR organic dyes have been selected to generate a strong photothermal effect in the NIR-II range (1000-1700 nm), allowing a better in-depth penetration. This study showed very promising results and could be applied for the sterilization of surfaces using transportable, robust, safe for the user and the environment NIR LED light.

III. Partie expérimentale

1. Composés chimiques

IR-813 was purchased from Tokyo Chemical Industry (TCI-Europe), *bis*(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (BAPO) was obtained from Lambson Ltd (UK), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) was ordered from Allnex. 1-Butyl-2-((1*E*,3*E*,5*Z*)-5-(1-butylbenzo[*cd*]indol-2(1*H*)-ylidene)penta-1,3-dien-1-yl)benzo[*cd*]indol-1-ium tetrafluoroborate (IR-940) and *N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-tetrakis(4-(dibutylamino)phenyl)benzene-1,4-diaminium hexafluoroantimonate (IR-1064) were provided by Lotchem. Chemical structures of the different products are presented in the Scheme 1.



Scheme 1. Chemical structures of the monomer (TMPTA), photoinitiator (BAPO) and NIR heaters (IR-813, IR-940 and IR-1064) used in this study.

2. Préparation des échantillons

The multifunctional acrylate monomer (TMPTA) was mixed with 1%_{wt} of photoinitiator (BAPO) and 0.1%_{wt} of heater (IR-813/IR-940/IR-1064). Then, the sample was stirred for one week. Afterwards, photopolymerization experiments were carried out at room temperature upon laser diode irradiation at 405 nm (110 mW.cm⁻²) for polymers and coatings preparation.

3. Dosages d'unités formant des colonies (CFU)

Escherichia coli (*E. coli*) strain was pre-grown overnight in lysogeny broth (LB) medium at 37°C (200 rpm). This bacterium was chosen because it is the most used bacterium in laboratories and one of the most common human infection.[30] The bacterial culture was diluted to 0.1 optical density units (OD, measured at $\lambda = 600$ nm) and incubated at 37°C (incubator shaker, 200 rpm) until it reaches 0.6 O.D. Disc-shaped polymer samples were inoculated with 50 μ L drops of a 1/10 dilution of the bacterial solution (1 cm radius discs, one drop per disc) and incubated at RT for 10 min. The bacterial solution was removed and the samples were subsequently submitted to irradiation treatments. Irradiated samples were plunged into sterile tubes containing 10 mL of LB for 10 min on a rotary shaker. Serial dilutions from the resulting culture were plated onto LB agar plates in triplicate. The plates were then incubated at 37°C for 24 h and CFU were counted on the adequate dilution (25-250 CFU per plate).

4. Irradiation proche-infrarouge suivie par caméra thermique

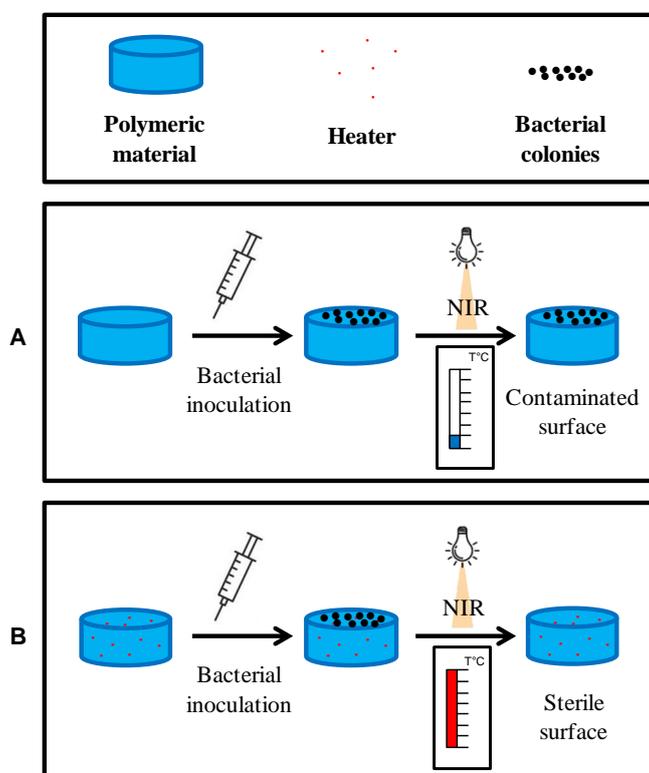
In order to kill the bacteria, polymer/coating surfaces were irradiated upon NIR light at 785 (0.4 and 2.55 W.cm⁻²) or 1064 nm (2.5 W.cm⁻²). Excitations with the NIR light source were performed at a distance of 2 cm. Three polymer/coating samples per parameter were irradiated as replicates. NIR light sources were provided by CNI and the models are respectively MDL-III-785-2.5W and MIL-H-1064-3W for diodes laser at 785 nm and 1064 nm. A Fluke TiX500 infrared thermal imaging camera was used to follow in real time the temperature reached by the polymer/coating surfaces.

5. Tests de lixivation

Leaching tests have been performed on TMPTA-polymers containing a NIR dye in order to know if they were fully trapped in the 3D polymer network. Thus, TMPTA-based polymer samples containing NIR-heater were immersed 1 day in 5 mL of two different solvents: acetonitrile and distilled water. Then, UV spectra of these solvents were compared to the raw solvents to see if there was any significant difference ascribed to NIR heater leaching.

IV. Résultats et discussion

Scheme 2 summarizes the idea of using a NIR heater *in situ* embedded in the polymeric material for sterilization. Indeed, NIR heaters are not involved in the polymerization process since they have no or low absorption in the near-UV range (wavelength used for the polymer preparation step by photopolymerization). Thus, they can be used to generate on demand a powerful photothermal effect upon NIR light. In fact, the polymeric material temperature should not increase a lot upon NIR light in absence of heater whereas high temperature should be reached in the presence of heater. Therefore, we can expect the photothermal effect produced to be sufficient enough to annihilate bacteria in the presence of heater.



Scheme 2. Sterilization using NIR irradiation. (A) Polymer sample without heater. (B) Polymer sample with heater.

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

Irradiations of TMPTA-based polymers upon NIR light were recorded by thermal imaging camera. Polymers containing heaters were irradiated with an irradiance of 2.55 W.cm^{-2} (Figure 2A) or 0.4 W.cm^{-2} (Figure 2B) whereas heater-free polymers were irradiated at 2.55 W.cm^{-2} (Figure 2C) as a reference. Markedly, the photothermal effect produced is significantly higher for polymers containing heater than heater-free polymers ($+143^\circ\text{C}$ vs. $+11^\circ\text{C}$). Furthermore, the light irradiance also plays a key role in the photothermal effect generated. Indeed, the polymer sample only reached 60°C at 0.4 W.cm^{-2} against 167°C at 2.55 W.cm^{-2} . Therefore, we can expect a slight bactericidal effect under the conditions presented in Figure 2B and a powerful one under the conditions shown Figure 2A. Indeed, the most thermophilic microorganisms are entirely destroyed after 1 h at 170°C for dry heat sterilizations and 20 min at 121°C for steam sterilization (18 min at 134°C for prions), as extensively used methods for sterilization.[31][32] Assuming that most of pathogenic bacteria such as *E. coli* are mesophilic microorganisms (growth temperature near the human body temperature), the conditions to observe a bactericidal effect are milder.

If we consider this worst sterilization case (1 h at 170°C to achieve a complete dry heat/NIR sterilization and 20 min at 121°C to achieve a complete moist heat sterilization), the NIR sterilization process is much less energy consuming than heat sterilization processes. Indeed, if we take 3W as light intensity, 3 min to reach the maximal temperature and 1 h to achieve the sterilization, we have a consumption of $3 \times 63 \times 60 = 11\,340 \text{ J}$ (0.0031kWh). However, there is loss of power in a semiconductor laser divided between waste voltage, waste current and optical loss. The efficiency is about 60% at 25°C but we will consider here the efficiency to be 50%.[33] Thus, the final consumption is $11\,340 \times 2 = 22\,680 \text{ J}$ (0.0062kWh) for a sterilization in the conditions presented above.

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

For dry heat sterilizations, the requirement is to preheat the oven 1h before sterilizing. Therefore, 2 hours at 170°C are needed. Classical oven consumption varies from 0.7 to 1 kWh. Thus, the final consumption is at least $0.7 \times 2 \times 3\,600\,000 = 5\,040\,000$ J (1.4 kWh) for a sterilization in the conditions presented above.

Moist heat sterilization is one of the most energy-intensive sterilization process. Cycles are separated into 3 phases. The first one is a pretreatment where the air is removed from the sterilization chamber and the load to be sterilized is gradually heated by a succession of high vacuum and steam injection. The second step is the sterilization process and the final step is the drying of the sample by prolonged vacuuming. For sterilizations at 121°C, 30 min are required for the pretreatment and 1 h for the post-treatment. Therefore, this sterilization is the most energy consuming sterilization method over the NIR/dry heat ones, requiring about 72 000 000 J (20 kWh) of electricity for each load and 500 L of water.[34]

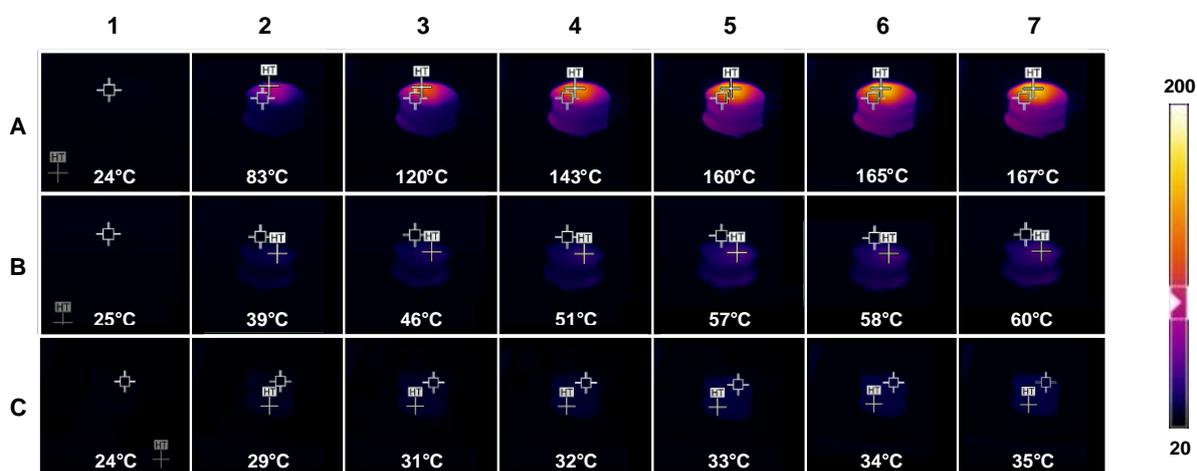


Figure 2. Thermal imaging camera pictures taken during NIR irradiation. Pictures are taken after (1) 0 s ; (2) 10 s ; (3) 20 s ; (4) 30 s ; (5) 60 s ; (6) 120 s ; (7) 180 s of NIR irradiation at 785 nm. (A) Polymer containing heater irradiated at 2.55 W.cm^{-2} . (B) Polymer containing heater irradiated at 0.4 W.cm^{-2} . (C) Polymer without heater irradiated at 2.55 W.cm^{-2} .

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

Afterwards, the temperatures of these polymers were still recorded by thermal imaging camera to learn more about the cooling speed after the irradiation step (*i.e.* when the NIR light is switched off). Thus, the cooling of heater-containing polymer after 3 min of irradiation at 2.55 W.cm^{-2} (Figure 3A) and 0.4 W.cm^{-2} (Figure 3B) are presented as well as the cooling of heater-free polymer after 3 min irradiation at 2.55 W.cm^{-2} (Figure 3C). We can see on the Figure 3 that the cooling is quite fast. Indeed, the temperature of samples B and C are back to their normal temperature after only 90 s whereas the sample A is almost back to the temperature before the irradiation after 120 s. However, the temperature of this latter is still valuable 10 s after the NIR irradiation (90°C), offering good prospects for short irradiation flashes to maintain the temperature in the desired range for surface sterilization. The photothermal stability of the material after several cycles of heating and cooling was also studied (Annexe 1). After 20 cycles, the material seems to keep a good photothermal effect in agreement with a decomposition temperature of the NIR heaters which are higher than 250°C . Therefore, we can conclude that NIR heaters are stable in the polymer for many cycles and expect the material to keep good bactericidal properties.

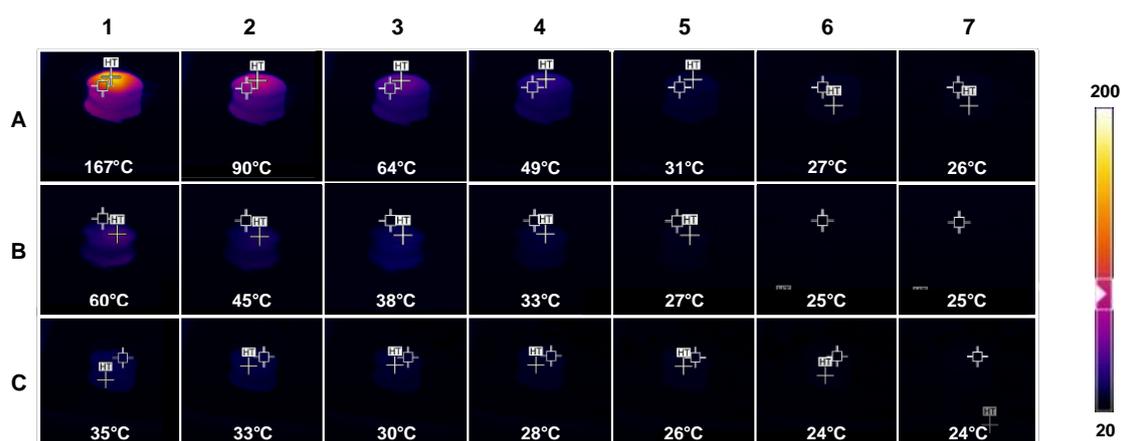


Figure 3. Thermal imaging camera pictures after NIR irradiation. Pictures are taken (1) 0 s ; (2) 10 s ; (3) 20 s ; (4) 30 s ; (5) 60 s ; (6) 90 s ; (7) 120 s after NIR irradiation at 785 nm. (A) Polymer containing heater irradiated at 2.55 W.cm^{-2} . (B) Polymer containing heater irradiated at 0.4 W.cm^{-2} . (C) Polymer without heater irradiated at 2.55 W.cm^{-2} . (D) Polymer without heater irradiated at 0.4 W.cm^{-2} .

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

Figure 4A introduces the temperature curves of the three different irradiation conditions. We can observe a huge and fast photothermal effect produced when the TMPTA-based polymer in presence of IR-813 (0.1%_{wt}) is irradiated at 785 nm (2.55 W.cm⁻²). Indeed, less than 20 s are required for the polymeric material to reach 100°C and a plateau at ~160°C is reached in less than a minute. This huge and fast photothermal effect can bode well for short irradiation flashes in order to keep a determined temperature into the polymer. Furthermore, it is possible to control the maximal temperature reached by the polymeric material. Indeed, the higher the irradiance is, the higher the maximal temperature will be as shown Figure 4B. Finally, this correlation between the maximal temperatures and the irradiance follows a linear plot ($r^2 = 0.98$) which is highly valuable in order to easily adjust the light irradiance according to the sterilization temperature desired. In comparison with dry and moist heat, the rate of heating upon exposure to NIR light is significantly faster. Indeed, samples need to be heated 1 h before being sterilized by dry heat and 30 min by moist heat whereas 3 min are sufficient upon NIR light. Furthermore, the sample needs to be dried around 1 h after moist sterilization. This huge effect can be perhaps explained by a bacterial shock effect due to the fast local increase of temperature and/or by the generation of heat by the *in situ* embedded heater to directly generate a bactericidal effect, preventing any diffusion of heat compared to heat sterilizations. Besides, a clear advantage of NIR sterilization is the time saving.

The samples were also irradiated for a longer time to observe their behavior under extended NIR exposure (Annexe 2). The irradiation can be divided into three areas. After the samples reaches the maximal temperature (area 1), the temperature keeps constant around 3 min (area 2), drops by ~10°C and keeps constant more than 50 min (area 3).

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

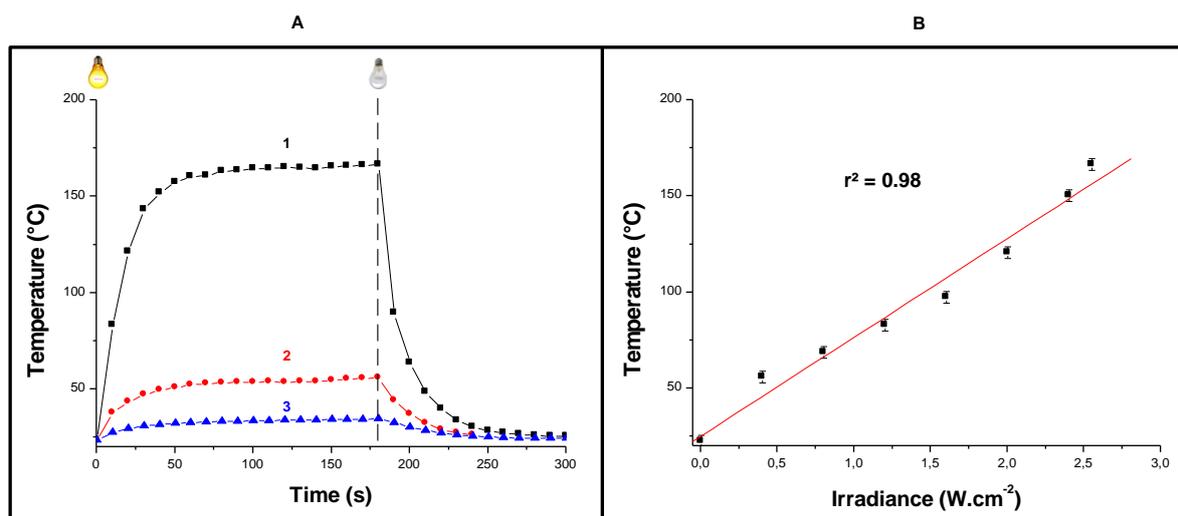


Figure 4. (A) Temperature versus time of TMPTA-based polymers. Irradiations are performed at 785 nm from $t = 0$ s to $t = 180$ s and stopped from $t = 180$ s. (1) TMPTA-based polymer in presence of IR-813 (0.1%_{wt}) at 2.55 W.cm⁻². (2) TMPTA-based polymer in presence of IR-813 (0.1%_{wt}) at 0.4 W.cm⁻². (3) TMPTA-based polymer without heater at 2.55 W.cm⁻². (B) Temperature versus irradiance of TMPTA-based polymers in presence of IR-813 (0.1%_{wt}) recorded after 3 min of irradiation.

We assessed the bactericidal effect of Near Infrared (NIR) treatments on our heater-containing polymers/coatings by performing colony forming unit (CFU) assays. Disc-shaped polymer samples were inoculated with an *E. coli* bacterial culture suspension and subsequently submitted to NIR treatments. In the absence of heater, NIR irradiation has no effect on colony forming activity: the samples exhibit similar CFU numbers as untreated samples. This shows that the NIR treatment by itself has no effect on bacteria viability and suggests that the presence of heater within the polymer is not toxic for bacteria. It also shows that NIR light alone does not exhibit bactericidal properties (contrary to UV light) due to the long and safe wavelength involved. Strikingly, no CFU was detected after NIR treatment of the polymers containing heater, suggesting that all bacteria were killed by the irradiation (Figure 5A). Interestingly, we did not observe any bacterial growth from the heater-containing

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

treated samples even after overnight incubation in lysogeny broth culture medium. This demonstrates the strong NIR-inducible bactericidal properties of the heater-containing polymer as the polymer was completely sterile after the NIR treatment. A significant decrease in colony forming activity was also observed for short irradiation period (Figure 5C), suggesting that short irradiation flashes could be enough to sterilize contaminated surfaces.

These results show the huge importance of reaching high temperatures. Indeed, the temperature reached for 0.4 W.cm^{-2} (see Figure 4) is not high enough to observe a significant decrease in CFU numbers. However, we can observe a significant decrease in CFU numbers as soon as the reached temperature is high enough even for short irradiation times. The decrease in CFU number can be approximately found with the formula $N = N_0.10^{(-t/D)}$ with N the number of viable microorganisms at time t , N_0 the number of viable microorganisms at time 0, t the heating time and D the decimal reduction time.[35] This decimal reduction time depends on the microorganism, the environment and the temperature. Thus, a great part of bacteria is eliminated after only 30 s of NIR irradiation at 2.55 W.cm^{-2} ($T_{\text{max}} = 143^\circ\text{C}$) and there is almost no bacterium left after 1 min ($T_{\text{max}} = 160^\circ\text{C}$). Finally, all bacteria are annihilated after 2 min of NIR irradiation. Therefore, NIR irradiation of heater-containing polymer clearly constitutes a robust sterilization method.

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

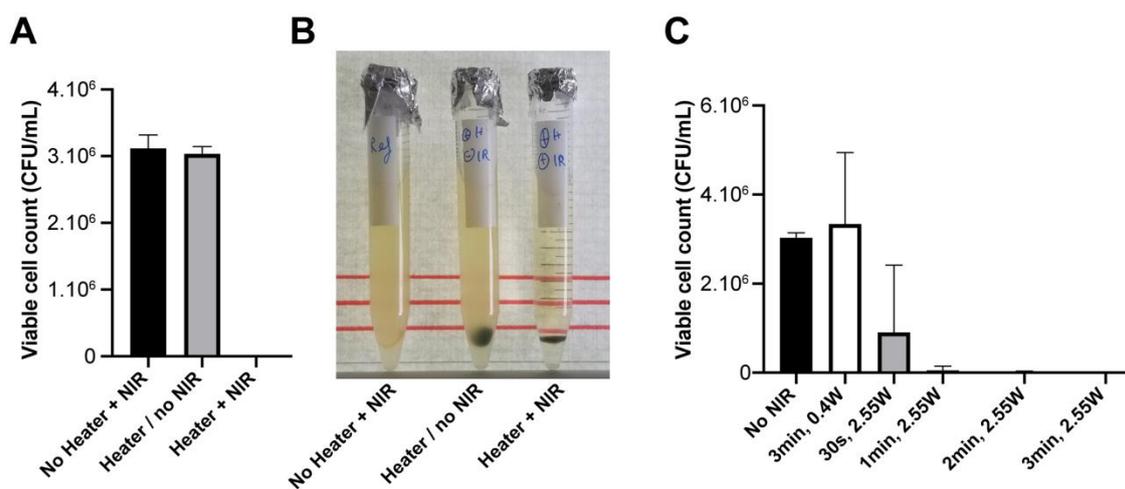


Figure 5. Near-Infrared-induced sterilization of heater-containing polymer samples. (A) Quantification of viable bacterial cells on contaminated polymer samples after Near-Infrared (NIR) treatment, in the presence or absence of heaters. (B) Overnight grown LB medium cultures containing the polymer samples used in A. (C) Effect of various NIR treatments on sterilization efficacy of contaminated heater-containing polymer samples.

As said above, surface sterilizations in the NIR-II range (1000-1700 nm) are really attractive since they allow a better in-depth penetration into the polymeric surface. Thus, different NIR organic dyes have been selected to generate a photothermal effect upon irradiation at 1064 nm light (2.5 W.cm⁻²) as shown Figure 6. As expected, the reference system and the TMPTA-based polymer in presence of IR-813 exhibit a low photothermal effect due to its low absorption in the NIR-II range. However, polymers in presence of IR-940/IR-1064 generate a powerful photothermal effect in this NIR region. Indeed, TMPTA-based polymers in presence of IR-940 reached more than 140°C whereas the one in presence of IR-1064 almost reached 200°C. Moreover, the high temperature of this latter is obtained under less than one minute of irradiation. Furthermore, there is a good reproducibility in the temperatures reached by polymeric materials. This experiment demonstrates the high potential of NIR organic dyes for surface sterilization even in the highly penetrating NIR-II region. Leaching tests of polymers were performed in acetonitrile (Annexe 3A) and distilled water

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

(Annexe 3B) to see if dyes were fully trapped in the tridimensional polymer network. No significant difference could be observed in the NIR absorption wavelength. Therefore, we expect extremely low leaching properties in agreement with the high NIR dye molecular weight.

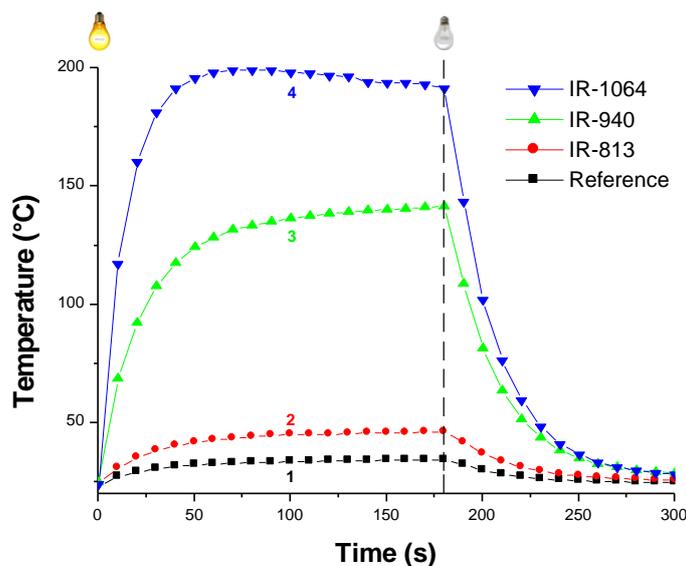
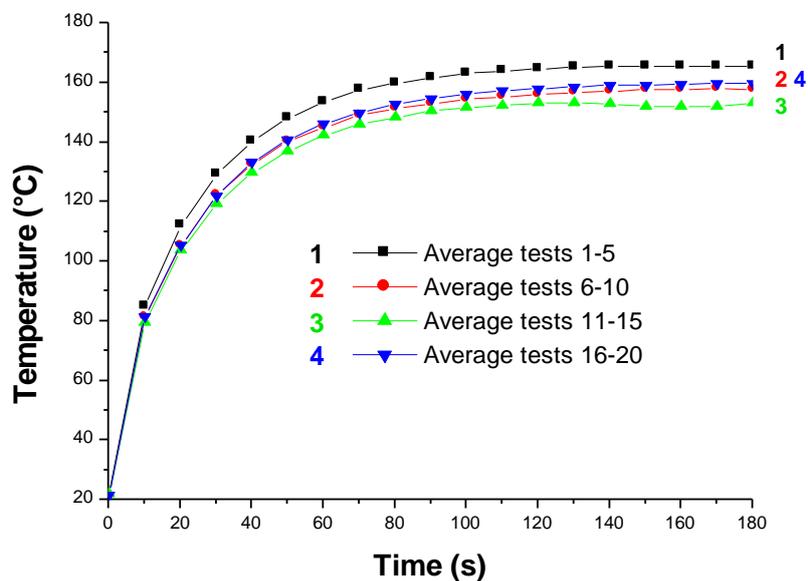


Figure 6. Temperature *versus* time of TMPTA-based polymers. Irradiations are performed at 1064 nm (2.5 W.cm^{-2}) from $t = 0 \text{ s}$ to $t = 180 \text{ s}$ and stopped from $t = 180 \text{ s}$. (1) TMPTA-based polymer without heater. (2) TMPTA-based polymer in presence of IR-813 (0.1% wt). (3) TMPTA-based polymer in presence of IR-940 (0.1% wt). (4) TMPTA-based polymer in presence of IR-1064 (0.1% wt).

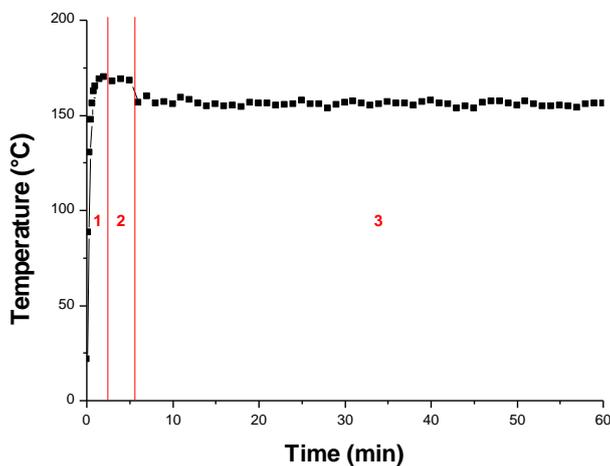
V. Conclusion

The photothermal effect generated by extremely low NIR heater content (0.1%_{wt}) increased the local temperature of TMPTA-based polymers, allowing the sterilization of these latter. The NIR-I range organic dye used in this study is REACH-identified and is safe under the low concentration used in this study. High temperatures were quickly reached followed by significant decreases in colony forming activity, suggesting that short irradiation flashes can be enough to sterilize contaminated surfaces. Moreover, two NIR-II range organic dyes were selected to exhibit a strong photothermal effect for longer irradiation wavelengths (> 1000 nm), allowing a better in-depth penetration in the polymeric material and a higher photothermal effect. These results are highly interesting since the NIR light sterilization constitutes an environmentally friendly approach over heat and other radiation sterilization procedures. Very compact and portable irradiation devices can be used for rapid sterilizations. The extension of this work to 3D printed devices will be carried out in forthcoming works.

VI. Annexe

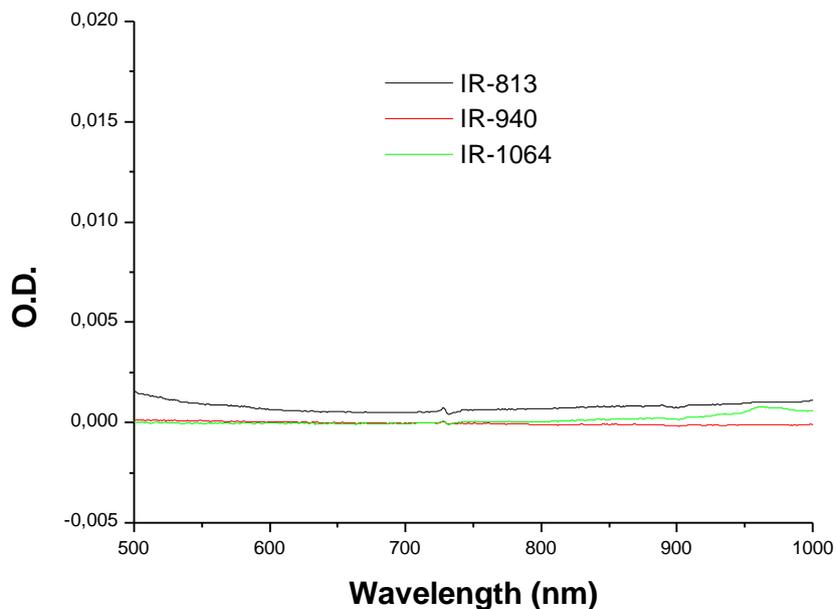


Annexe 1. Temperature versus time of TMPTA-based polymer in presence of IR-813 (0.1%_{wt}) at 2.55 W.cm⁻². Irradiations are performed at 785 nm from $t = 0$ s to $t = 180$ s and stopped from $t = 180$ s. The recorded temperature profiles are the average profiles of successive irradiations.

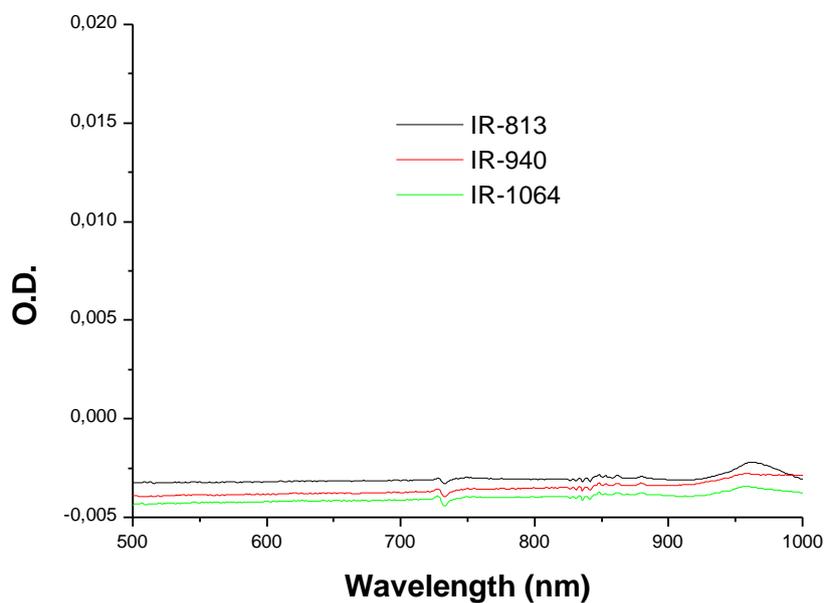


Annexe 2. Temperature versus time of TMPTA-based polymer in presence of IR-813 (0.1%_{wt}) at 2.55W.cm⁻². Irradiations are performed at 785 nm from $t = 0$ min to $t = 60$ min and stopped from $t = 60$ min.

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge



Annexe 3A. Absorption spectra of acetonitrile after immersing a TMPTA-based polymer sample containing NIR heater 1 day.



Annexe 3B. Absorption spectra of distilled water after immersing a TMPTA-based polymer sample containing NIR heater 1 day.

VII. Références

- [1] Harrell, C., Djonov, V., Fellabaum, C., Volarevic, V. *Risks of Using Sterilization by Gamma Radiation: Other Side of the Coin*. International Journal of Medical Sciences 2018, 15(3), 274-279.
- [2] Sandle, T. In: *Sterility, Sterilisation and Sterility Assurance for Pharmaceuticals*, Woodhead Publishing, Sawston, UK 2013.
- [3] Moesby, L., Timm, M., Hansen, E. *Effect of moist heat sterilisation on the pyrogenicity of cell wall components from Staphylococcus aureus*. European Journal of Pharmaceutical Sciences 2008, 35(5), 442-446.
- [4] Yan, H., Wang, R. *Air-source heat pump heating based water vapor compression for localized steam sterilization applications during the COVID-19 pandemic*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2021, 145(C), 111026.
- [5] Nguyen, H., Cassady, A., Bennett, M., Gineyts, E., Wu, A., Morgan, D. *Reducing the radiation sterilization dose improves mechanical and biological quality while retaining sterility assurance levels of bone allografts*. Bone 2013, 57(1), 194-200.
- [6] Allison, D.G. *A review: taking the sterile out of sterility*. Journal of Applied Microbiology 1999, 87(6), 789-793.
- [7] Lin, N., Verma, D., Saini, N., Arbi, R., Munir, M., Jovic, M., Turak, A. *Antiviral nanoparticles for sanitizing surfaces: A roadmap to self-sterilizing against COVID-19*. Nano Today 2021, 40, 101267.

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

- [8] Wu, Q., Liu, X., Li, B., Tan, L., Han, Y., Li, Z., Liang, Y., Cui, Z., Zhu, S., Zheng, Y. *Eco-friendly and degradable red phosphorus nanoparticles for rapid microbial sterilization under visible light*. *Journal of Materials Science & Technology* 2020, 67, 70-79.
- [9] Launay, V., Caron, A., Noirbent, G., Gigmes, D., Dumur, F., Lalevée, J. *NIR organic dyes as innovative tools for reprocessing/recycling of plastics: Benefits of the photothermal activation in the near-infrared range*. *Advanced Functional Materials* 2020, 31(7), 2006324.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Kostron, H., Obwegeser, A., Jakober, R. *Photodynamic therapy in neurosurgery: a review*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B* 1996, 36(2), 157-168.
- [14] Wei, W., Zhang, X., Zhang, S., Wei, G., Su, Z. *Biomedical and bioactive engineered nanomaterials for targeted tumor photothermal therapy: A review*. *Materials Science and Engineering C* 2019, 104, 109891.

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

- [15] Mallidi, S., Anbil, S., Bulin, A-L., Obaid, G., Ichikawa, M., Hasan, T. *Beyond the Barriers of Light Penetration: Strategies, Perspectives and Possibilities for Photodynamic Therapy*. *Theranostics* 2016, 6(13), 2458-2487.
- [16] Zou, L., Wang, H., He, B., Zeng, L., Tan, T., Cao, H., He, X., Zhang, Z., Guo, S., Li, Y. *Current Approaches of Photothermal Therapy in Treating Cancer Metastasis with Nanotherapeutics*. *Theranostics* 2016, 6(6), 762-772.
- [17] Zhang, Y., Zhan, X., Xiong, J., Peng, S., Huang, W., Joshi, R., Cai, Y., Liu, Y., Li, R., Yuan, K., Zhou, N., Min, W. *Temperature-dependent cell death patterns induced by functionalized gold nanoparticle photothermal therapy in melanoma cells*. *Scientific Reports* 2018, 8(1), 8720.
- [18] Dreaden, E., Alkilany, A., Huang, X., Murphy, C., El-Sayed, M. *The golden age: gold nanoparticles for biomedicine*. *Chemical Society Reviews* 2012, 41(7), 2740-2779.
- [19] He, H., Pham-Huy, L., Dramou, P., Xiao, D., Zuo, P., Pham-Huy, C. *Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy*. *BioMed Research International* 2013, 2013, 578290.
- [20] Wang, Y-W., Fu, Y-Y., Wu, L-J., Li, J., Yang, H-H., Chen, G-N. *Targeted photothermal ablation of pathogenic bacterium, Staphylococcus aureus, with nanoscale reduced graphene oxide*. *Journal of Materials Chemistry B* 2013, 1, 2496-2501.
- [21] Lin, H-Y. Nurunnabi, M., Chen, W-H., Huang, C-H. In: *Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, NED 2019.
- [22] Bejjanki, N., Zhong, Y., Liu, J., Li, Q., Xu, H., Shen, H., Xie, M. *Surface charge transition nano-theranostics based on ultra-small Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced*

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

photodynamic and photothermal therapy against nasopharyngeal carcinoma. Biochemical and Biophysical Research Communications 2021, 557, 240-246.

[23] Liu, Z., Liu, J., Wang, R., Du, Y., Ren, J., Qu, X. *An efficient nano-based theranostic system for multi-modal imaging-guided photothermal sterilization in gastrointestinal tract*. Biomaterials 2015, 56, 206-218.

[24] Shan, J., Yang, K., Xiu, W., Qui, Q., Dai, S., Yuwen, L., Weng, L., Teng, Z., Wang, L. *Cu₂MoS₄ Nanozyme with NIR-II Light Enhanced Catalytic Activity for Efficient Eradication of Multidrug-Resistant Bacteria*. Small 2020, 16(40), 2001099.

[25] van der Voet, G., Centeno, J., Mullick, F., Tchounwou, P. In: *Encyclopedia of Environmental Health*, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, NED 2011.

[26] Jung, H., Verwilt, P., Sharma, A., Shin, J., Sessler, J., Kim, J. *Organic molecule-based photothermal agents: an expanding photothermal therapy universe*. Chemical Society Reviews 2018, 47(7), 2280-2297.

[27] Boyles, C., Sobek, J. *Photostability of organic red food dyes*. Food Chemistry 2020, 315, 126249.

[28] Launay, V., Dumur, F., Gimes, D., Lalevée, J. *Near-infrared light for polymer re-shaping and re-processing applications*. Journal of Polymer Science 2021, 59(19), 2193-2000.

[29] <https://echa.europa.eu>, accessed date: 10 November 2021. CAS number: 134127-48-3.

[30] Tarr, P. *Escherichia coli O157:H7: clinical, diagnostic, and epidemiological aspects of human infection*. Clinical Infectious Diseases 1995, 20(1), 1-8.

Chapitre 3. Stérilisation de surface par irradiation proche-infrarouge

- [31] Laroussi, M. *Low Temperature Plasma-Based Sterilization: Overview and State-of-the-Art*. *Plasma Processes and Polymers* 2005, 2(5), 391-400.
- [32] Vadrot, C., Darbord, J-C. *Quantitative evaluation of prion inactivation comparing steam sterilization and chemical sterilants: proposed method for test standardization*. *Journal of Hospital Infection* 2006, 64(2), 143-148.
- [33] Peters, M., Rossin, V., Everett, M., Zucker, E. In: *High-Power Diode Laser Technology and Applications*, Vol 5, Society of Photo-optical Instrumentation Engineers, Bellingham, USA 2007.
- [34] McGain, F., Moore, G., Black, J. *Hospital steam sterilizer usage: could we switch off to save electricity and water ?* *Journal of Health Services Research & Policy* 2016, 21(3), 166-171.
- [35] Lewis, J.C. *The Estimation of Decimal Reduction Times*. *Applied Environmental Microbiology* 1956, 4(4), 211-221.

CHAPITRE 4. IMPRESSION 4D À L'AIDE DE LA LUMIÈRE PROCHE-INFRA-ROUGE

I. Introduction

L'impression 3D est une technique dont la popularité n'a cessé de croître depuis son apparition dans les années 1980 grâce à l'attrait que représente la technique de fabrication couche par couche. Cette technologie est notamment largement utilisée pour le prototypage rapide dans une grande variété de domaines tels que la médecine, l'électronique, la mode, le bâtiment ou encore l'aérospatial.[1-5] Une des principales technologies 3D consiste à utiliser la lumière en combinaison avec une résine photosensible pour effectuer une photopolymérisation couche par couche (particulièrement SLA, DLP et LCD).[6-8]

Pour ce type d'impression 3D, une étape de post-traitement est très souvent nécessaire afin d'améliorer le taux de conversion du monomère en fin de polymérisation. L'amélioration du taux de conversion permet en effet d'augmenter la T_g du polymère ainsi que ses propriétés mécaniques.[9] Pour ce faire, l'échantillon imprimé en 3D est généralement placé dans une chambre UV, une étuve ou un four à micro-ondes, achevant la polymérisation des derniers monomères n'ayant pas réagi.[10][11] Les propriétés mécaniques finales obtenues dépendent à la fois de l'équipement utilisé, du type de post-traitement réalisé mais également de la durée de ce dernier.[12-14]

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

L'impression 4D est quant à elle un prolongement à l'impression 3D dans lequel une dimension temporelle supplémentaire est ajoutée. Les propriétés de l'objet 3D telles que la forme ou la couleur sont alors susceptibles d'être modifiées dans le temps lorsqu'ils sont soumis à un stimulus. Différents stimuli peuvent être employés pour obtenir un effet 4D tels que le pH, la température, le solvant, le champ magnétique ou encore la lumière.[15-19] L'objectif de ce projet étant de procéder à l'élaboration d'un objet aux propriétés 4D, ce dernier chapitre portera sur cette contribution.

Nous avons déjà montré que la lumière proche-infrarouge était capable de produire des effets photothermiques importants en présence de colorant proche-infrarouge, c'est donc tout logiquement que la lumière a été utilisée comme stimulus pour atteindre un effet 4D au cours de ce chapitre.[20][21] Après avoir imprimé des objets par impression 3D LCD et utilisé le post-traitement pour achever la polymérisation des derniers monomères, l'impact du colorant proche-infrarouge sur les propriétés mécaniques des objets 3D a été analysé par le biais d'essais de traction. Enfin, l'effet photothermique produit par le colorant organique proche-infrarouge incorporé *in situ* dans le polymère a été utilisé pour déformer la forme de l'objet 3D. En effet, le polymère peut être déformé après une très brève irradiation proche-infrarouge (20 s). La déformation est de surcroît totalement réversible en réirradiant le polymère sous la même source lumineuse proche-infrarouge.

II. Partie expérimentale

1. Composés chimiques

Le 5-éthyl-1,3-dioxan-5-yl)méthyl acrylate (SR531) ainsi que l'isobornyl acrylate (IBOA) sont des monomères qui ont été obtenus chez Startomer-Europe. De plus, le 2-[2-[2-Chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1,1,3-triméthyl-2*H*-benz[*e*]indol-2-ylidene)éthylidene]-1-cyclohexen-1-yl]éthényl]-1,1,3-triméthyl-1*H*-benz[*e*]indolium 4-Méthylbenzenesulfonate (IR-813) a été acquis chez Tokyo Chemical Industry (TCI-Europe). Enfin, le *bis*(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phosphine oxide (BAPO) vient de Lambson Ltd. Les structures de ces composés chimiques sont présentées dans la Figure 1.

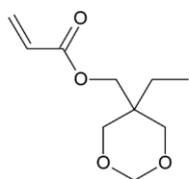
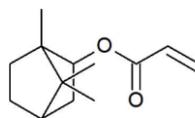
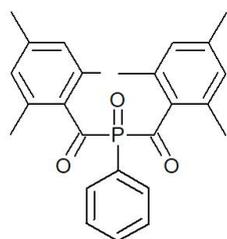
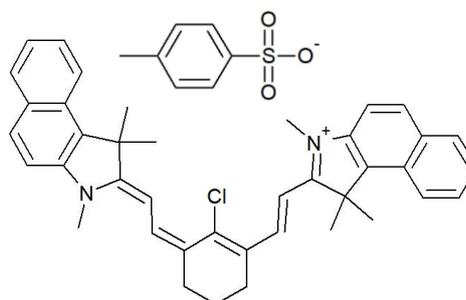
**SR531****IBOA****BAPO****IR-813**

Figure 1. Structures des monomères (SR531 et IBOA), du photoamorceur (BAPO) et du colorant proche-infrarouge (IR-813) utilisés lors de ce chapitre.

2. Préparation des polymères à l'aide d'une imprimante 3D LCD

Pour la réalisation des polymères, un mélange entre $\frac{3}{4}$ de SR531 et $\frac{1}{4}$ de IBOA a été réalisé. Ensuite, 2%_{wt} de photoamorceur (BAPO) ainsi que 0.1%_{wt} de colorant proche-infrarouge (IR-813) ont été ajoutés à la résine photosensible avant l'étape de polymérisation.

L'étape de photopolymérisation a été réalisée à l'aide d'une imprimante 3D LCD, l'ANYCUBIC Photon S. Les modèles 3D ont été créés grâce au logiciel ANYCUBIC Photon Slicer. Grâce à une LED et un écran LCD 2K, cette imprimante permet des photopolymérisations à 405 nm avec une irradiance très faible, de l'ordre de quelques mW.cm⁻². Les impressions ont une résolution XY de 0.047 mm et une précision en Z de 0.00125 mm. Les modèles 3D utilisés sont des éprouvettes de 2 mm d'épaisseur, 75 mm de longueur et 12.5 mm de largeur (Figure 2). L'impression est effectuée en 100 couches de 0.02 mm d'épaisseur.

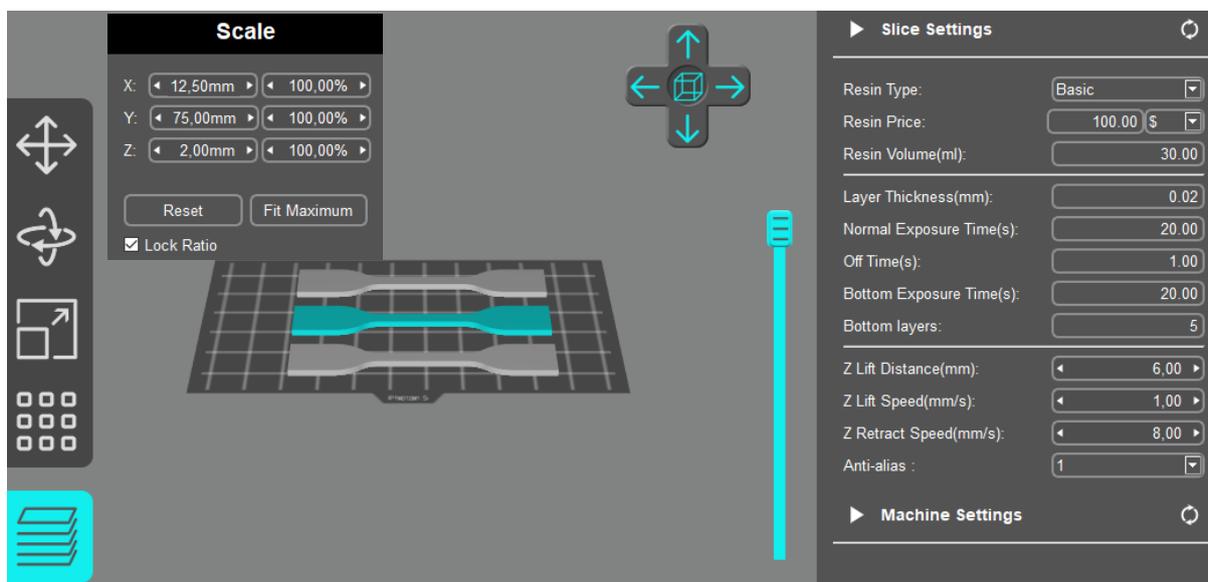


Figure 2. Logiciel utilisé pour la modélisation des modèles 3D.

3. Irradiations réalisées à l'aide d'un panneau de LED Phoseon

Les irradiations ont été réalisées à l'aide d'un prototype de panneau de LED fourni par Phoseon. Le panneau de LED a une longueur de 15 cm et une largeur de 2 cm (Annexe 1, partie III, chapitre II). Les irradiations réalisées à l'aide de ce prototype se font à 6 cm de la source lumineuse et à une irradiance de $9\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les températures obtenues lors des irradiations proche-infrarouges ont été suivies par caméra thermique (Fluke TiX500).

III. Résultats et discussion

Des polymères à base de SR531 et IBOA ont dans un premier temps été imprimés à l'aide d'une imprimante 3D LCD. L'intensité de ce type d'imprimante est bien inférieure à ses homologues SLA et DLP à cause de l'écran LCD qui limite l'intensité lumineuse reçue par la pièce en cours d'impression. Ainsi, l'étape de post-traitement est susceptible de jouer un rôle majeur sur la qualité de l'objet 3D imprimé. En effet, l'intensité lumineuse étant réduite, le taux de conversion final des fonctions acrylates s'en retrouve sensiblement affecté.

La Figure 3 présente l'aspect des objets imprimés ainsi que leur T_g , les graphiques de DSC sont présentés en Annexe 1A-D. Tout d'abord, il y a une légère différence entre la T_g obtenue après impression par les polymères contenant du colorant proche-infrarouge et ceux dans lequel il est absent (Figure 3A-B). Cette légère différence s'explique par la présence du colorant couplée à la faible intensité lumineuse perçue par les pièces en cours d'impression qui perturbent la qualité de la photopolymérisation.

Après l'étape de post-traitement consistant à irradier les échantillons 1 h à 395 nm (130 mW.cm^{-2}), il n'y a plus de différence entre les T_g des échantillons en présence et en absence de colorant proche-infrarouge (Figure 3C-D). Enfin, la conversion finale des fonctions acrylates est bien meilleure, comme le démontrent les nouvelles T_g . Ces dernières sont effectivement supérieures d'une quinzaine de degré à celles des objets avant post-traitement et sont surtout supérieures à la température ambiante, ce qui permettra de tester les effets 4D des objets imprimés plus efficacement. Le changement de couleur des polymères contenant IR-813 d'une couleur verte à brúnatre suggère une possible dégradation de ce dernier lors de l'étape de post-traitement.

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

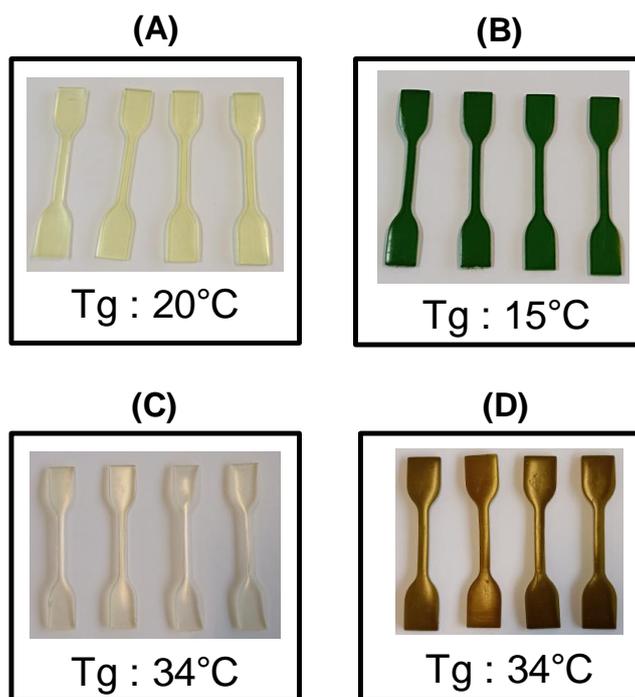


Figure 3. Aspect et T_g des polymères à base de SR531 et IBOA (A) avant post-traitement et sans IR-813, (B) avant post-curing et avec IR-813, (C) après post-traitement et sans IR-813, (D) après post-traitement et avec IR-813.

Pour connaître les températures pouvant être atteintes par le polymère lorsqu'il est soumis à la source proche-infrarouge, les objets imprimés en 3D avec et sans IR-813 ont été irradiés trois minutes à 810 nm (9 W.cm^{-2}) au cours desquelles la température a été suivie à l'aide d'une caméra thermique. La Figure 4 montre les images obtenues par la caméra thermiques à différents temps d'irradiation pour le polymère de référence sans colorant proche-infrarouge (A) et le polymère contenant IR-813 (B). Sur ces images, la température du polymère contenant IR-813 est très supérieure à celle de la base sur lequel il est posé tandis que pour le polymère de référence sans colorant proche-infrarouge, la température atteinte est systématiquement inférieure à celle de la base tout au long de l'irradiation lumineuse. Les températures des polymères récoltées avec la caméra thermique sont données dans la Figure 4C.

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

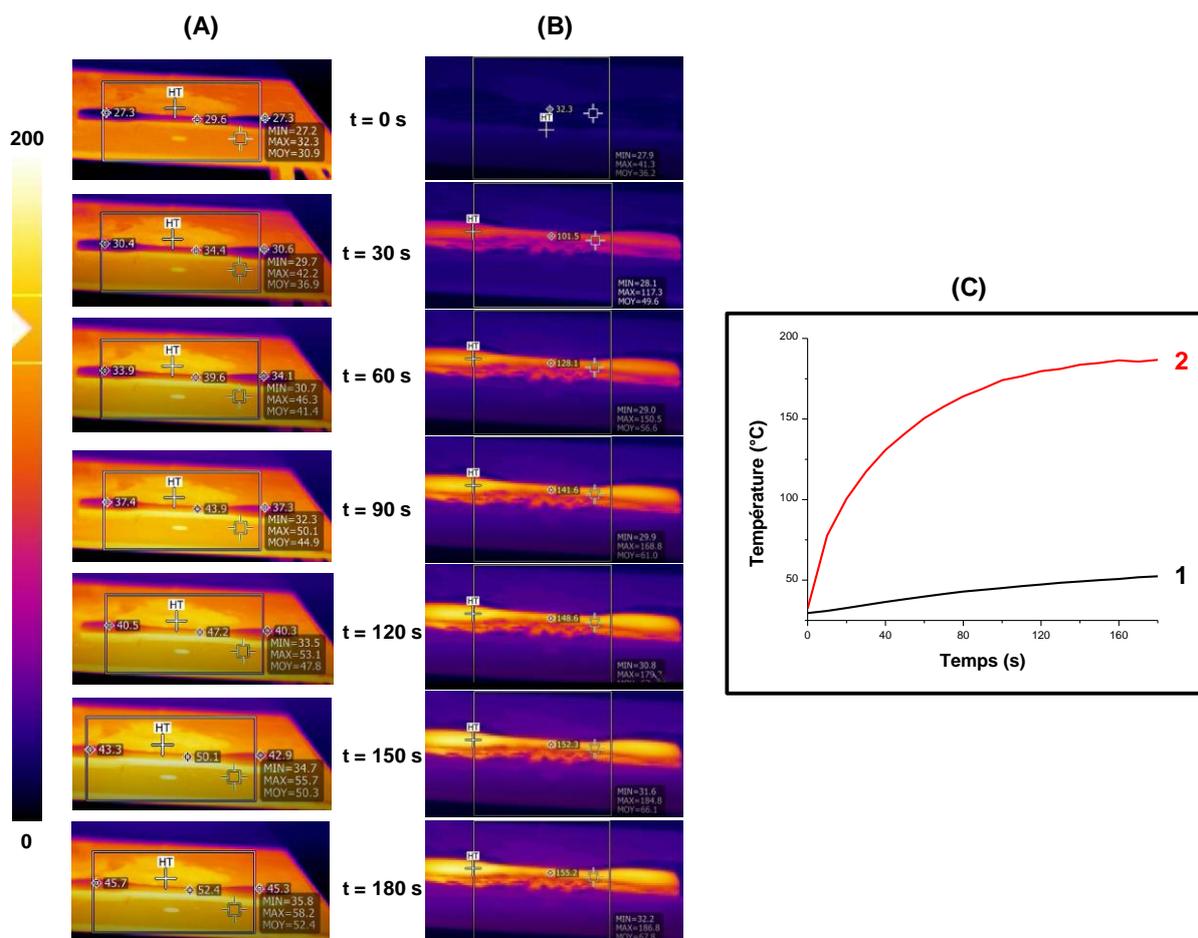


Figure 4. Effet photothermique sous irradiation lumineuse à 810 nm (9 W.cm^{-2}) dans un polymère (A) sans colorant proche-infrarouge et (B) en présence de 0.1%_{wt} de IR-813. (C) Les données de températures sont récoltées à l'aide d'une caméra thermique pour le polymère (1) sans colorant proche-infrarouge et (2) en présence de IR-813.

Dans un second temps, des essais de traction ont été réalisés sur les objets 3D pour obtenir des informations sur leur comportement face à une contrainte. Les essais ont été effectués à 22°C en modifiant plusieurs paramètres tels que la réalisation d'une étape de post-traitement UV, la présence de colorant proche-infrarouge dans le polymère ainsi que l'irradiation du polymère (Figure 5). Pour chaque condition, trois essais de traction ont été effectués pour tester la reproductibilité des mesures.

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

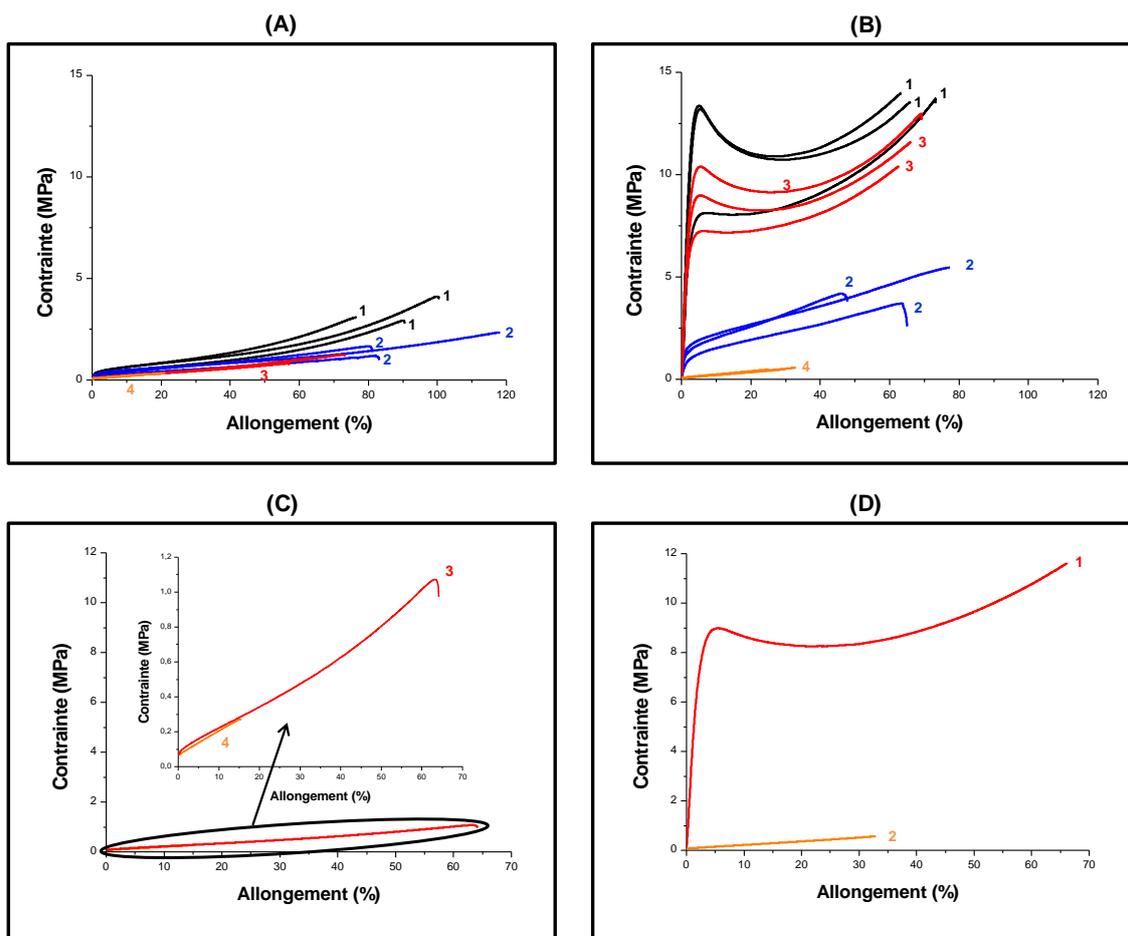


Figure 5. Essais de traction avec une vitesse d'écartement fixée à 10 mm par minute et un écartement initial de 40 mm entre les mors (A/C) avant post-traitement UV et (B/D) après post-traitement UV pour les polymères (1) sans IR-813 avant irradiation proche-infrarouge, (2) sans IR-813 après 3 min d'irradiation proche-infrarouge, (3) avec IR-813 sans irradiation proche-infrarouge et (4) avec IR-813 après 3 min d'irradiation proche infrarouge.

Tout d'abord, des différences importantes peuvent être notées entre les courbes de traction obtenues avant et après post-traitement UV. En effet, les différentes contraintes à la rupture sont sensiblement supérieures lorsqu'une étape de post-traitement UV est réalisée. Cette différence s'explique par le taux de conversion plus élevé des polymères après cette étape de post-traitement UV. En effet, le meilleur taux de conversion a pour conséquence une augmentation de la T_g du polymère qui devient dans notre cas supérieure à la température

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

ambiante. Or, les contraintes nécessaires à la rupture d'un polymère thermoplastique sont plus élevées lorsque sa température est supérieure à sa T_g . Il est donc naturel que le post-traitement UV améliore les propriétés mécaniques des polymères.

Ensuite, une différence peut-être notée entre les courbes de traction des polymères contenant IR-813 et celles des polymères ne contenant aucun colorant proche-infrarouge (courbes 1 et 3). Les contraintes nécessaires à la rupture du polymère sont en effet systématiquement supérieures pour les polymères sans IR-813. Avant post-traitement UV, cette différence peut s'expliquer par la différence de conversion et de T_g entre les deux types de polymères. Les T_g des polymères avec et sans IR-813 étant inférieures à la température des polymères, les chaînes seront plus mobiles pour le polymère dont la T_g est la plus faible. Il faudra alors une contrainte moins élevée pour atteindre la rupture de l'échantillon. Après post-traitement UV, les taux de conversion des polymères avec et sans colorant sont les mêmes. Toutefois, les contraintes nécessaires à la rupture des polymères sont légèrement inférieures pour les polymères contenant IR-813. Ces différences peuvent être expliquées par le fait que IR-813 puisse jouer un léger rôle plastifiant rendant le polymère plus souple et flexible.

Enfin, les courbes de traction obtenues sont également influencées par l'irradiation proche-infrarouge des polymères (courbes 2 et 4). Comme l'a montré la partie précédente, l'irradiation lumineuse permet d'augmenter la température dans les zones irradiées d'un polymère. De plus, cette augmentation de température est beaucoup plus élevée en présence d'un colorant proche-infrarouge lorsque l'irradiation se situe dans la gamme d'absorption dudit colorant. Pour tester l'effet de l'irradiation proche-infrarouge sur les propriétés mécaniques des polymères, le polymère a été placé entre les mors de tractions puis irradié 3 min avant le début de l'essai de traction (pour atteindre la T_{max}) au cours duquel l'irradiation

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

lumineuse est maintenue pour conserver une température constante. La Figure 6 présente l'expérience mise en place pour effectuer les essais de traction.

Avant post-traitement UV, les contraintes nécessaires à la rupture du polymère sont légèrement inférieures pour les polymères soumis à la lumière proche-infrarouge que pour les polymères n'y étant pas soumis. Les T_g des polymères étant inférieure à la température ambiante, cette différence s'explique par l'augmentation de la température du polymère sous irradiation proche-infrarouge qui favorise la mobilité des chaînes polymères.

Après post-traitement UV, la différence est beaucoup plus marquée. En effet, l'allure des courbes est complètement différente avant et après irradiation lumineuse proche-infrarouge. Avant l'irradiation proche-infrarouge, un seuil d'écoulement correspondant au phénomène de striction est visible après la déformation élastique de l'échantillon. Ce seuil d'écoulement est caractéristique des polymères thermoplastiques à une température inférieure à leur T_g . Au contraire, l'allure d'un polymère thermoplastique au-dessus de sa T_g est obtenue après irradiation proche-infrarouge. Par conséquent, l'irradiation lumineuse permet aux polymères d'atteindre une température supérieure à leur T_g , permettant l'accès à de nouvelles propriétés mécaniques. Cette différence est encore plus marquée pour le polymère contenant IR-813 car la température atteinte sous irradiation proche-infrarouge est très élevée, permettant une mobilité accrue des chaînes (Figure 5D).

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

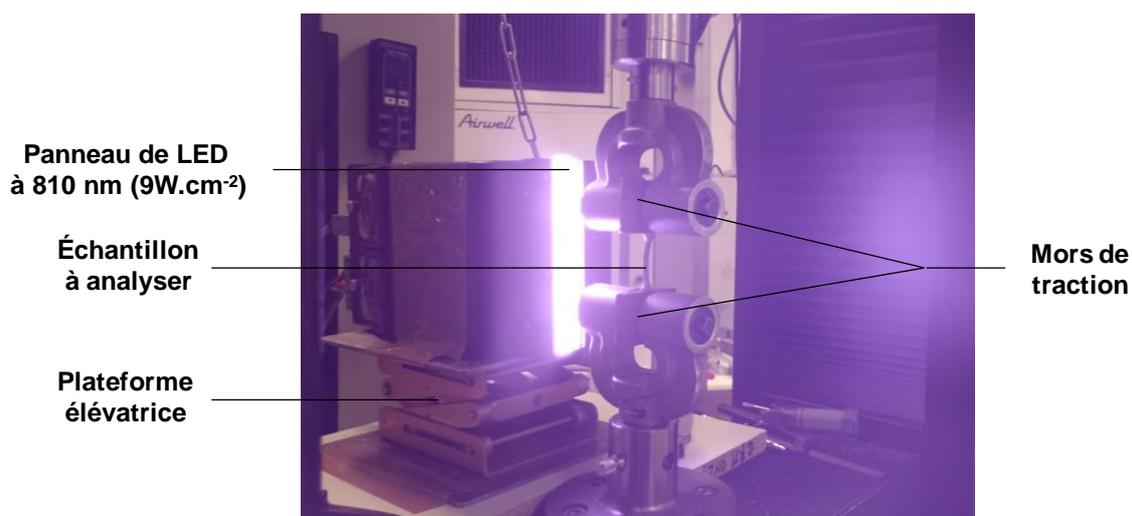


Figure 6. Montage expérimental des essais de traction sous irradiation proche-infrarouge. L'échantillon est irradié 3 min avant le début du test lors duquel l'irradiation est maintenue.

Les modules de Young, contraintes à la rupture et allongements à la rupture des polymères utilisés pour les essais de tractions après post-traitement UV ont également été mesurés (Figure 7 et Tableau 1). Les données avant post-traitement UV sont quant à elles données en Annexe 2 et 3. Tout d'abord, il n'y a pas de différence significative entre le module de Young et l'allongement des polymères avec (3) et sans (1) colorant proche infrarouge. La contrainte nécessaire à la rupture du polymère est toutefois légèrement supérieure en absence de colorant proche-infrarouge, ce qui peut être expliqué par un léger effet plastifiant du colorant. Ensuite, des différences peuvent être notées entre les polymères sans colorant proche-infrarouge avant et après irradiation proche-infrarouge. En effet, le module de Young est environ 5 fois supérieur tandis que la contrainte à la rupture est environ 3 fois supérieure lorsque le polymère n'est pas soumis à la lumière proche-infrarouge. Ces différences s'expliquent par la montée en température du polymère sous irradiation proche-infrarouge. En effet, la température générée dans le polymère est suffisamment élevée pour que celui-ci passe au-dessus de sa T_g , les chaînes polymères deviennent ainsi plus mobiles.

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

L'allongement à la rupture reste toutefois similaire avant et après irradiation proche-infrarouge. Enfin, de grandes différences peuvent être observées entre les polymères contenant IR-813 lorsqu'ils sont soumis à une irradiation proche-infrarouge. Notamment, le module de Young et la contrainte à la rupture obtenus sont respectivement environ 300 et 20 fois supérieurs avant irradiation proche-infrarouge. La température dans le polymère est en effet tellement élevée (quasiment 200°C) lorsqu'il est soumis à la source proche-infrarouge que ce dernier devient très malléable.

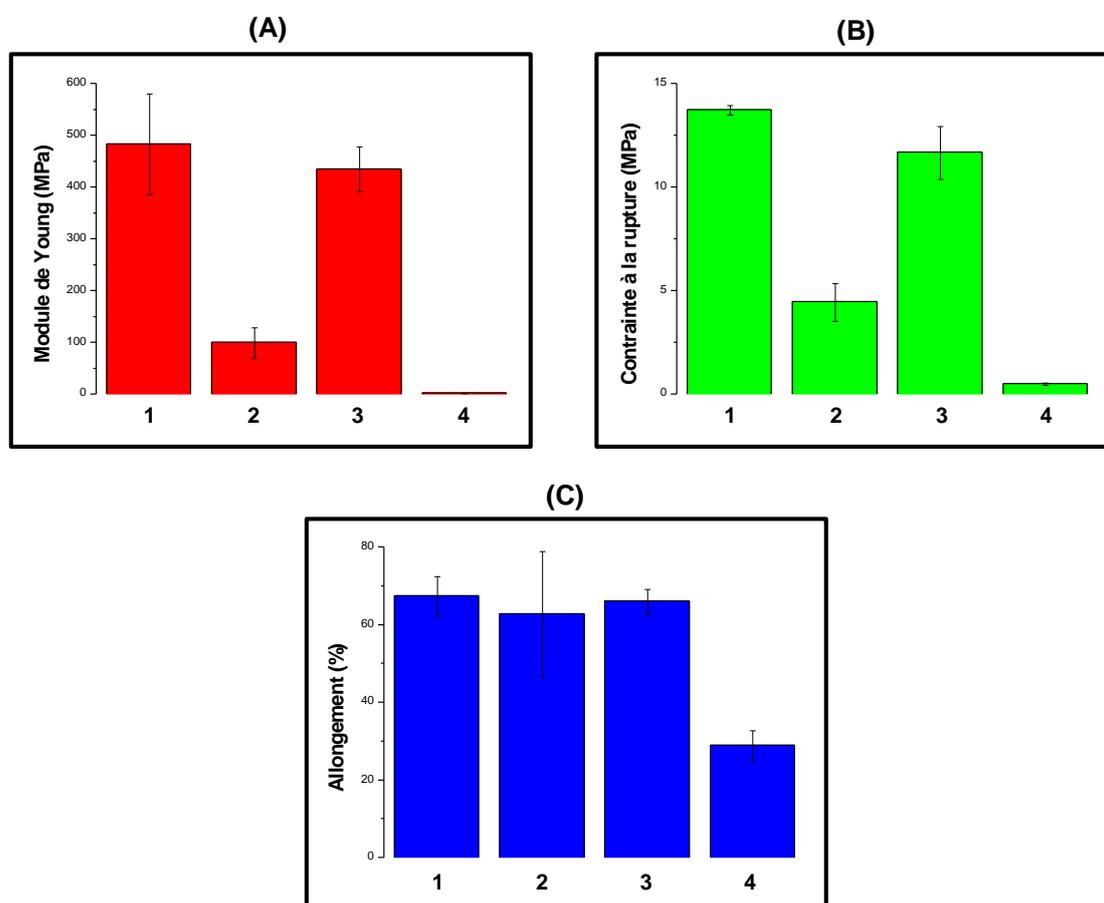


Figure 7. (A) Modules de Young, (B) contraintes à la rupture et (C) allongements des polymères après post-traitement UV pour les polymères (1) sans IR-813 avant irradiation proche-infrarouge, (2) sans IR-813 après 3 min d'irradiation proche-infrarouge, (3) avec IR-813 sans irradiation proche-infrarouge et (4) avec IR-813 après 3 min d'irradiation proche infrarouge.

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

Tableau 1. Détermination du module de Young, de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture après post-traitement UV des polymères (1) sans IR-813 avant irradiation proche-infrarouge, (2) sans IR-813 après 3 min d'irradiation proche-infrarouge, (3) avec IR-813 sans irradiation proche-infrarouge et (4) avec IR-813 après 3 min d'irradiation proche infrarouge.

Colorant	Module de Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement (%)
1	483.5 ± 97.2	13.7 ± 0.2	67.4 ± 5.2
2	99.5 ± 29.3	4.5 ± 0.9	62.7 ± 16.2
3	435.4 ± 43.3	11.7 ± 1.3	66.0 ± 3.2
4	1.5 ± 0.1	0.5 ± 0.0	28.9 ± 3.9

Enfin, la modification de la forme des polymères a été étudiée en vue de donner un effet 4D aux pièces imprimées en 3D. Pour ce faire, une expérience simple a été mise en place et est présentée dans le Schéma 1. Celle-ci consiste à placer le polymère sur un socle et de lancer l'irradiation lumineuse à 810 nm (9 W.cm^{-2}). En présence de colorant proche-infrarouge, la température du polymère devrait augmenter pour être sensiblement au-dessus de sa T_g , permettant au polymère d'atteindre de nouvelles propriétés mécaniques dont la déformation du polymère. En revanche, la température atteinte par le polymère de référence sous irradiation lumineuse devrait être bien moins élevée, l'empêchant ainsi d'accéder aux mêmes propriétés que le polymère contenant IR-813 dans le même laps de temps.

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

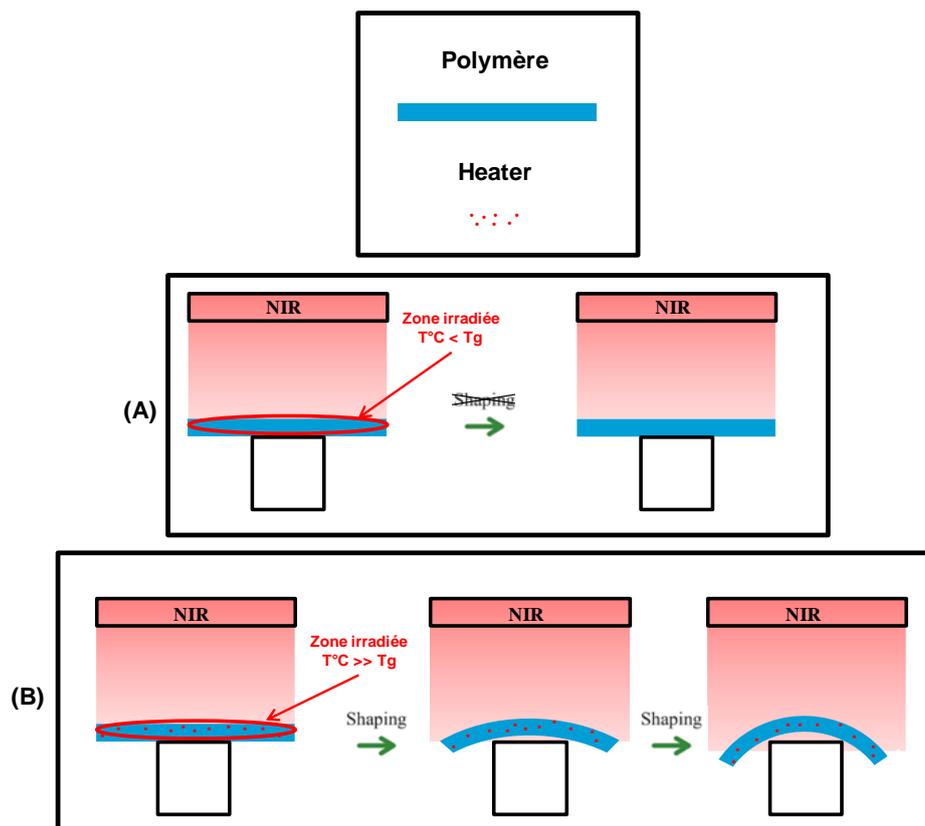


Schéma 1. (A) Comportement du polymère (A) sans et (B) avec du colorant proche-infrarouge lorsqu'il est soumis à une source lumineuse.

Les résultats obtenus présentés dans la Figure 8 confirment cette déformation rapide du polymère lorsque le colorant proche-infrarouge est présent en quelques secondes seulement (20 s). En revanche, la température atteinte par le polymère de référence sans colorant proche-infrarouge n'est pas aussi élevée sous irradiation proche-infrarouge, l'empêchant ainsi d'accéder aux mêmes propriétés que le polymère contenant IR-813. Par ailleurs, la température maximale atteinte par le polymère de référence est concentrée à la partie en contact avec le socle tandis que le reste du polymère garde une température bien inférieure. Par conséquent, la température maximale atteinte par l'échantillon est dans ce cas principalement due à un transfert d'énergie entre le socle et le polymère et non à l'irradiation directe de la source lumineuse.

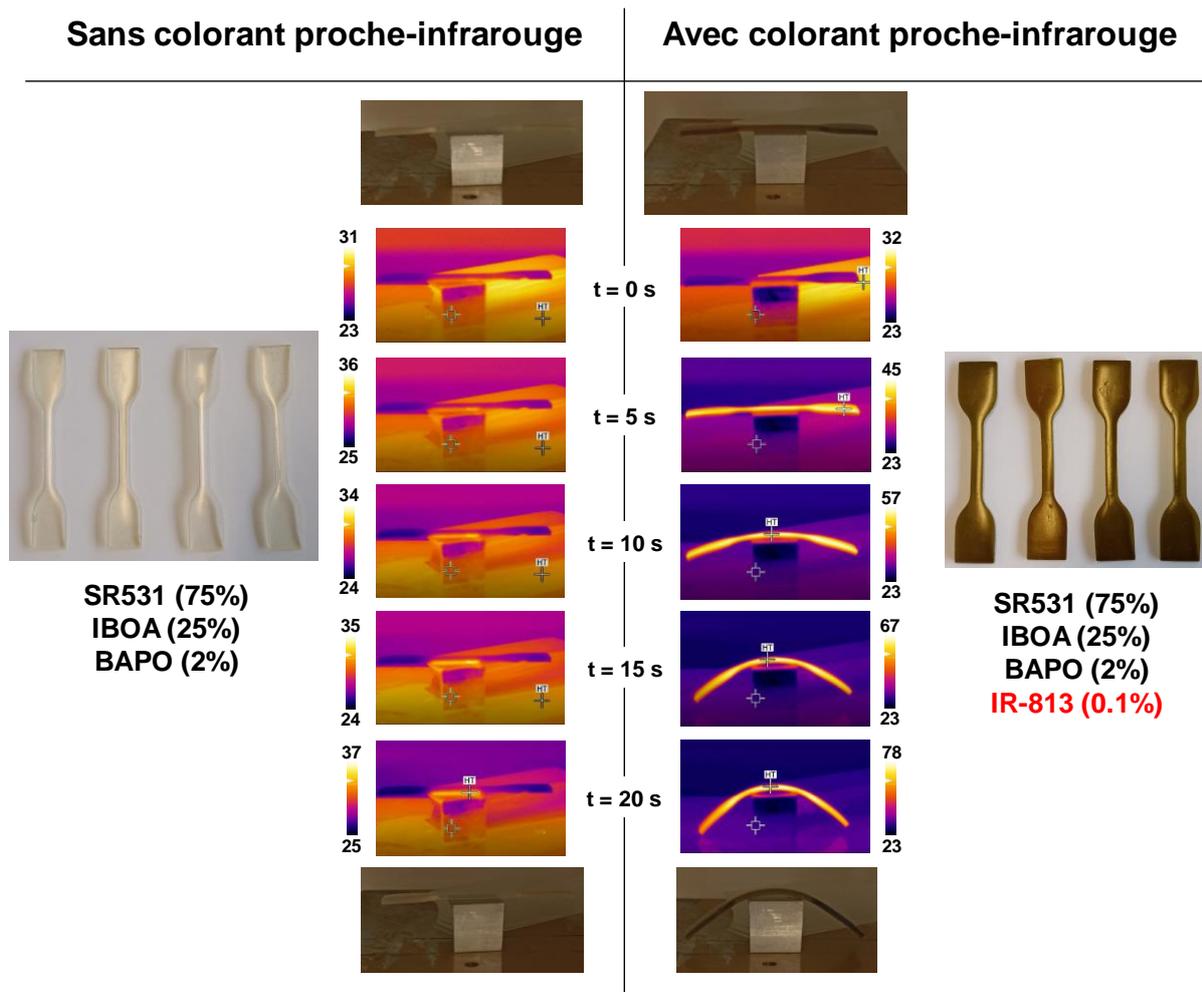


Figure 8. Modification de la forme des polymères par irradiation sous un panneau de LED à 810 nm (9 W.cm^{-2}).

La possibilité d'effectuer des cycles de déformation a ensuite été testée. Pour ce faire, une expérience a été mise en place. Le Schéma 2A décrit le cycle qui peut être séparé en deux parties. Tout d'abord, la première partie consiste à déformer le polymère comme montré sur le Schéma 1. Dans un second temps, la réversibilité de cette déformation peut être examinée en soumettant une nouvelle fois le polymère à la lumière proche-infrarouge (Schéma 2B) pour conclure le cycle.

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

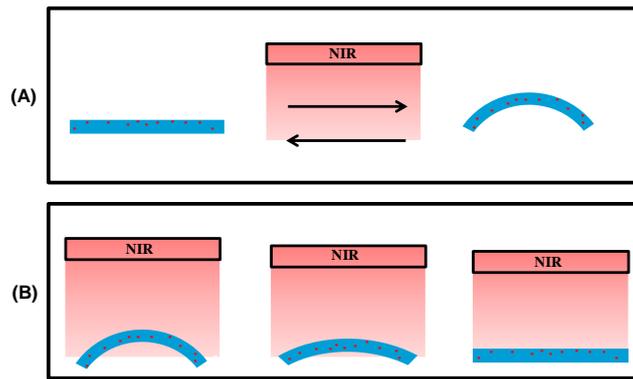


Schéma 2. (A) Cycle de mise en forme du polymère contenant un colorant proche-infrarouge. (B) Modification de la forme du polymère pour le refaire revenir à sa forme initiale.

Le polymère déformé a ainsi été placé sous le panneau de LED à 810 nm (9 W.cm^{-2}) et suivi par caméra thermique comme le montre la Figure 9. Les résultats obtenus confirment la réversibilité de la déformation. Il est en effet possible de revenir à l'état initial très rapidement, en moins de 20 secondes seulement.

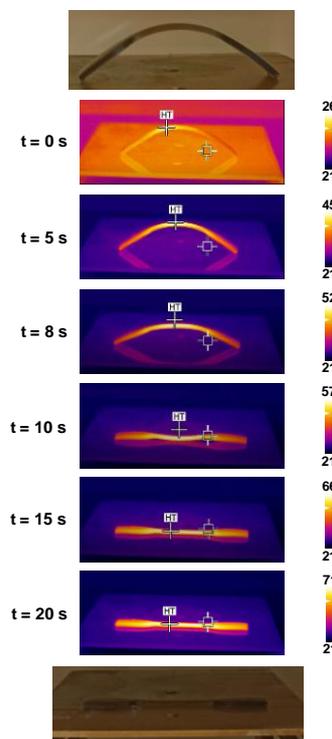
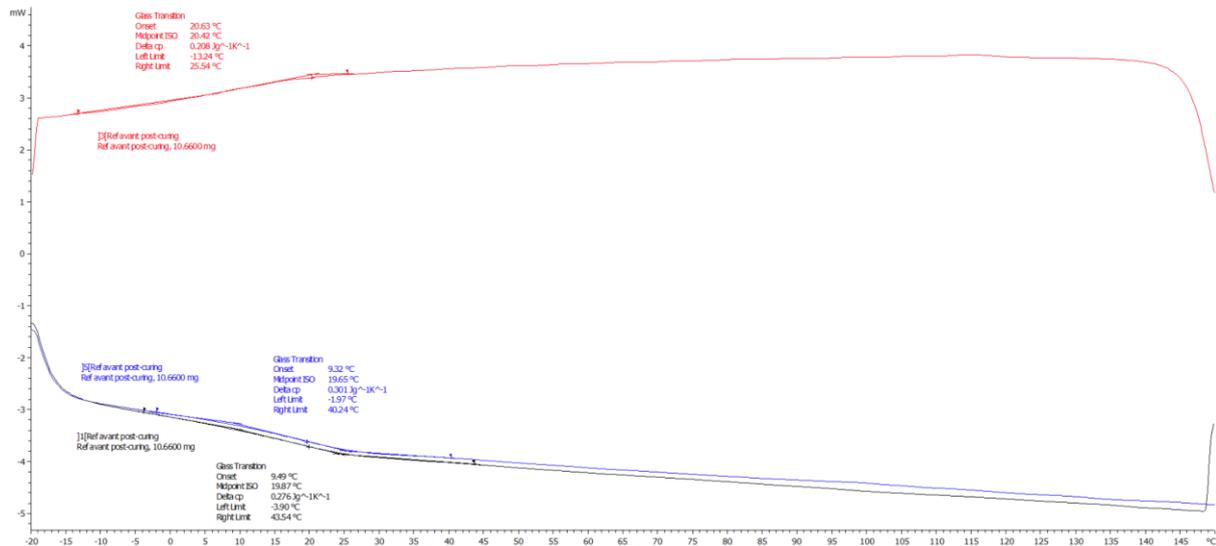


Figure 9. Modification de la forme du polymère sous un panneau de LED à 810 nm (9 W.cm^{-2}) pour le refaire revenir à sa forme initiale.

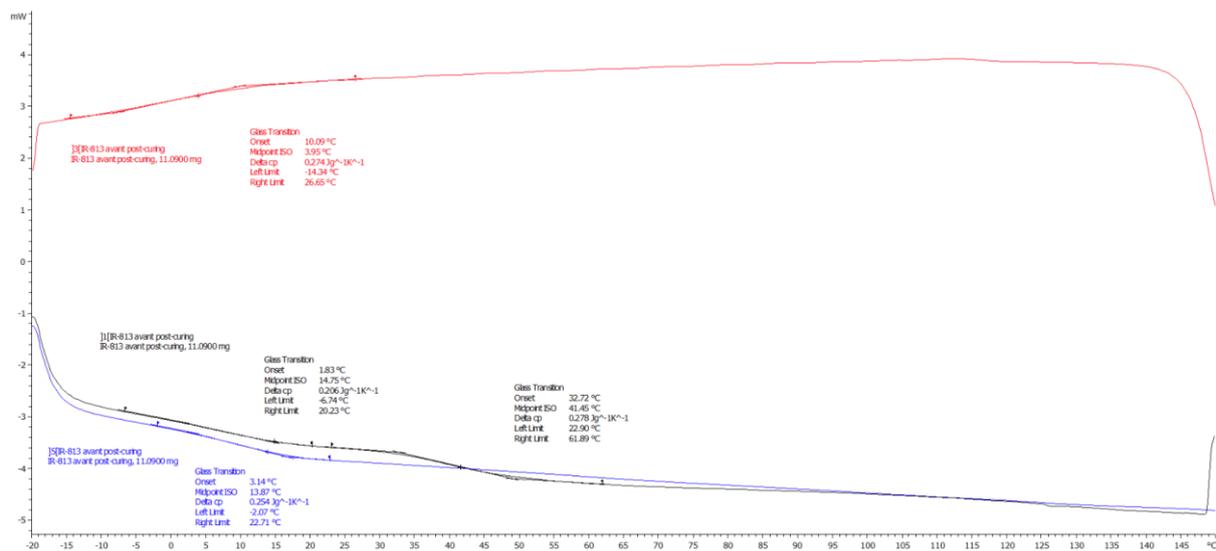
IV. Conclusion

En conclusion, l'importance du post-traitement UV sur des objets imprimés en 3D a été mise en évidence. L'imprimante 3D LCD ayant une intensité lumineuse très faible, les polymères obtenus ont des taux de conversion probablement encore assez faibles. Le post-traitement UV permet dans ce cas d'achever la photopolymérisation. De plus, l'importance de l'utilisation d'une faible concentration (0.1%_{wt}) de colorant proche-infrarouge sur les propriétés mécaniques obtenues a également été étudiée en traction. Les essais en traction ont notamment montré le passage du polymère d'un état vitreux à un état caoutchoutique sous irradiation proche-infrarouge, le module de Young passant de 435 MPa avant irradiation proche-infrarouge à moins de 2 MPa après irradiation. Enfin, la modification de forme des objets 3D a été étudiée. La présence du colorant proche-infrarouge a en effet permis une montée en température rapide du polymère sous irradiation à 810 nm se traduisant par une modification rapide (quelques secondes) de la forme de l'objet 3D. La réversibilité du phénomène a également été mise en évidence. Ces différentes expériences ont permis à l'objet imprimé en 3D d'atteindre des propriétés 4D.

V. Annexes

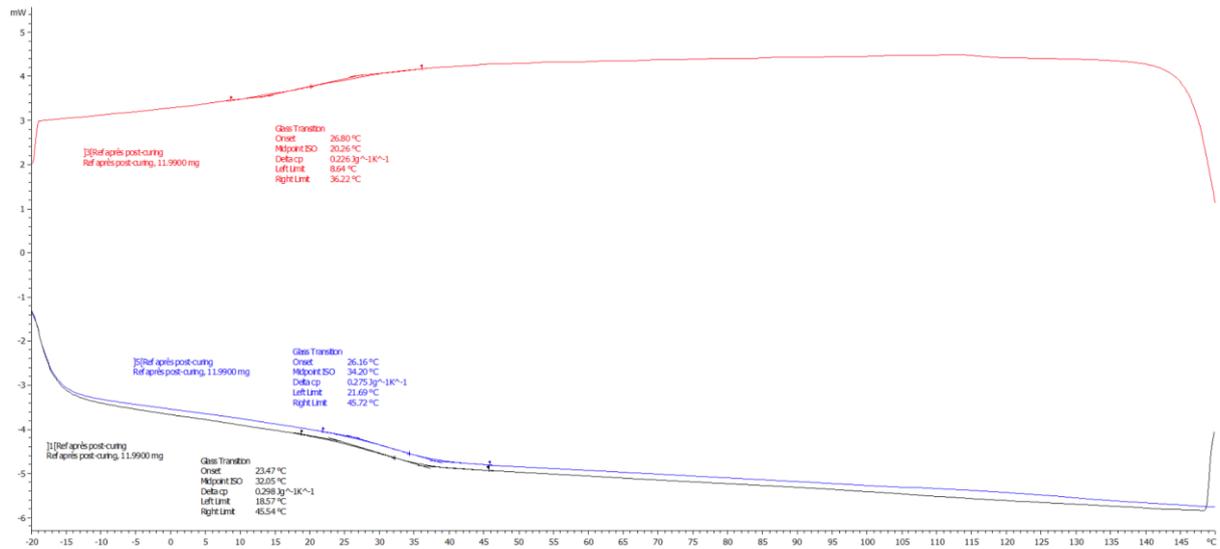


Annexe 1A. Graphique de DSC sous N₂ du polymère à base de SR531 et de IBOA sans colorant proche-infrarouge avant post-traitement UV entre -20°C et 150°C avec une montée en température de 10 K.min⁻¹.

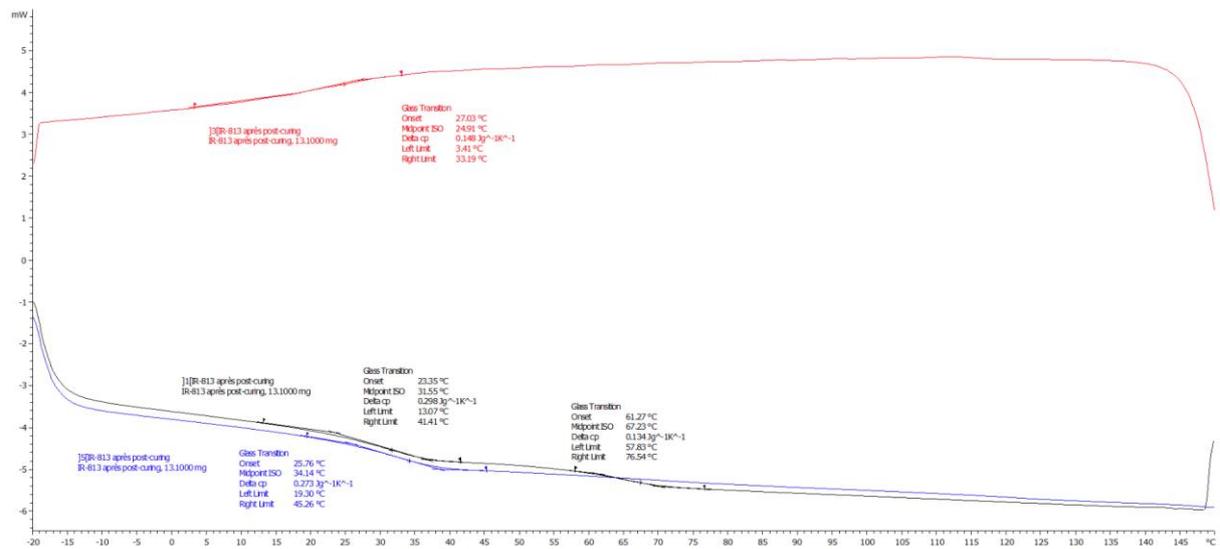


Annexe 1B. Graphique de DSC sous N₂ du polymère à base de SR531 et de IBOA en présence de IR-813 avant post-traitement UV entre -20°C et 150°C avec une montée en température de 10 K.min⁻¹.

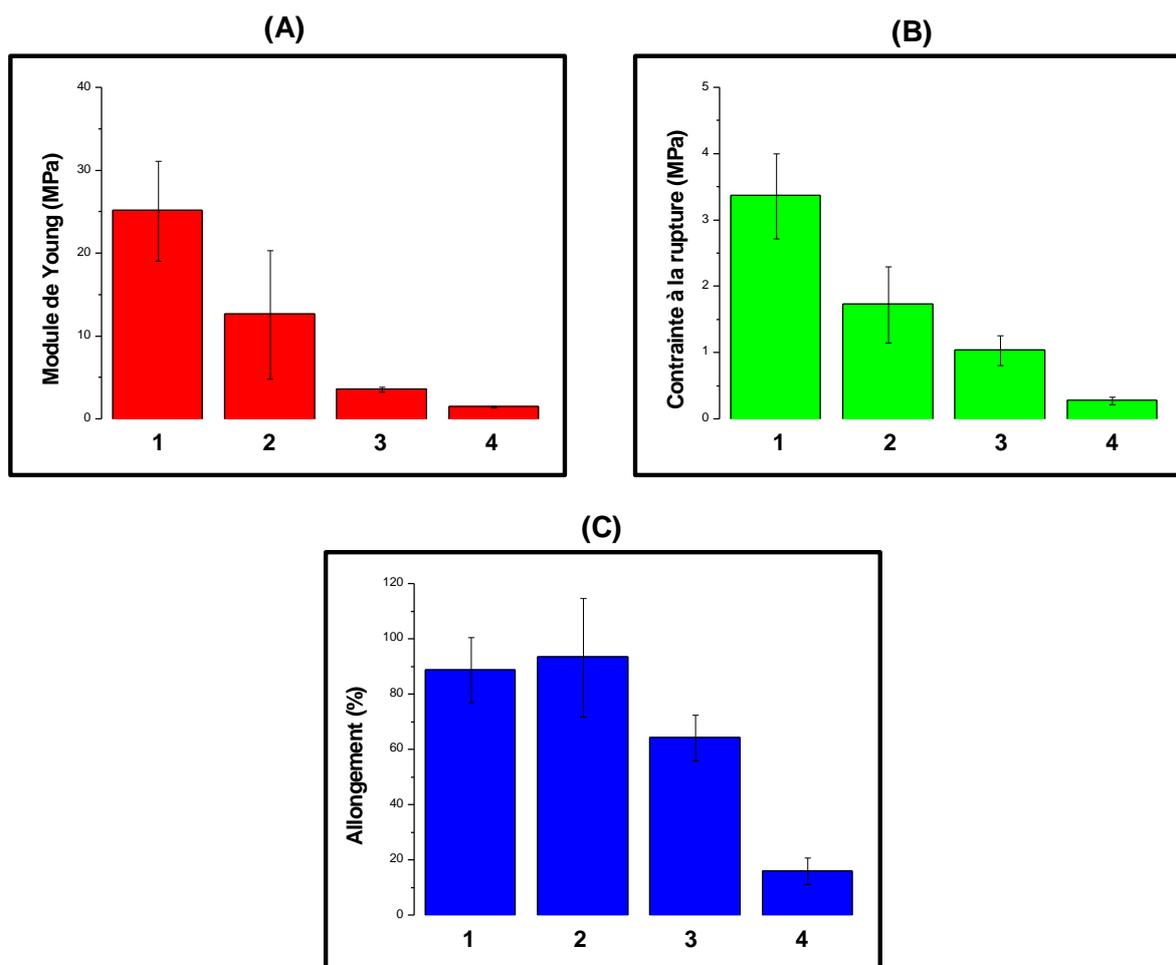
Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge



Annexe 1C. Graphique de DSC sous N₂ du polymère à base de SR531 et de IBOA sans colorant proche-infrarouge après post-traitement UV entre -20°C et 150°C avec une montée en température de 10 K.min⁻¹.



Annexe 1D. Graphique de DSC sous N₂ du polymère à base de SR531 et de IBOA en présence de IR-813 après post-traitement UV entre -20°C et 150°C avec une montée en température de 10 K.min⁻¹.



Annexe 2. (A) Modules de Young, (B) contraintes à la rupture et (C) allongements des polymères avant post-traitement UV pour les polymères (1) sans IR-813 avant irradiation proche-infrarouge, (2) sans IR-813 après 3 min d'irradiation proche-infrarouge, (3) avec IR-813 sans irradiation proche-infrarouge et (4) avec IR-813 après 3 min d'irradiation proche infrarouge.

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

Annexe 3. Détermination du module de Young, de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture avant post-traitement UV des polymères (1) sans IR-813 avant irradiation proche-infrarouge, (2) sans IR-813 après 3 min d'irradiation proche-infrarouge, (3) avec IR-813 sans irradiation proche-infrarouge et (4) avec IR-813 après 3 min d'irradiation proche infrarouge.

Colorant	Module de Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
1	25.1 ± 6.0	3.4 ± 0.6	88.8 ± 11.8
2	12.7 ± 7.8	1.7 ± 0.6	93.4 ± 21.5
3	3.6 ± 0.3	1.0 ± 0.2	64.2 ± 8.3
4	1.5 ± 0.1	0.3 ± 0.1	16.0 ± 4.9

VI. Références

- [1] Liaw, C.-Y., Guvendiren, M. *Current and emerging applications of 3D printing in medicine*. *Biofabrication* 2017, 9(2), 024102.
- [2] Espera, A.H., Dizon, J.R.C., Chen, Q., Advincula, R.C. *3D-printing and advanced manufacturing for electronics*. *Progress in Additive Manufacturing* 2019, 4(3), 245-267.
- [3] Vanderploeg, A., Lee, S.-E., Mamp, M. *The application of 3D printing technology in the fashion industry*. *International Journal of Fashion Design. Technology and Education* 2016, 10(2), 170–179.
- [4] Tay, Y.W.D., Panda, B., Paul, S.C., Noor Mohamed, N.A., Tan, M.J., Leong, K.F. *3D printing trends in building and construction industry: a review*. *Virtual and Physical Prototyping* 2017, 12(3), 261–276.
- [5] Uriondo, A., Esperon-Miguez, M., Perinpanayagam, S. *The present and future of additive manufacturing in the aerospace sector: A review of important aspects*. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering* 2015, 229(11), 2132–2147.
- [6] Dall'Argine, C., Hochwallner, A., Klikovits, N., Liska, R., Stampf, J., Sangermano, M. *Hot-Lithography SLA-3D Printing of Epoxy Resin*. *Macromolecular Materials and Engineering* 2020, 305(10), 2000325.
- [7] Li, S., Cui, Y., Li, J. *Thiol-terminated hyperbranched polymer for DLP 3D printing: Performance evaluation of a low shrinkage photosensitive resin*. *Journal of Applied Polymer Science* 2021, 138(22), 50525.

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

- [8] Shan, J., Yang, Z., Chen, G., Hu, Y., Luo, Y., Dong, X., Zheng, W., Zhou, W. *Design and Synthesis of Free-Radical/Cationic Photosensitive Resin Applied for 3D Printer with Liquid Crystal Display (LCD) Irradiation*. *Polymers* 2020, 12(6), 1346-1359.
- [9] Moller, J.C., Berry, R.J., Foster, H.A. *On the Nature of Epoxy Resin Post-Curing*. *Polymers* 2020, 12(2), 466-485.
- [10] Salmoria G.V., Gonzalez V.J., Ahrens C.H., Soldi V., Pires A.T.N. *Stereolithography Somos 7110 photosensitive resin: study of curing kinetic and thermal degradation*. *Journal of Materials Processing Technology* 2005, 168(11), 164–171.
- [11] Salmoria G.V., Ahrens C.H., Fredel M., Soldi V., Pires A.T.N. *Stereolithography Somos7110 resin: mechanical behaviour and fractography of parts post-cured by different methods*. *Polymer Testing* 2005, 24(2), 157–162.
- [12] Reymus M., Lümke mann N., Stawarczyk B. *3D-printed material for temporary restorations: impact of print layer thickness and post-curing method on degree of conversion*. *International Journal of Computerized Dentistry* 2019, 22(3), 231-237.
- [13] Reymus, M., Fabritius, R., Keßler, A., Hickel, R., Edelhoff, D., Stawarczyk, B. *Fracture load of 3D-printed fixed dental prostheses compared with milled and conventionally fabricated ones: the impact of resin material, build direction, post-curing, and artificial aging—an in vitro study*. *Clinical Oral Investigations* 2019, 24(2), 701-710.
- [14] Bonada, J., Muguruza, A., Fernández-Francos, X., Ramis, X. *Influence of exposure time on mechanical properties and photocuring conversion ratios for photosensitive materials used in Additive Manufacturing*. *Procedia Manufacturing* 2017, 13, 762–769.

Chapitre 4. Impression 4D à l'aide de la lumière proche-infrarouge

- [15] Hu, Y., Wang, Z., Jin, D., Zhang, C., Sun, R., Li, Z., Hu, K., Ni, J., Cai, Z., Pan, D., Wang, X., Zhu, W., Li, J., Wu, D., Zhang, L., Chu, J. *Botanical-Inspired 4D Printing of Hydrogel at the Microscale*. *Advanced Functional Materials* 2019, 30(4), 1907377.
- [16] Mao, Y., Yu, K., Isakov, M. S., Wu, J., Dunn, M. L., Jerry Qi, H. *Sequential Self-Folding Structures by 3D Printed Digital Shape Memory Polymers*. *Scientific Reports* 2015, 5(1), 13616.
- [17] Rathna, G.V.N., Rao, D.V.M., Chatterji, P.R. *Water-Induced Plasticization of Solution Cross-Linked Hydrogel Networks: Energetics and Mechanism*. *Macromolecules* 1994, 27(26), 7920–7922.
- [18] Kim, Y., Yuk, H., Zhao, R., Chester, S. A., Zhao, X. *Printing ferromagnetic domains for untethered fast-transforming soft materials*. *Nature* 2018, 558(7709), 274–279.
- [19] Ryu, J., D'Amato, M., Cui, X., Long, K.N., Jerry Qi, H., Dunn, M. L. *Photo-origami—Bending and folding polymers with light*. *Applied Physics Letters* 2012, 100(16), 161908.
- [20] Launay, V., Caron, A., Noirbent, G., Gimes, D., Dumur, F., Lalevée, J. *NIR organic dyes as innovative tools for reprocessing/recycling of plastics: Benefits of the photothermal activation in the near-infrared range*. *Advanced Functional Materials* 2020, 31(7), 2006324.
- [21] Launay, V., Dumur, F., Gimes, D., Lalevée, J. *Near-infrared light for polymer re-shaping and re-processing applications*. *Journal of Polymer Science* 2021, 59(19), 2193–2000.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les travaux réalisés au cours de cette thèse s'inscrivent dans le projet Matière Informée Programmable Pour l'Impression 4D (MIPPI4D) soutenu financièrement par la région Grand-Est. Ce projet regroupe 9 centres de recherche académique répartis entre l'Alsace, la Champagne-Ardenne et la Lorraine dont l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse.

La lumière proche-infrarouge étant l'outil central de cette thèse, l'effet photothermique généré lors de son utilisation a pu être étudié en profondeur. L'importance de l'utilisation de colorants organiques proche-infrarouges totalement solubles dans les monomères a notamment été démontrée. L'influence de cinq facteurs sur l'effet photothermique a également été mise en évidence comme le colorant proche-infrarouge utilisé, la concentration en colorant proche-infrarouge, la longueur d'onde d'irradiation, l'irradiance de la source lumineuse ainsi que le monomère dans lequel le colorant est introduit. Le coefficient d'extinction molaire du colorant à la longueur d'onde d'irradiation a notamment une influence substantielle sur l'effet photothermique généré.

Les colorants proche-infrarouges ont ensuite été utilisés afin de générer un effet photothermique suffisamment important dans les polymères pour permettre la modification de leurs propriétés mécaniques ou l'ajout d'une propriété supplémentaire. Ainsi, des polymères thermoplastiques ont pu atteindre des températures supérieures à leur T_g , permettant le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Sous irradiation proche-infrarouge, le collage et la modification de forme des polymères ont ainsi été réalisés de manière réversible. Des fissures ont également pu être rapidement cicatrisées. Enfin, une stérilisation rapide et considérablement plus respectueuse de l'environnement que les méthodes de stérilisation actuelles a été proposée sur des bactéries mésophiles en utilisant la lumière proche-infrarouge, offrant d'intéressantes perspectives pour la stérilisation de revêtements.

L'objectif de cette thèse étant de parvenir à la réalisation d'un objet aux propriétés 4D, les colorants proche-infrarouges ont également été utilisés sur des objets imprimés en 3D. Ainsi, la forme des objets 3D a pu être modifiée dans le temps de manière réversible sous l'action de la lumière proche-infrarouge.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse présentent de belles perspectives pour l'impression 4D. Des expériences de collage ou d'auto-cicatrisation pourraient notamment être effectuées sur des objets 3D. Des études similaires pourraient également être réalisées sur d'autres monomères que ceux utilisés durant cette thèse. En effet, le choix des monomères est actuellement restreint à cause de la faible intensité lumineuse de l'imprimante 3D LCD. Enfin, les tests de stérilisation pourraient être effectués sur des organismes thermophiles pour montrer l'efficacité de la lumière proche-infrarouge avec les organismes les plus résistants à la chaleur.

Ce travail de thèse a été valorisé par deux articles en temps que premier auteur publiés dans des journaux internationaux à comité de lecture dont un dans un journal à très haut facteur d'impact (Advanced Functionnal Materials). De plus, une publication est en cours de soumission et une dernière en cours de préparation. Les résultats obtenus durant cette thèse ont également fait l'objet d'une communication au 6th European Symposium of Photopolymer Science, un congrès international. Enfin, un brevet sur l'utilisation de colorants organiques proche-infrarouges générant de la chaleur pour le retraitement et le recyclage de polymères a été déposé.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Sommaire

I. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	279
II. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier suivie en temps réel (RT-FTIR)....	280
III. Irradiations proche-infrarouges suivies par caméra thermique	282
IV. Impression 3D.....	284
V. Essais de traction.....	285
VI. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	287
VII. Analyse thermogravimétrique (ATG)	288
VIII. Références	289

I. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est une technique non destructive qui consiste à utiliser une source lumineuse pour provoquer des transitions électroniques dans le milieu analysé.[1] Ces transitions se traduisent par une absorption dans l'ultraviolet, le visible ou le proche-infrarouge.

Pour déterminer l'absorbance du milieu analysé, cette spectroscopie électronique utilise la loi de Beer-Lambert (Équation 1) où A_λ désigne l'absorbance à une longueur d'onde donnée, I l'intensité de la lumière après le passage par la cuve, I_0 l'intensité de la lumière incidente, ε_λ le coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde donnée, l la longueur du trajet optique et C la concentration molaire.

Équation 1. Loi de Beer-Lambert

$$A_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C$$

La spectroscopie d'absorption UV-Visible a principalement été utilisée dans la gamme visible et proche-infrarouge (600-1100 nm) pour connaître les pics et gammes d'absorption des différents colorants proche-infrarouges utilisés au cours de cette thèse. Les spectres d'absorption Visible-NIR ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre UV-Visible, le JASCO V-730.

II. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier suivie en temps réel (RT-FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier consiste à mesurer l'absorption des rayons infrarouges par la matière.[2] Cette technique est non destructive et permet de détecter des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Cette spectroscopie est donc très intéressante pour suivre une réaction de polymérisation en temps réel.

L'intérêt du suivi en temps réel pour la photopolymérisation est d'analyser un échantillon alors qu'il est exposé à une source UV. La bande d'absorption située entre 6100 cm^{-1} et 6200 cm^{-1} caractéristique des doubles liaisons C=C pour les groupements acrylates des monomères utilisés au cours de cette thèse a notamment été suivie. En effet, une réduction des doubles liaisons C=C en simples liaisons C-C a lieu sous l'action de la lumière UV pendant la réaction de polymérisation. Il devient alors possible de calculer le taux de conversion du monomère au cours du temps avec l'Équation 2 où A_0 représente l'aire de la bande d'absorption située entre 6100 cm^{-1} et 6200 cm^{-1} avant irradiation et A_t représente l'aire de cette même bande à un moment t de l'irradiation.

Équation 2. Taux de conversion du monomère

$$\text{conv} (\%) = 100 \left(1 - \frac{A_t}{A_0} \right)$$

Pour suivre la conversion du monomère, un spectromètre JASCO FTIR 6600 a été utilisé. Les expériences de photopolymérisation ont été effectuées à température ambiante et sous irradiation à l'aide d'une diode laser à 405 nm (110 mW.cm^{-2}) dans un moule recouvert d'un film de polypropylène pour éviter l'inhibition par l'oxygène. Le montage expérimental est présenté sur la Figure 1.

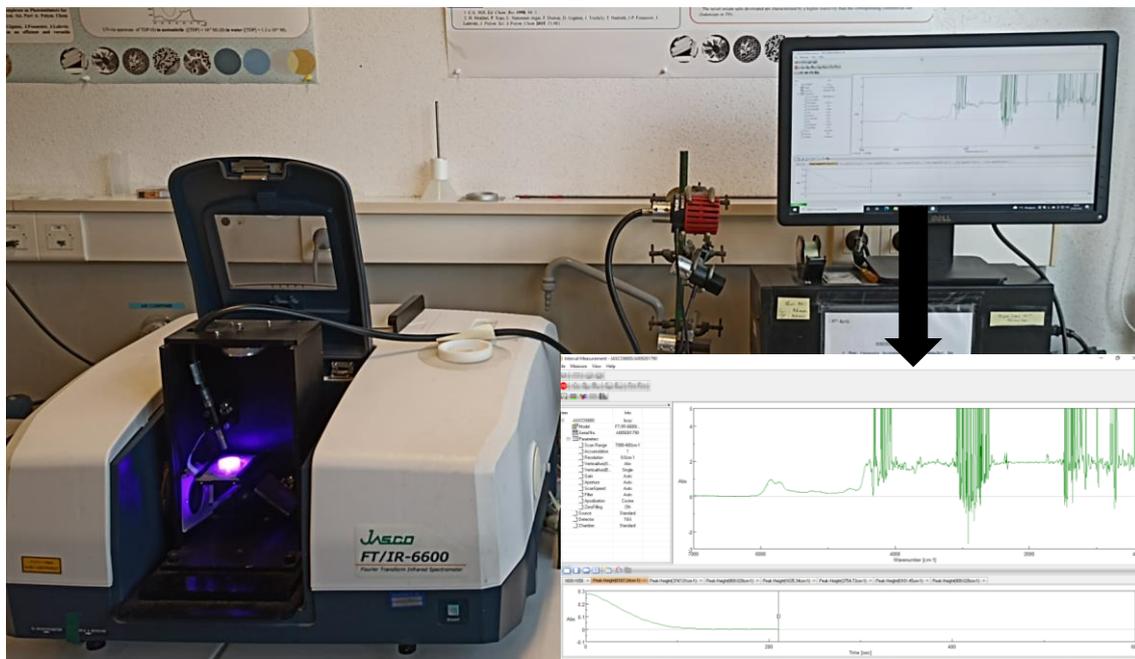


Figure 1. Montage expérimental de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier suivie en temps réel.

III. Irradiations proche-infrarouges suivies par caméra thermique

Pour suivre l'effet photothermique généré lors des irradiations proche-infrarouges, une caméra thermique Fluke TiX500 a été utilisée. Les vidéos réalisées sont enregistrées sur une clé USB qui peut ensuite être utilisée sur un ordinateur pour récolter les données thermiques.

De nombreuses sources proche-infrarouges ont été utilisées au cours de cette thèse. Quatre diodes laser pour lesquelles le montage expérimental est présenté sur la Figure 2 ont notamment été utilisées, la fibre optique étant placée à 2 cm de l'échantillon à irradier pour obtenir l'irradiance désirée :

- Une diode laser à 785 nm dont l'irradiance peut atteindre 2.55 W.cm^{-2}
- Une diode laser à 940 nm dont l'irradiance peut atteindre 2.16 W.cm^{-2}
- Une diode laser à 980 nm dont l'irradiance peut atteindre 3.12 W.cm^{-2}
- Une diode laser à 1064 nm dont l'irradiance peut atteindre 3.12 W.cm^{-2}



Figure 2. Montage expérimental de l'irradiation d'un échantillon par une diode laser suivie par caméra thermique.

Une LED à 850 nm dont l'irradiance est de 1 W.cm^{-2} a également été utilisée. L'échantillon à irradier est dans ce cas placé à 6 cm de la source lumineuse comme le montre la Figure 3.



Figure 3. Montage expérimental de l'irradiation d'un échantillon par une LED à 850 nm suivi par caméra thermique.

Enfin, un panneau de LED haute puissance à 810 nm d'une irradiance de 9 W.cm^{-2} a été fourni par Phoseon sous forme de prototype. Ce panneau de LED de 15 cm de longueur et 2 cm de largeur a été utilisé pour irradier les échantillons plus larges placés à 6 cm de la source lumineuse. Le montage est présenté sur la Figure 4.



Figure 4. Montage expérimental de l'irradiation d'un échantillon par un panneau de LED à 810 nm suivi par caméra thermique.

IV. Impression 3D

L'imprimante 3D utilisée au cours de cette thèse est une imprimante 3D LCD, l'ANYCUBIC Photon S (Figure 5). À l'aide d'une LED et d'un écran LCD 2K, cette imprimante permet des polymérisations à 405 nm avec une irradiance de l'ordre de quelques $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les impressions sont réalisées avec une résolution XY de 0.047 mm et une précision en Z de 0.00125 mm.

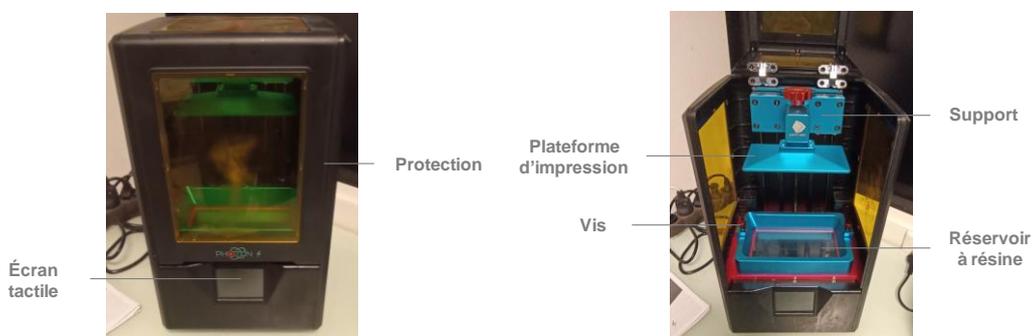


Figure 5. Imprimante 3D LCD ANYCUBIC Photon S.

Les modèles 3D sont créés et coupés numériquement en fines couches bidimensionnelles grâce au logiciel ANYCUBIC Photon Slicer (Figure 6).

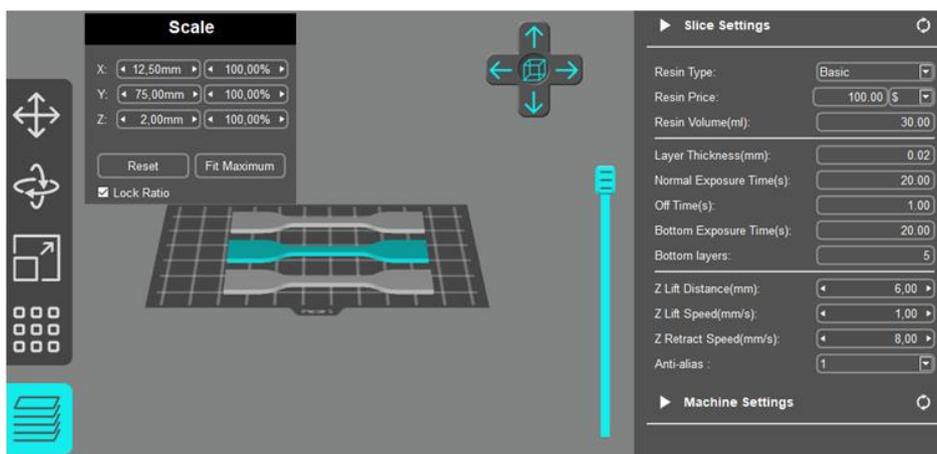
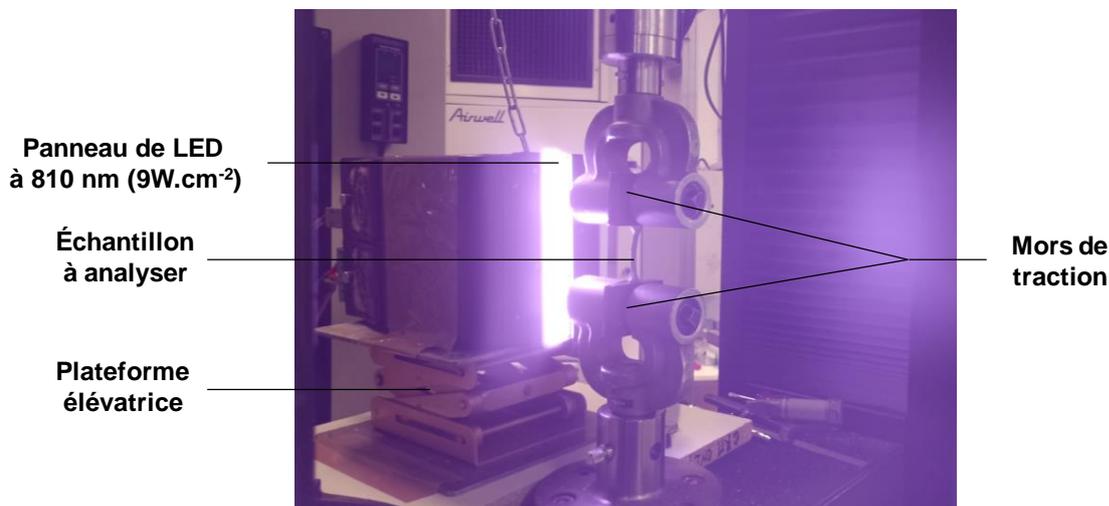


Figure 6. Logiciel utilisé pour la modélisation et la coupe des modèles 3D.

V. Essais de traction

Un test de traction est une expérience destructive classique de la science des matériaux dans laquelle un échantillon est placé entre les mors d'une machine de traction qui étire l'échantillon jusqu'à la rupture.[3] Dans le cadre de cette thèse, les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'un dynamomètre ZwickRoell couplé au logiciel testXpert III. La vitesse d'écartement a été fixée à 10 mm par minute avec un écartement initial de 40 mm entre les mors. Le montage expérimental est présenté en Figure 7, la présence d'un panneau de LED s'explique par le fait que certains échantillons ont été irradiés 3 minutes dans le proche-infrarouge avant le début de l'essai.



Cette expérience permet de connaître plusieurs paramètres tels que le module de Young qui désigne la contrainte théorique nécessaire pour obtenir un allongement élastique de 100%, la limite d'élasticité qui désigne la contrainte à partir de laquelle la déformation devient irréversible, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture.

Lorsqu'un polymère thermoplastique est soumis à un essai de traction, il subit tout d'abord une déformation élastique réversible avant de subir une déformation plastique irréversible. Deux types de courbes peuvent alors être obtenus (Figure 8).[4] Le premier type de courbes est caractéristique des polymères thermoplastiques lorsque la température ambiante est inférieure à la T_g de l'échantillon. La courbe est marquée par un seuil d'écoulement qui correspond au phénomène de striction. Au seuil d'écoulement haut (SEH), la déformation de l'échantillon cesse d'être homogène pour devenir plus locale tandis qu'au seuil d'écoulement bas (SEB), l'éprouvette s'allonge énormément. Le deuxième type de courbes est quant à lui caractéristique des polymères thermoplastiques lorsque la température ambiante est supérieure à la T_g de l'échantillon.

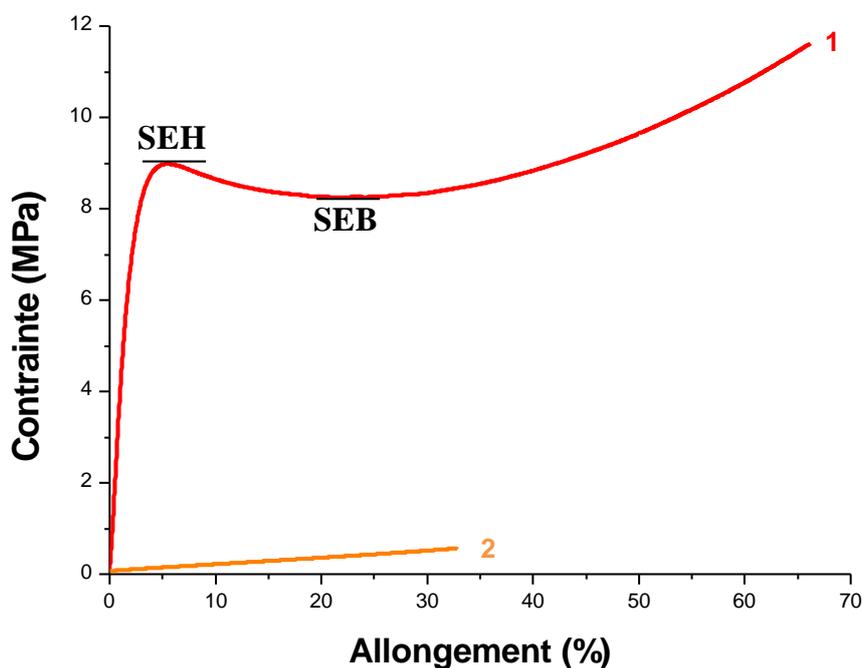


Figure 8. Courbes obtenues lors des essais de traction de polymères thermoplastiques (1) lorsque la température ambiante est inférieure à la T_g du polymère et (2) lorsque la température ambiante est supérieure à la T_g du polymère.

VI. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique dans laquelle la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir la température d'un échantillon à la même température qu'une référence est mesurée sur une rampe de température prédéfinie.[5] Le flux de chaleur peut se faire de l'échantillon vers l'équipement lors d'une réaction exothermique comme la cristallisation ou de l'équipement vers l'échantillon lors d'une réaction endothermique comme la fusion.

Cette technique est particulièrement intéressante car elle permet également de mesurer la température de transition vitreuse des polymères. Lors de cette thèse, la DSC Mettler Toledo DSC1 ainsi que le logiciel Star ont été utilisés pour déterminer la température de transition vitreuse (T_g) des polymères sous atmosphère inerte (N_2). Les résultats ont été obtenus avec une montée en température de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les polymères ont été chauffés deux fois : une première fois pour effacer le passé thermique de l'échantillon et une seconde fois pour déterminer la T_g en traçant la tangente de la transition vitreuse.

VII. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique destructive dans laquelle la masse d'un échantillon est mesurée en fonction du temps sur une rampe de température prédéfinie.[6] Cette analyse permet notamment d'étudier la dégradation thermique des échantillons analysés. En effet, plus la masse de l'échantillon diminue et plus ce dernier est dégradé. Toutefois, certains composés sont hygroscopiques, leur perte de masse initiale est alors due à l'évaporation de l'eau et non à la dégradation de l'échantillon.

Lors de cette thèse, le Mettler Toledo TGA DSC 3+ et le logiciel Star ont été utilisés pour mesurer la température de dégradation des colorants-proche-infrarouges sous air. En effet, il est important de connaître la température à laquelle les colorants se dégradent dans la mesure où les températures atteintes sous irradiation proche-infrarouge sont élevées. Les résultats ont été obtenus avec une montée en température de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

VIII. Références

- [1] Chen, Z., Deutsch, T.G., Dinh, H.N., Domen, K., Emery, K., Forman, A.J., Gaillard, N., Garland, R., Heske, C., Jaramillo, T.F., Kleiman-Schwarscstein, A., Miller, E., Takanabe, K., Turner, J. In: *Photoelectrochemical Water Splitting*, Springer, New-York, USA 2013.
- [2] Berthomieu, C., Hienerwadel, R. *Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*. *Photosynthesis Research* 2009, 101(2-3), 157–170.
- [3] Hart, E. *Theory of the tensile test*. *Acta Metallurgica* 1967, 15(2), 351–355.
- [4] Kitagawa, M., Zhou, D., Qui, J. *Stress-Strain curves for solid polymers*. *Polymer Engineering and Science* 1995, 35(22), 1725–1732.
- [5] Menczel, J.D., Judovits, L., Prime, R.B., Bair, H.E., Reading, M., Swier, S. In: *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Wiley, Hoboken, USA 2009.
- [6] De Blasio, C. In : *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*, Springer, New-York, USA 2019.