



Thèse

Université de Haute Alsace

*Auto-assemblage de copolymères à blocs
induit par photo-polymérisation pour
l'impression 3D (Annexes)*

Présentée et soutenue par :

Loïc BUCHON

Le 30 Novembre 2023

Thèse pour l'obtention du titre de

Docteur en Chimie des Matériaux

De l'UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE

Ecole Doctorale de Physique et Chimie-Physique

(ED 182)

Membres du jury :

Pr. Odile FICHET	Université de Cergy-Pontoise	Rapporteur
Dr. Malek NECHAB	Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
Dr. Anne-Laure BROCAS	Arkema GRL	Examineur
Pr. Jacques LALEVEE	Université de Haute-Alsace	Directeur
Dr. Jean-Michel BECHT	Université de Haute Alsace	Co-Directeur
Dr. Laurent RUBATAT	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Invité

Annexes

Sommaire

Annexe : Partie III photopolymérisation avec le Flexibloc Chapitre 1 : Ouverture du Flexibloc par photopolymérisation	7
Figure S1 : Analyses SEC du Flexibloc CS1 dans le THF : A) Distribution en masse B) Chromatogramme.....	7
Figure S2 : Analyses SEC du Flexibloc DS1 dans le THF : A) Distribution en masse B) Chromatogramme.....	7
Figure S3 : Analyses SEC du Flexibloc D1 dans le THF : A) Distribution en masse B) Chromatogramme.....	8
Tableau S1 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air de résines contenant 10%wt de Flexibloc CS1 et 1%wt de BAPO dans les différents monomères....	8
Tableau S2 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air de résines contenant 10%wt de Flexibloc CS1, dans les monomères acryliques et avec une fraction variable de BAPO.	8
Tableau S3 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la photopolymérisation de résines contenant 25%wt de Flexibloc DS1, dans l'IBOA avec des fractions variable de BAPO, sous air et laminé.....	9
Tableau S4 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la photopolymérisation de résines contenant 25%wt de Flexibloc DS1, dans l'IBOA avec des fractions variables d'ITX, sous air et laminé.....	9
Tableau S5 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la photopolymérisation de résines sans Flexibloc, avec des fractions variables de BAPO dans l'IBOA, sous air et laminé	9
Tableau S6 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air de résines contenant 10%wt des différents Flexibloc, 89%wt d'IBOA, et 0,1%wt de BAPO.	10
Tableau S7 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air de résines contenant une fraction variable de Flexibloc DS1 et d'IBOA, avec 0,1%wt de BAPO... ..	10
Tableau S8 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air de résines avec une fraction variable de Flexibloc DS1 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.	10
Tableau S9 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air de résines avec une fraction variable de Flexibloc DS1 et de CTFA, avec 0,05%wt de BAPO.....	11

Figure S4 : Spectre simulé des radicaux nitroxides (rouge) et du Flexibloc CS1 (noir)..	11
Annexe : Partie III photopolymérisation avec le Flexibloc Chapitre 2 : Impressions 3D et analyses mécaniques des matériaux	12
Figure S1 : Analyses en LAC des différents constituants des résines, utilisés lors de cette étude. Aucun pic n'est visible sur l'éluogramme de l'homopolymère CTFA car celui-ci n'est pas soluble dans les solvants utilisés et ne peut donc pas être analysé.	12
Figure S2 : Analyses LAC d'un polymère obtenu en impression 3D pour une résine contenant 10%wt de FlexiblocCS1 89%wt de CTFA et 1%wt de BAPO.	12
Figure S3 : Analyses LAC d'un polymère obtenu en impression 3D pour une résine contenant 10%wt de Flexibloc CS1 89%wt de TCDA et 1%wt de BAPO.	13
Figure S4 : analyses en LAC du Flexibloc D1.....	13
Figure S5 : Analyses LAC d'un polymère obtenu lors des suivis RT-FTIR pour une résine contenant 60%wt de Flexibloc D1 39,9%wt d'IBOA et 0,1%wt de BAPO.	14
Figure S6 : Analyses LAC d'un polymère obtenu lors des suivis RT-FTIR pour une résine contenant 40%wt de Flexibloc DS1 59%wt d'IBOA et 1%wt d'ITX.	14
Figure S7 : Analyse DSC pour un échantillon photopolymérisé contenant 99%wt de CTFA et 1%wt de BAPO.	15
Figure S8 : Analyse DSC pour un échantillon photopolymérisé contenant 99%wt de TCDA et 1%wt de BAPO.	15
Figure S9 : Analyse DSC pour un échantillon photopolymérisé contenant 99%wt d'IBOA et 1%wt de BAPO.	16
Figure S10 : Mesure de la Tg du Flexibloc CS1.....	16
Figure S11 : Mesure de la Tg du Flexibloc DS1.....	17
Figure S12 : Mesure de la Tg du Flexibloc D1.....	17
Tableau S1 : Résumé des taux de conversion et des Tg pour différents polymères obtenus en photopolymérisation à base d'IBOA de Flexibloc DS1 et de BAPO.....	18
Tableau S2 : Résumé des taux de conversion et des Tg basses pour différents polymères obtenus en photopolymérisation à base d'IBOA de Flexibloc D1 ou DS1 et d'ITX.....	18
Figure S13 : Mesure de la Tg d'un polymère imprimé en 3D pour une résine contenant 10%wt de Flexibloc CS1, 89%wt de CTFA et 1%wt de BAPO.....	19

Figure S14 : Mesure de la Tg d'un polymère imprimé en 3D pour une résine contenant 10% wt de Flexibloc DS1, 89% wt de CTFA et 1% wt de BAPO.	19
Figure S15 : Tests de traction pour des éprouvettes obtenues en impression 3D avec des résines à base de : 1% wt BAPO dans le TCDA avec : en cyan 10% wt de DS1, et en magenta 10% wt de CS1. A) modules de Young, B) contraintes à la rupture, C) allongements à la rupture.	20
Figure S16 : Mesure de la Tg d'un polymère imprimé en 3D pour une résine contenant 10% wt de Flexibloc CS1, 89% wt de TCDA et 1% wt de BAPO.	20
Annexe : Partie III photopolymérisation avec le Flexibloc Chapitre 3 : Polymérisation par voie photothermique	21
Figure S1 : Analyse DSC d'une résine contenant 30%wt de Flexibloc et 70% d'IBOA lors d'une montée en température	21
Annexe : Partie IV : Développement de nouveaux macro- coamorceurs comme agents structurants Chapitre 1 : Synthèse de nouveaux macro-coamorceurs et applications en photopolymérisation	22
Figure S1 : Spectre RMN ¹ H du Flexibloc D1. Les pics entre 6,30ppm et 5,67ppm, ainsi que les pics à 4,06-4,04ppm correspondent à de l'acrylate de butyle non polymérisé.	22
Synthèse du composé LB-275 :.....	22
Synthèse du composé LB-277 :.....	23
Figure S2 : Spectre RMN ¹ H du composé LB-277.	24
Figure S3 : Spectre RMN DOSY du composé LB-277.	24
Synthèse du composé LB-289 :.....	25
Synthèse du composé LB-302 :.....	25
Figure S4 : Spectre RMN ¹ H du composé LB-302.	26
Figure S5 : Spectre RMN ¹ H du DEAEA après 5h de chauffe à 115°C sous argon.....	27
Figure S6 : Spectre RMN ¹ H du DMAEMA après 5h de chauffe à 115°C sous argon. .	27
Figure S7 : Spectre RMN DOSY du composé LB-302	28
Synthèse du composé LB-333 :.....	28
Figure S8 : Spectre RMN ¹ H du composé LB-333.	29

Synthèse du composé LB-334 :	29
Figure S9 : Spectre RMN ¹ H du composé LB-334.	30
Synthèse du composé LB-337 :	30
Figure S10 : Spectre RMN ¹ H du composé LB-337.	31
Synthèse du composé LB-345 :	31
Figure S11 : Spectre RMN DOSY du composé LB-333.	32
Figure S12 : Spectre RMN DOSY du composé LB-334.	32
Figure S13 : Spectre RMN DOSY du composé LB-337.	33
Figure S14 : Analyses DSC entre -90°C et 90°C des macro-coamorceurs synthétisés : [1] LB-333 ; [2] LB-345 ; [3] LB-334 ; [4] LB-337.....	33
Tableau S1 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air d'échantillons épais (2mm), de résines avec une fraction variable de LB-345 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.....	34
Tableau S2 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air d'échantillons épais (2mm), de résines avec une fraction variable de LB-334 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.....	34
Tableau S3 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air d'échantillons épais (2mm), de résines avec une fraction variable de LB-337 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.....	35
Tableau S4 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air d'échantillons épais (2mm), de résines avec une fraction variable de LB-333 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.....	35
Tableau S5 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air d'échantillons minces (100µm), de résines avec une fraction variable de LB-345 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.....	35
Tableau S6 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air d'échantillons minces (100µm), de résines avec une fraction variable de LB-334 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.....	36

Tableau S7 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air d'échantillons minces (100µm), de résines avec une fraction variable de LB-337 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.....	36
Tableau S8 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air d'échantillons minces (100µm), de résines avec une fraction variable de LB-333 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.....	36
Figure S15 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air, de résines contenant 0,1%wt d'ITX, dans l'IBOA, avec des fractions variable de macro-amorceur : [1] 10%wt de LB-334, [2] 25% wt de LB-334, [3] 40%wt de LB-334, [4] 10%wt de Flexibloc D1, [5] 25%wt de Flexibloc D1, [6] 40%wt de Flexibloc D1, [7] IBAO seul.....	37
Figure S16 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air, de résines contenant 0,1%wt d'ITX, dans l'IBOA, avec des fractions variable de macro-amorceur : [1] 10%wt de LB-337, [2] 25% wt de LB-337, [3] 40%wt de LB-337, [4] 10%wt de Flexibloc D1, [5] 25%wt de Flexibloc D1, [6] 40%wt de Flexibloc D1, [7] IBAO seul.....	37
Annexe : Partie IV : Développement de nouveaux macro- coamorceurs comme agents structurants Chapitre 2 : Impression 3D et influence du macro-coamorceur sur les propriétés mécaniques	38
Figure S1 : Analyses en LAC d'un homoPBA.	38
Figure S2 : Spectre RMN ¹ H du composé LB-345.	39
Figure S3 : Spectre RMN ¹ H du poyIBOA obtenu en photopolymérisation.	39
Figure S4 : Analyse DSC pour un échantillon imprimé en 3D contenant 89%wt d'IBOA 10%wt de Flexibloc D1 et 1% wt de BAPO.	40
Figure S5 : Analyse DSC pour un échantillon imprimé en 3D contenant 99%wt d'IBOA et 1%wt de BAPO.	40

Annexe : Partie III photopolymérisation avec le Flexibloc
Chapitre 1 : Ouverture du Flexibloc par photopolymérisation

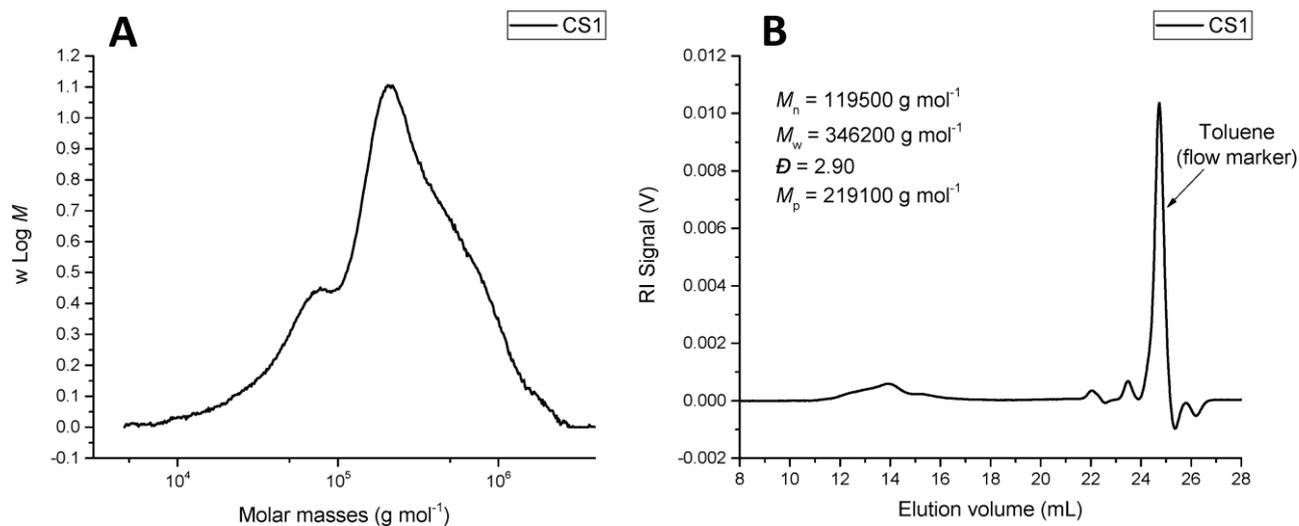


Figure S1 : Analyses SEC du Flexibloc CS1 dans le THF : A) Distribution en masse B) Chromatogramme.

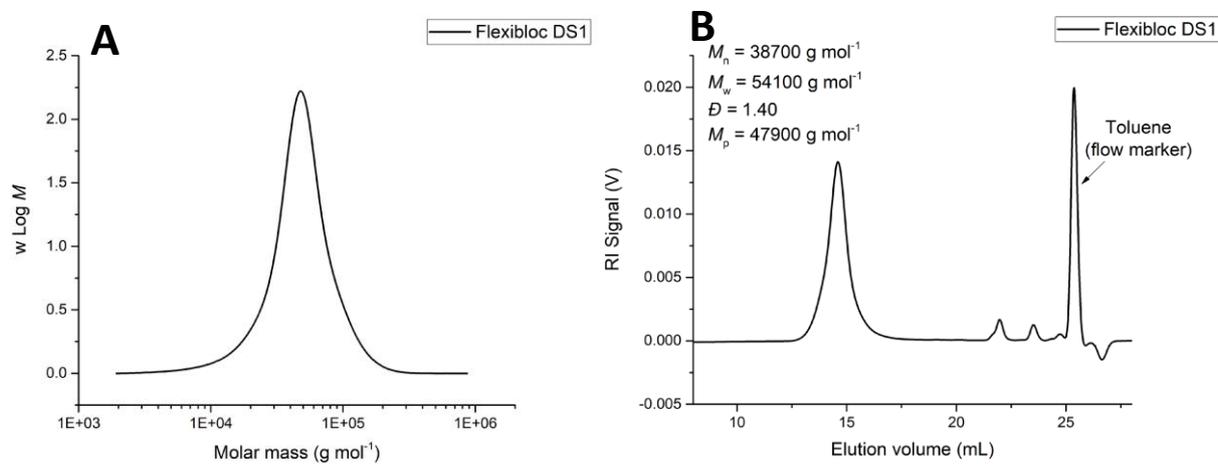


Figure S2 : Analyses SEC du Flexibloc DS1 dans le THF : A) Distribution en masse B) Chromatogramme.

Partie III : Photopolymérisation avec le Flexibloc
Chapitre 1 : Ouverture du Flexibloc par photopolymérisation

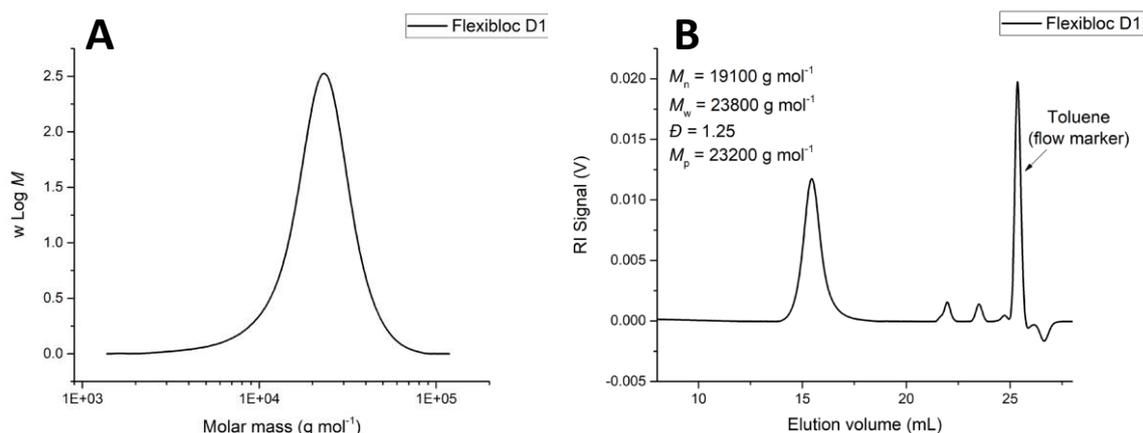


Figure S3 : Analyses SEC du Flexibloc D1 dans le THF : A) Distribution en masse B) Chromatogramme.

Tableau S1 : Récapitulatif des R_p et des k_p pour la polymérisation sous air de résines contenant 10%wt de Flexibloc CS1 et 1%wt de BAPO dans les différents monomères.

Systèmes étudiés	FlexiCS1 + CTFA+ BAPO	FlexiCS1 + TCDA + BAPO	FlexiCS1 + IBOA + BAPO	FlexiCS1 + IBOMA + BAPO	FlexiCS1 + TMCHMA + BAPO	FlexiCS1 + MMA + BAPO
$(R_p/[M]_0) \times 100$ (s^{-1})	4,93	2,73	5,48	2,94	1,30	0,42
$k_p.[P^*]$ (s^{-1})	0,08	0,06	0,1	0,02	0,01	0,005
Opacité de l'échantillon	Transparent	Opaque	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent
Photo						

Tableau S2 : Récapitulatif des R_p et des k_p pour la polymérisation sous air de résines contenant 10%wt de Flexibloc CS1, dans les monomères acryliques et avec une fraction variable de BAPO.

Systèmes étudiés	FlexiCS1 + CTFA+ BAPO			FlexiCS1 + TCDA + BAPO			FlexiCS1 + IBOA + BAPO		
	0,05% wt BAPO	0,1% wt BAPO	1% wt BAPO	0,05% wt BAPO	0,1% wt BAPO	1% wt BAPO	0,05% wt BAPO	0,1% wt BAPO	1% wt BAPO
$(R_p/[M]_0) \times 100$ (s^{-1})	5,37	9,91	4,93	9,56	10,12	2,73	5,15	10,51	5,48
$k_p.[P^*]$ (s^{-1})	0,09	0,19	0,08	0,18	0,20	0,06	0,08	0,20	0,11
Opacité de l'échantillon	Transparent	Transparent	Transparent	Opaque	Opaque	Opaque	Transparent	Transparent	Transparent
Photo									

Partie III : Photopolymérisation avec le Flexibloc
Chapitre 1 : Ouverture du Flexibloc par photopolymérisation

Tableau S3 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la photopolymérisation de résines contenant 25%wt de Flexibloc DSI, dans l'IBOA avec des fractions variables de BAPO, sous air et laminé.

Systèmes étudiés	FlexiDS1 + IBOA + 0,05%wt de BAPO		FlexiDS1 + IBOA + 0,1%wt de BAPO		FlexiDS1 + IBOA + 1%wt de BAPO	
	Lamine	Sous air	Lamine	Sous air	Lamine	Sous air
Condition	Lamine	Sous air	Lamine	Sous air	Lamine	Sous air
(Rp/[M]₀) x100 (s⁻¹)	1,07	0,99	9,29	8,48	4,32	3,89
kp.[P*] (s⁻¹)	0,01	0,01	0,19	0,18	0,07	0,07
Opacité de l'échantillon	Trouble	Trouble	Trouble	Trouble	Trouble	Trouble
Photo						

Tableau S4 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la photopolymérisation de résines contenant 25%wt de Flexibloc DSI, dans l'IBOA avec des fractions variables d'ITX, sous air et laminé.

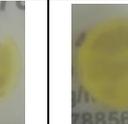
Systèmes étudiés	FlexiDS1 + IBOA + 0,05%wt d'ITX		FlexiDS1 + IBOA + 0,1%wt d'ITX		FlexiDS1 + IBOA + 1%wt d'ITX	
	Lamine	Sous air	Lamine	Sous air	Lamine	Sous air
Condition	Lamine	Sous air	Lamine	Sous air	Lamine	Sous air
(Rp/[M]₀) x100 (s⁻¹)	0,92	0,73	0,90	0,82	0,34	0,31
kp.[P*] (s⁻¹)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,004	0,004
Opacité de l'échantillon	Trouble	Trouble	Trouble	Trouble	Trouble	Trouble
Photo						

Tableau S5 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la photopolymérisation de résines sans Flexibloc, avec des fractions variables de BAPO dans l'IBOA, sous air et laminé

Systèmes étudiés	IBOA + 0,05%wt de BAPO		IBOA + 0,1%wt de BAPO		IBOA + 1%wt de BAPO	
	Lamine	Sous air	Lamine	Sous air	Lamine	Sous air
Condition	Lamine	Sous air	Lamine	Sous air	Lamine	Sous air
(Rp/[M]₀) x100 (s⁻¹)	11,00	7,87	12,03	9,48	8,96	7,22
kp.[P*] (s⁻¹)	0,21	0,13	0,22	0,19	0,19	0,13
Opacité de l'échantillon	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent
Photo						

Partie III : Photopolymérisation avec le Flexibloc
Chapitre 1 : Ouverture du Flexibloc par photopolymérisation

Tableau S6 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air de résines contenant 10%wt des différents Flexibloc, 89%wt d'IBOA, et 0,1%wt de BAPO.

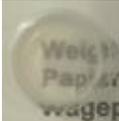
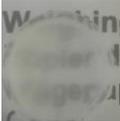
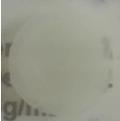
Systèmes étudiés	FlexiCS1 + IBOA + 0,1%wt de BAPO	FlexiDS1 + IBOA + 0,1%wt de BAPO	FlexiD1 + IBOA + 0,1%wt de BAPO
$(R_p/[M]_0) \times 100$ (s ⁻¹)	10,51	7,81	12,29
kp.[P*] (s ⁻¹)	0,20	0,14	0,22
Opacité de l'échantillon	Transparent	Trouble	Opaque
Photo			

Tableau S7 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air de résines contenant une fraction variable de Flexibloc DS1 et d'IBOA, avec 0,1%wt de BAPO.

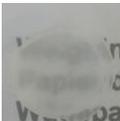
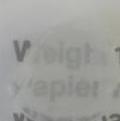
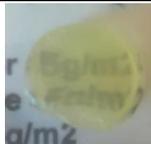
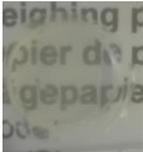
Systèmes étudiés	10%wt FlexiDS1 + 89,9%wt IBOA + BAPO	25%wt FlexiDS1 + 74,9%wt IBOA + BAPO	40%wt FlexiDS1 + 59,9%wt IBOA + BAPO	60%wt FlexiDS1 + 39,9%wt IBOA + BAPO
$(R_p/[M]_0) \times 100$ (s ⁻¹)	7,81	9,28	8,00	5,85
kp.[P*] (s ⁻¹)	0,14	0,19	0,15	0,11
Opacité de l'échantillon	Trouble	Trouble	Trouble	Transparent
Photo				

Tableau S8 : Récapitulatif des Rp et des kp pour la polymérisation sous air de résines avec une fraction variable de Flexibloc DS1 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.

Systèmes étudiés	10%wt FlexiDS1 + 89,9%wt IBOA + ITX	25%wt FlexiDS1 + 74,9%wt IBOA + ITX	40%wt FlexiDS1 + 59,9%wt IBOA + ITX	60%wt FlexiDS1 + 39,9%wt IBOA + ITX
$(R_p/[M]_0) \times 100$ (s ⁻¹)	0,54	0,82	0,79	0,51
kp.[P*] (s ⁻¹)	0,005	0,012	0,011	0,005
Opacité de l'échantillon	Trouble	Trouble	Transparent/ Trouble	Transparent
Photo				

Partie III : Photopolymérisation avec le Flexibloc
Chapitre 1 : Ouverture du Flexibloc par photopolymérisation

Tableau S9 : Récapitulatif des R_p et des k_p pour la polymérisation sous air de résines avec une fraction variable de Flexibloc DS1 et de CTFA, avec 0,05%wt de BAPO.

Systèmes étudiés	10% wt FlexiDS1 + 89,95% wt CTFA+ BAPO	25% wt FlexiDS1 + 74,95% wt CTFA + BAPO	10% wt PBA + 89,95% wt CTFA+ BAPO	25% wt PBA + 74,95% wt CTFA + BAPO
$(R_p/[M]_0) \times 100$ (s^{-1})	5.61	9.16	9.51	9.86
$k_p.[P^*]$ (s^{-1})	0.08	0.18	0,19	0,20
Opacité de l'échantillon	Transparent	Transparent	Opaque	Opaque
Photo				

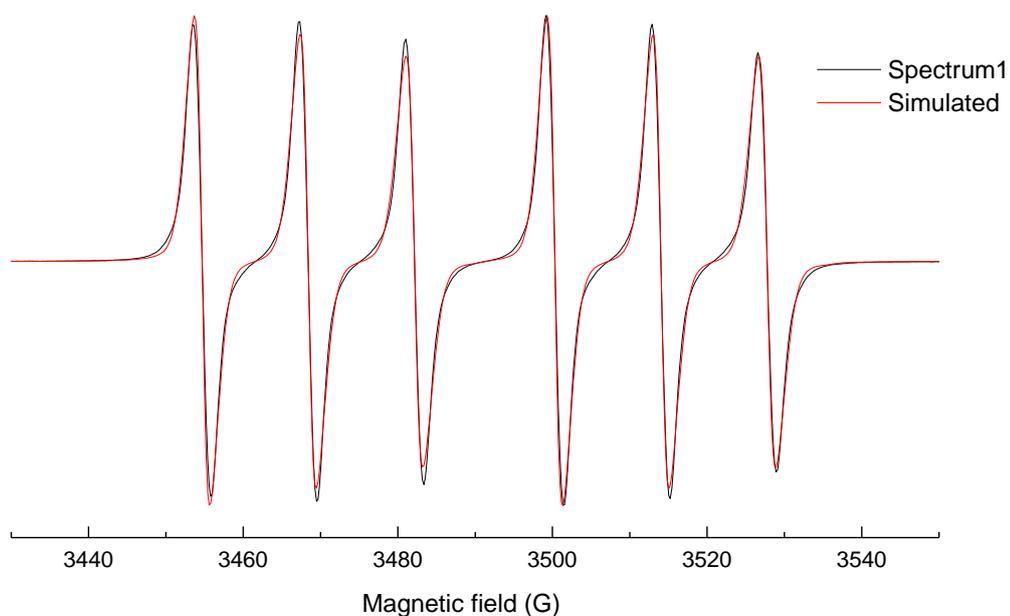


Figure S4 : Spectre simulé des radicaux nitroxides (rouge) et spectre du Flexibloc CS1 (noir)

Annexe : Partie III photopolymérisation avec le Flexibloc

Chapitre 2 : Impressions 3D et analyses mécaniques des matériaux

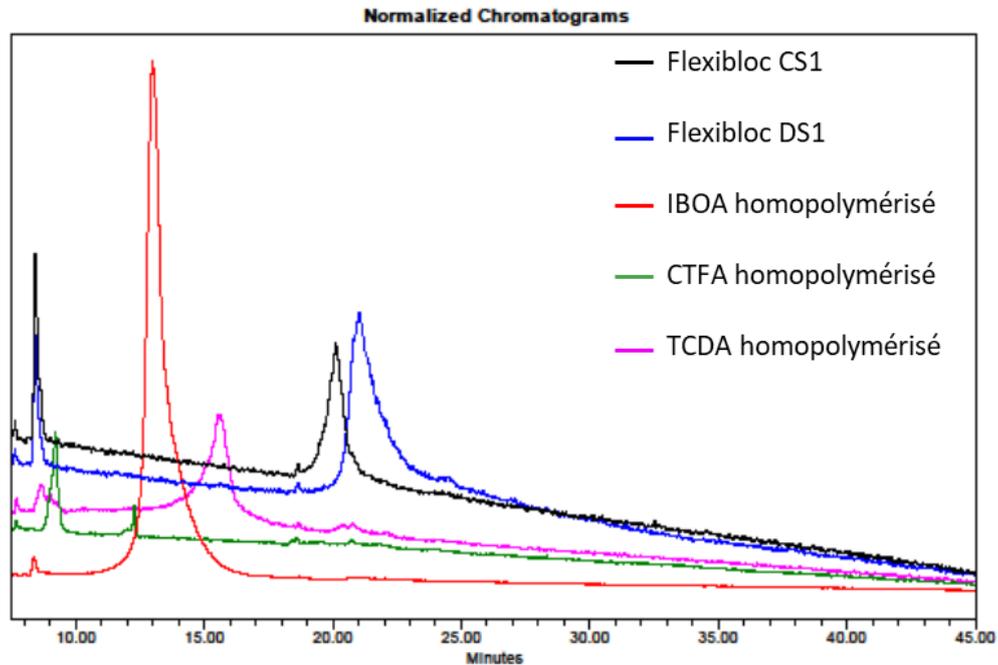


Figure S1 : Analyses en LAC des différents constituants des résines, utilisés lors de cette étude. Aucun pic n'est visible sur l'éluogramme de l'homopolymère CTFA car celui-ci n'est pas soluble dans les solvants utilisés et ne peut donc pas être analysé.

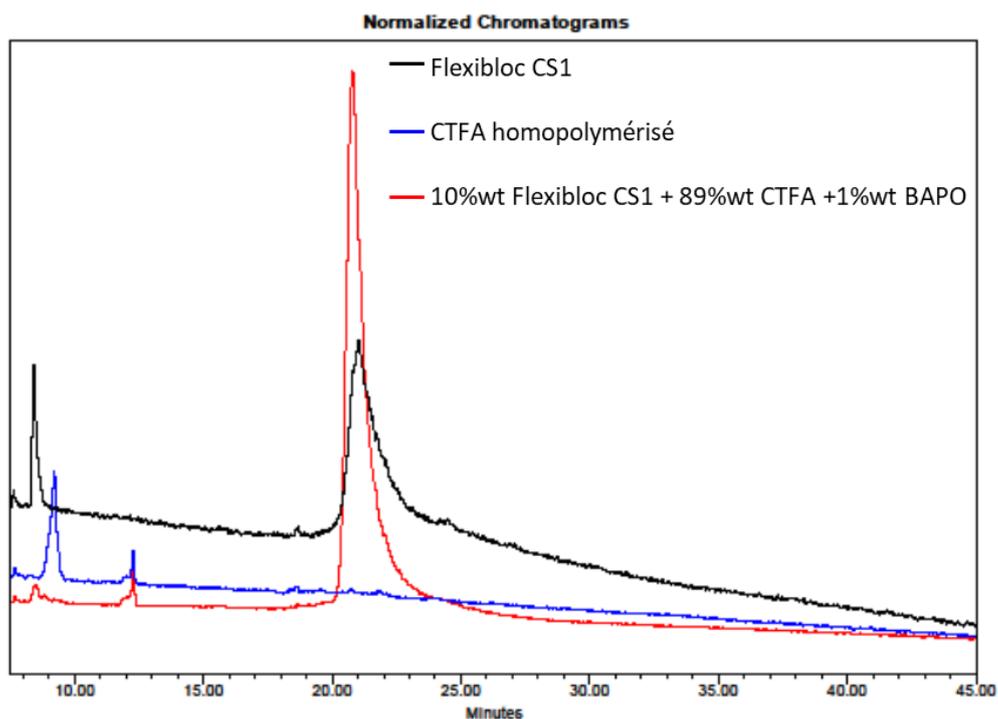


Figure S2 : Analyses LAC d'un polymère obtenu en impression 3D pour une résine contenant 10%wt de FlexiblocCS1 89%wt de CTFA et 1%wt de BAPO.

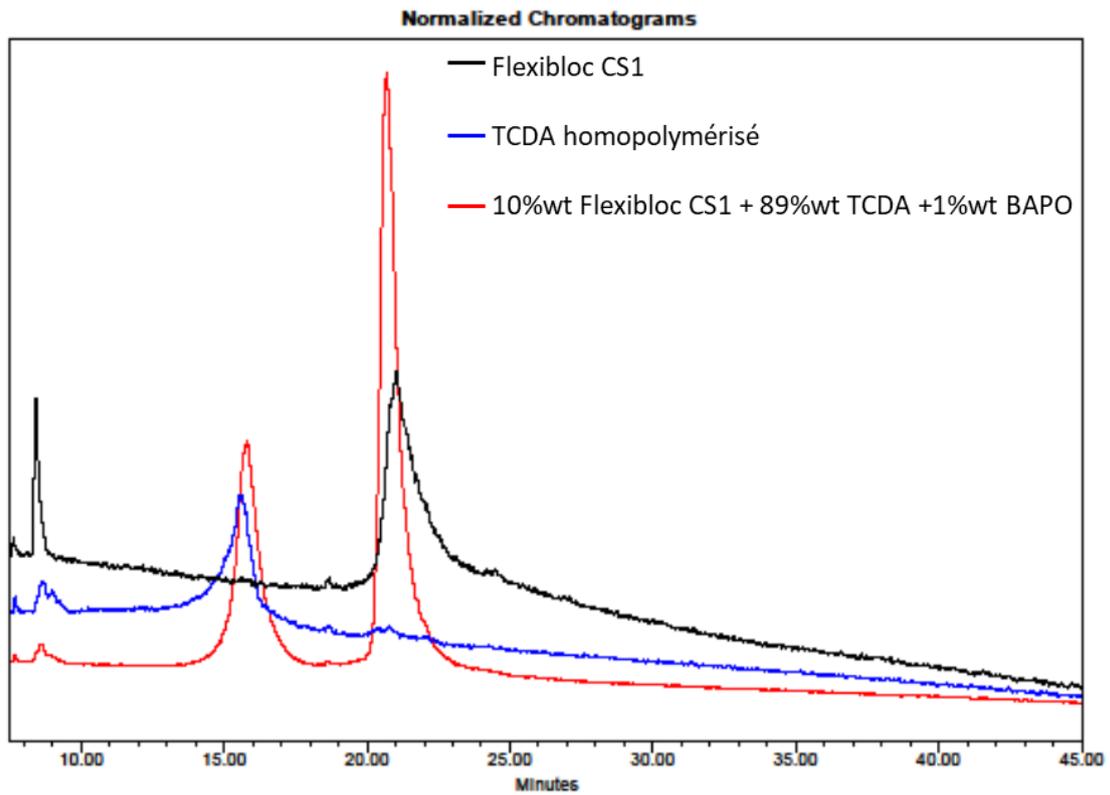


Figure S3 : Analyses LAC d'un polymère obtenu en impression 3D pour une résine contenant 10%wt de Flexibloc CS1 89%wt de TCDA et 1%wt de BAPO.

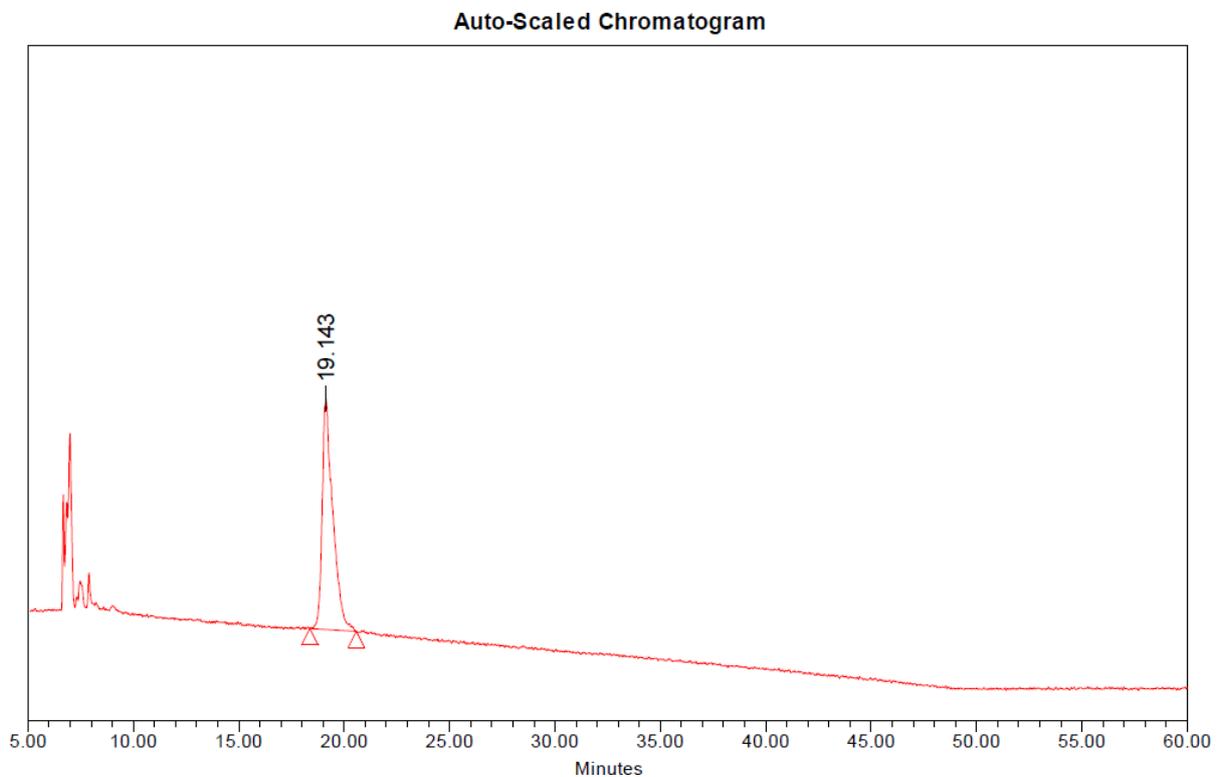


Figure S4 : analyses en LAC du Flexibloc D1.

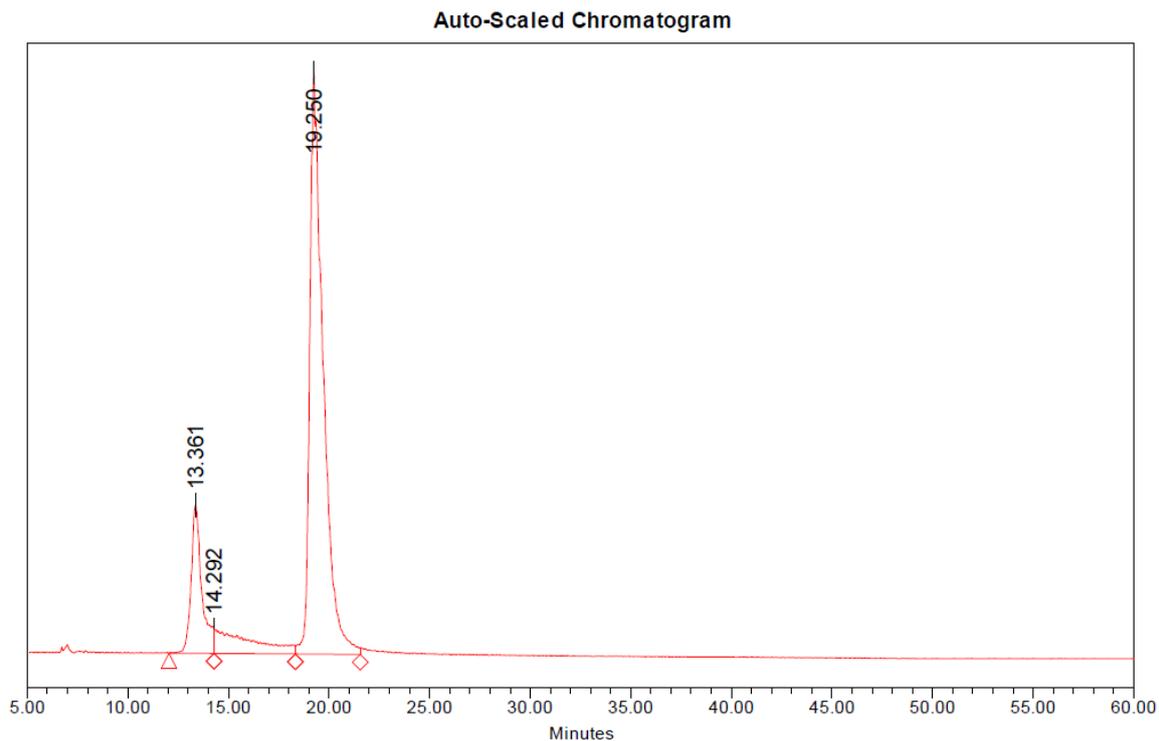


Figure S5 : Analyses LAC d'un polymère obtenu lors des suivis RT-FTIR pour une résine contenant 60%wt de Flexibloc DI 39,9%wt d'IBOA et 0,1%wt de BAPO.

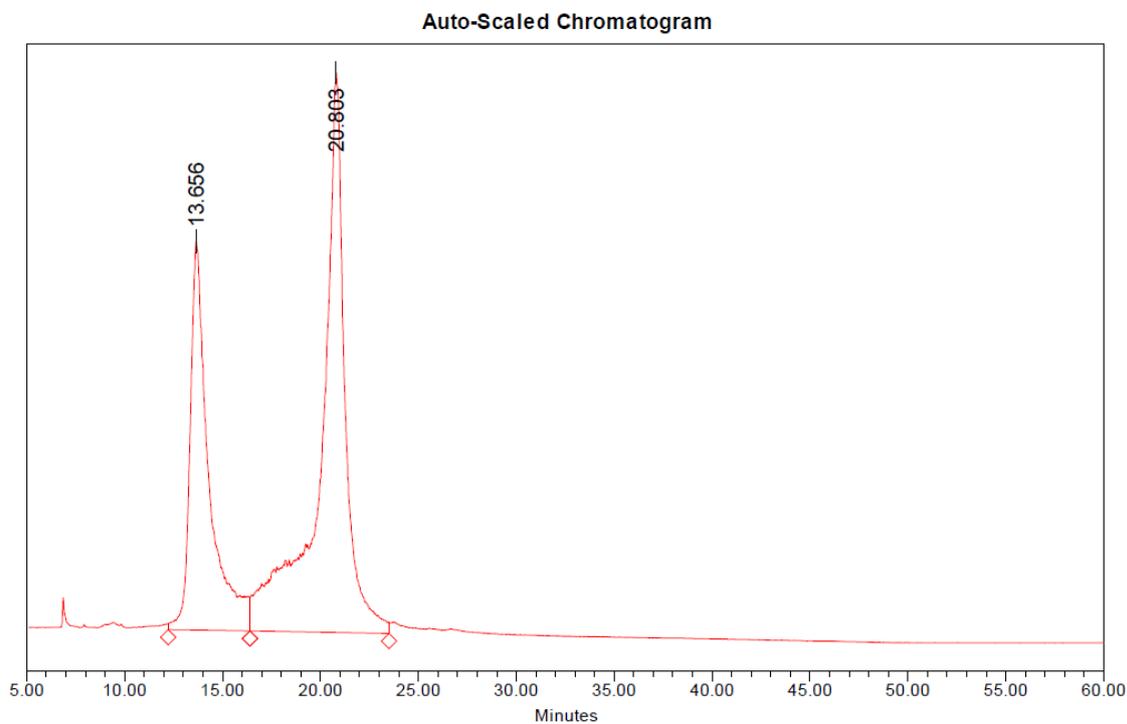


Figure S6 : Analyses LAC d'un polymère obtenu lors des suivis RT-FTIR pour une résine contenant 40%wt de Flexibloc DS1 59%wt d'IBOA et 1%wt d'ITX.

Partie III : Photopolymérisation avec le Flexibloc
Chapitre 3 : Impressions 3D et analyses mécaniques des matériaux

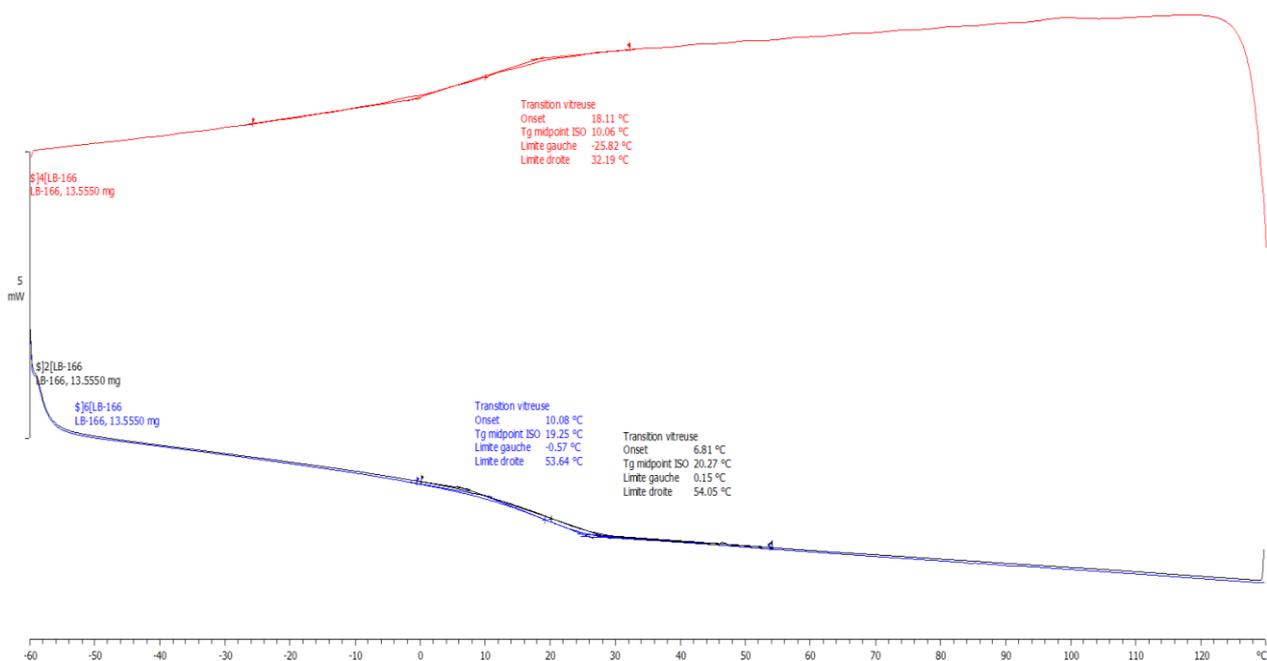


Figure S7 : Analyse DSC pour un échantillon photopolymérisé contenant 99%wt de CTFA et 1%wt de BAPO.

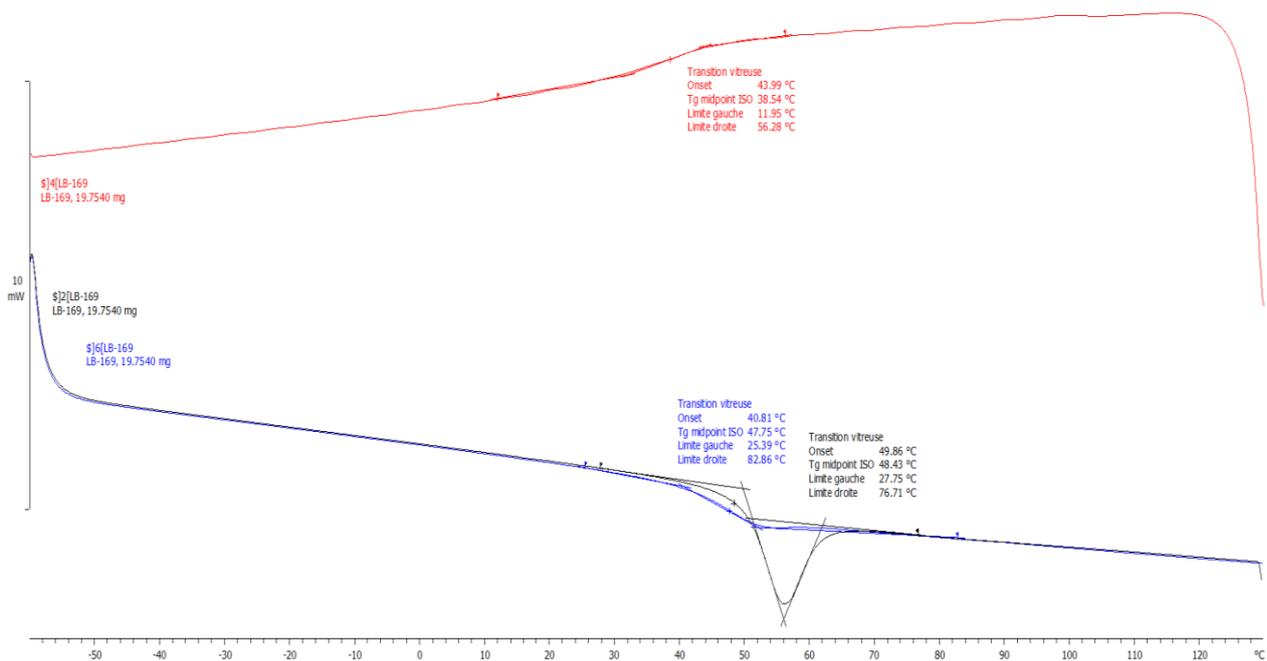


Figure S8 : Analyse DSC pour un échantillon photopolymérisé contenant 99%wt de TCDA et 1%wt de BAPO.

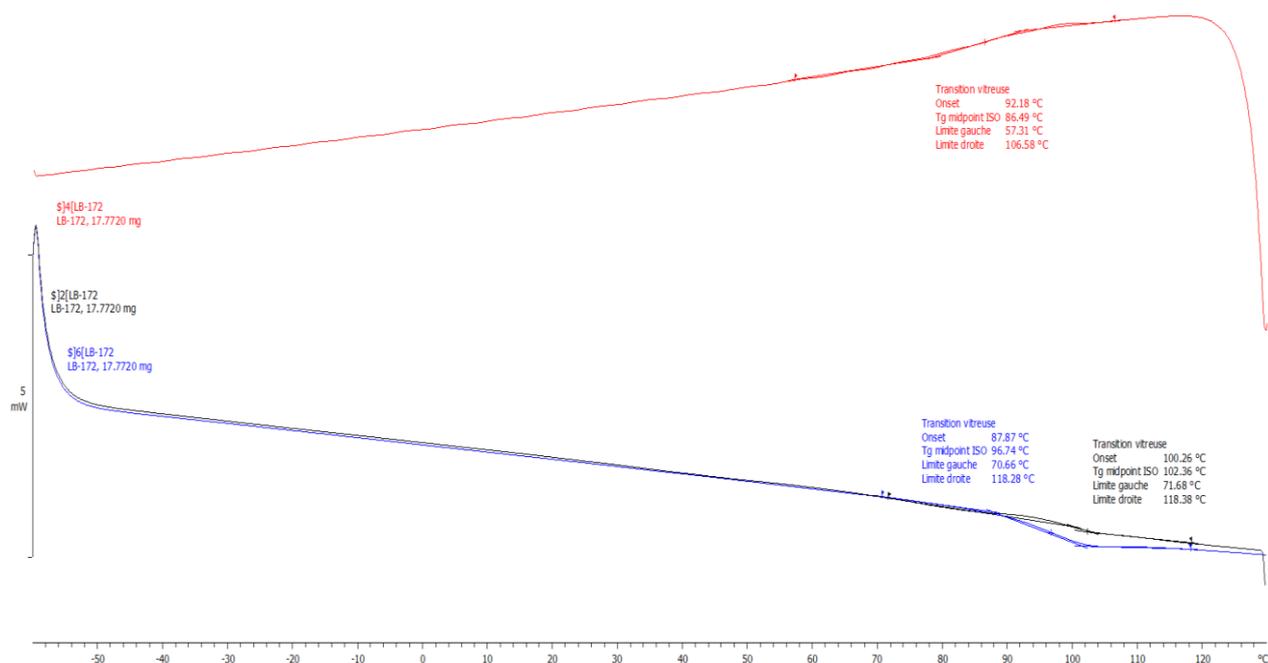


Figure S9 : Analyse DSC pour un échantillon photopolymérisé contenant 99%wt d'IBOA et 1%wt de BAPO.

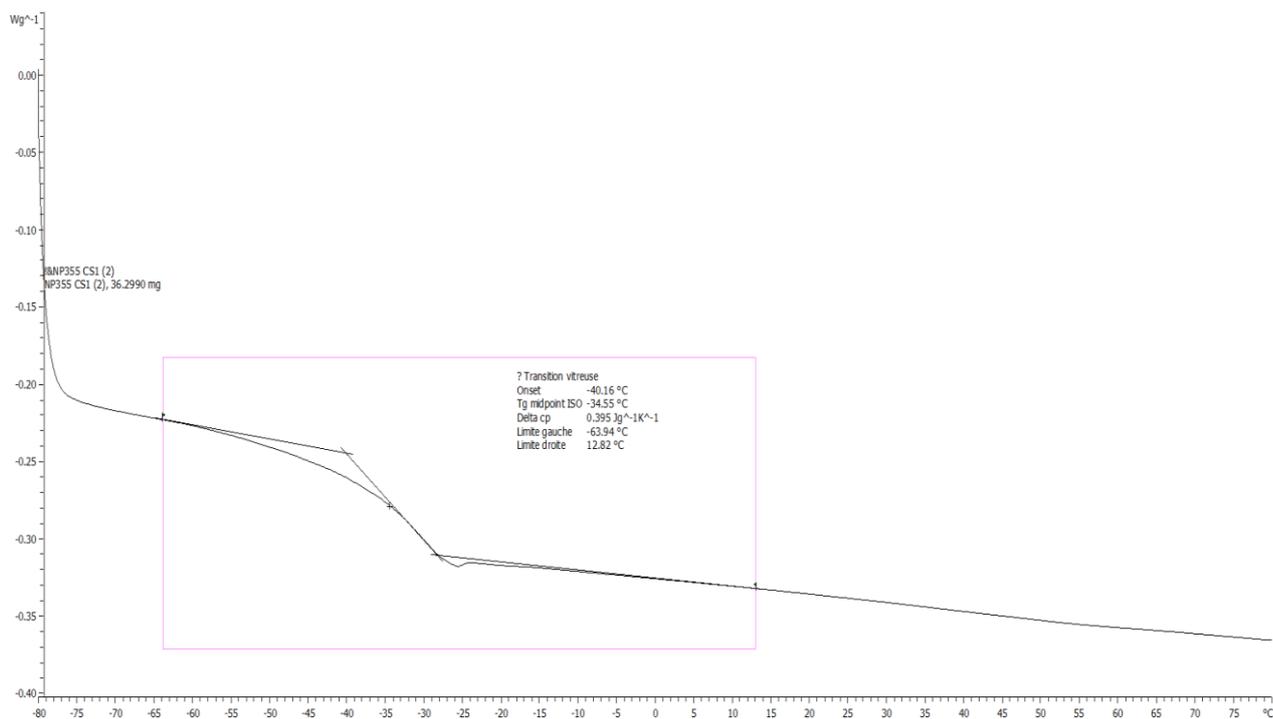


Figure S10 : Mesure de la Tg du Flexibloc CSI.

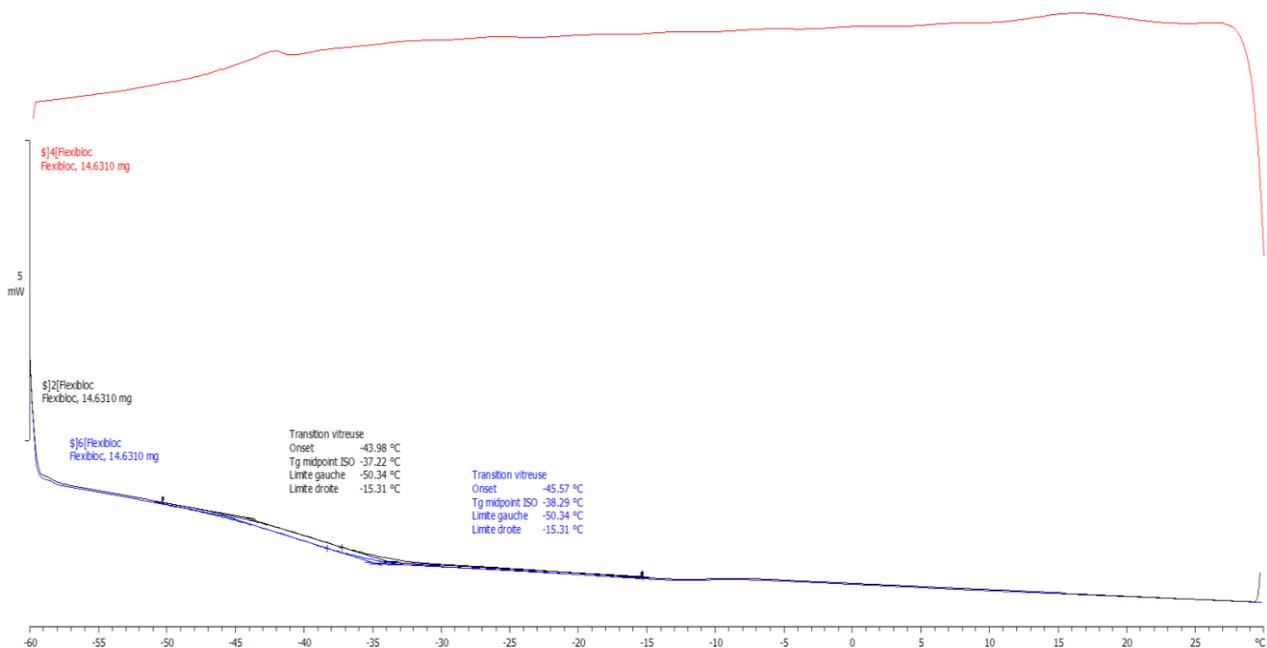


Figure S11 : Mesure de la Tg du Flexibloc DSI.

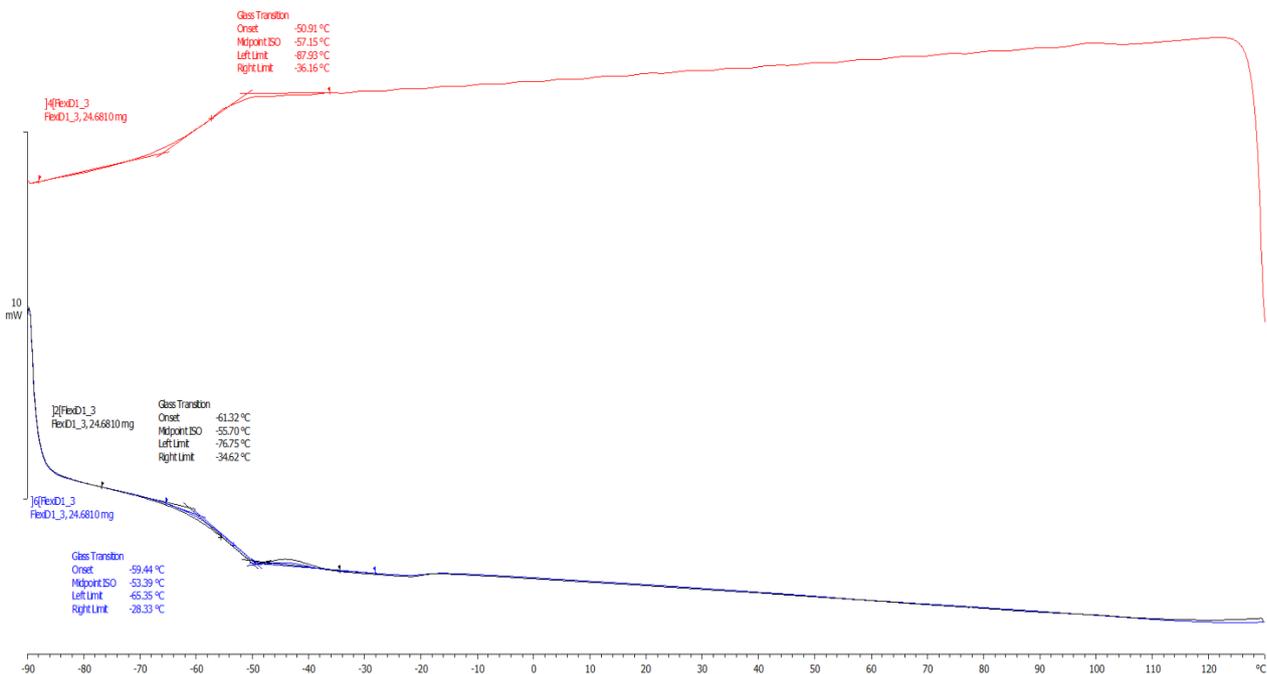


Figure S12 : Mesure de la Tg du Flexibloc D1.

Partie III : Photopolymérisation avec le Flexibloc
Chapitre 3 : Impressions 3D et analyses mécaniques des matériaux

Tableau S1 : Résumé des taux de conversion et des Tg pour différents polymères obtenus en photopolymérisation à base d'IBOA de Flexibloc DS1 et de BAPO.

Systèmes étudiés	10%wt FlexiDS1 + 89,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO		25%wt FlexiDS1 + 74,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO		40%wt FlexiDS1 + 59,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO		60%wt FlexiDS1 + 39,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO	
Taux de conversion (%)	90		95		93		92	
Tg (°C)	-34,9	67,0	-28,8	92,3	-26,0	91,6	-25,2	92,0

Tableau S2 : Résumé des taux de conversion et des Tg basses pour différents polymères obtenus en photopolymérisation à base d'IBOA, de Flexibloc D1 ou DS1 et d'ITX.

Systèmes étudiés	10%wt Flexibloc + 89,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX		25%wt Flexibloc + 74,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX		40%wt Flexibloc + 59,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX	
Macro-amorceur	D1	DS1	D1	DS1	D1	DS1
Taux de conversion (%)	92	95	92	97	92	98
Tg (°C)	-51,2	-36,7	-49,6	-27,6	-48,6	-24,1

Partie III : Photopolymérisation avec le Flexibloc
Chapitre 3 : Impressions 3D et analyses mécaniques des matériaux

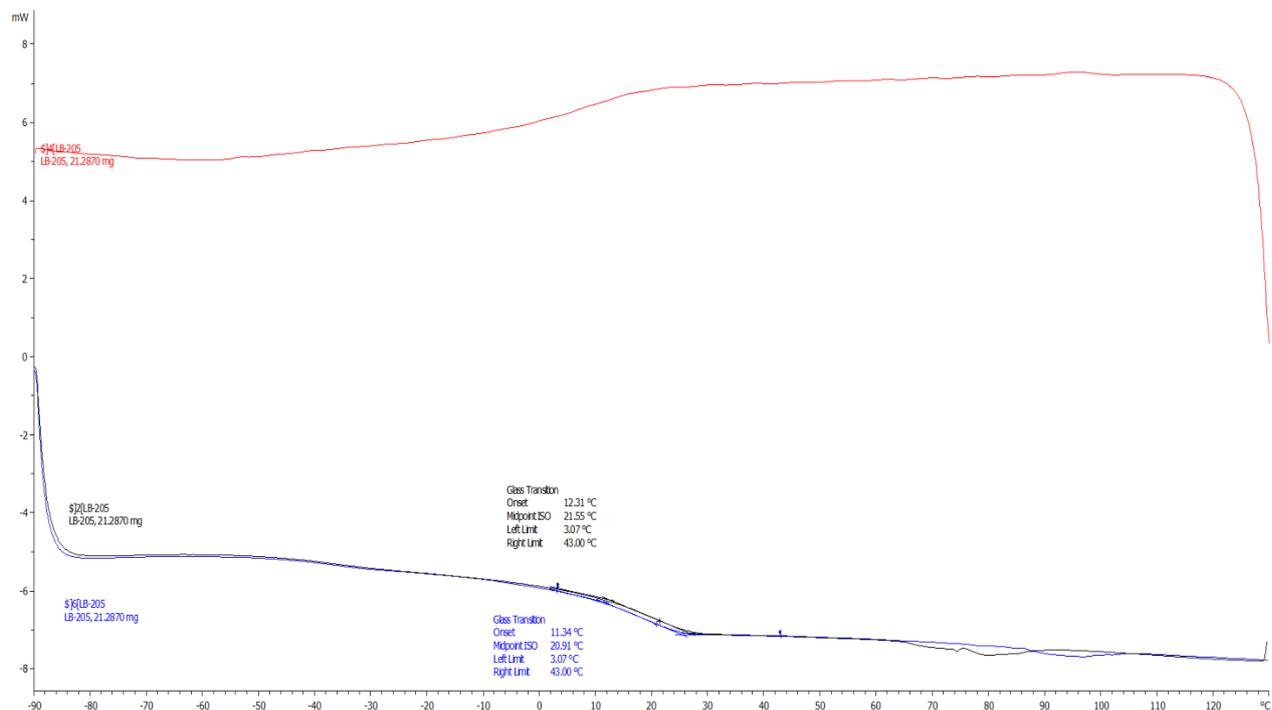


Figure S13 : Mesure de la Tg d'un polymère imprimé en 3D pour une résine contenant 10%wt de Flexibloc CSI, 89%wt de CTFA et 1%wt de BAPO.

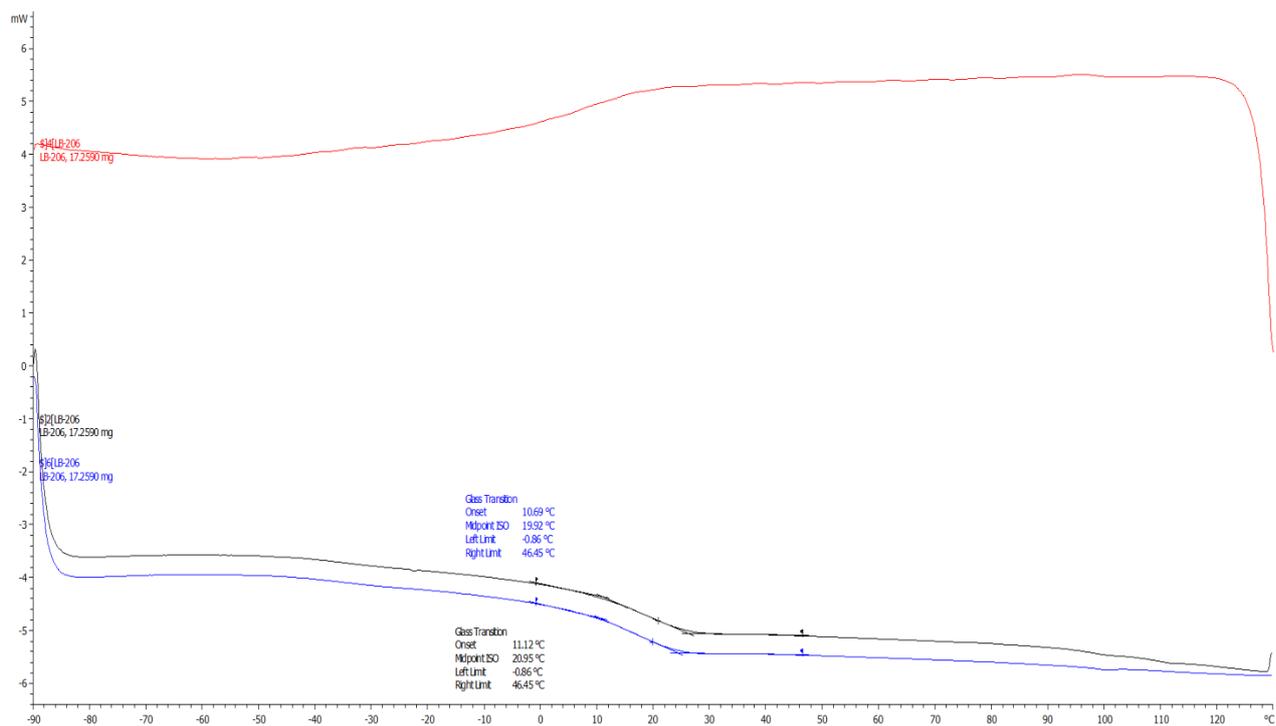


Figure S14 : Mesure de la Tg d'un polymère imprimé en 3D pour une résine contenant 10%wt de Flexibloc DSI, 89%wt de CTFA et 1%wt de BAPO.

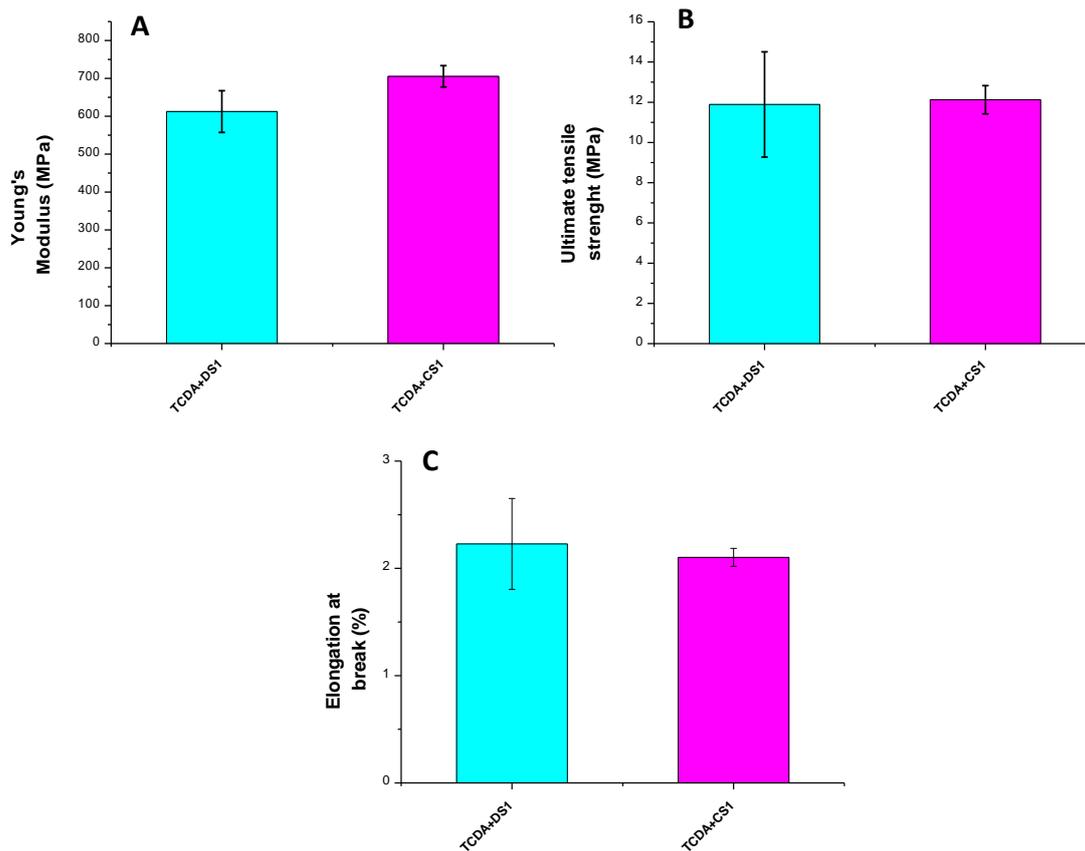


Figure S15 : Tests de traction pour des éprouvettes obtenues en impression 3D avec des résines à base de :1%wt BAPO dans le TCDA avec : en cyan 10%wt de DSI, et en magenta 10%wt de CSI. A) modules de Young, B) contraintes à la rupture, C) allongements à la rupture.

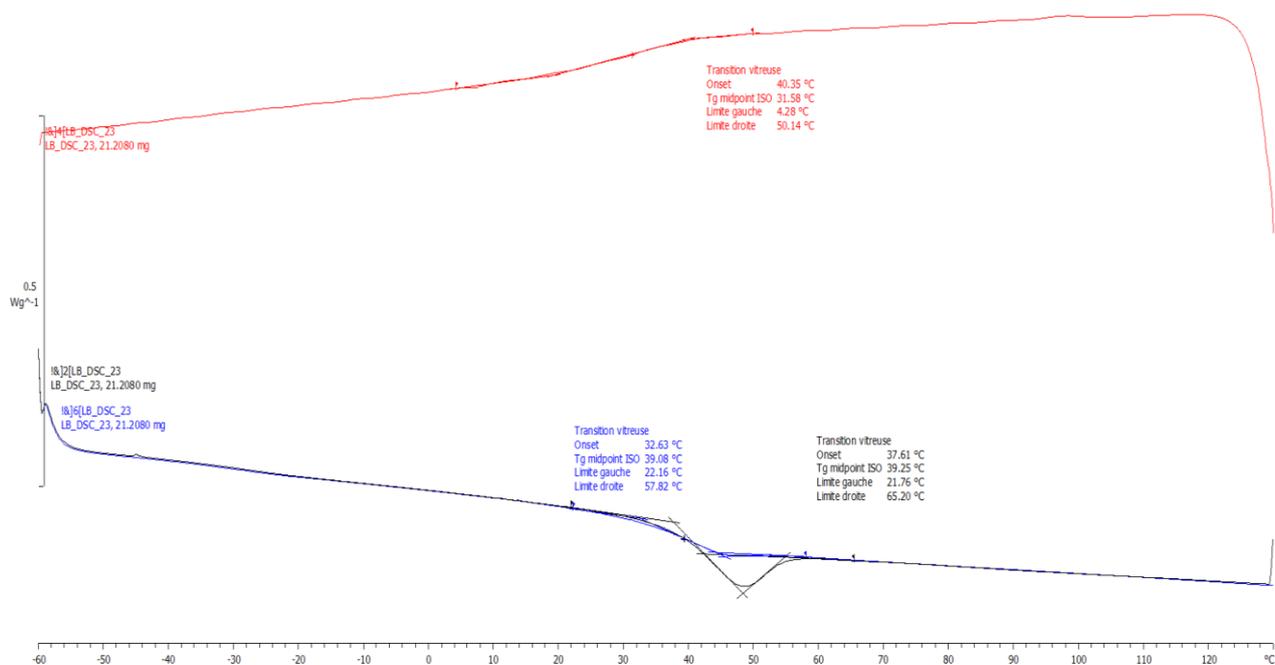


Figure S16 : Mesure de la Tg d'un polymère imprimé en 3D pour une résine contenant 10%wt de Flexibloc CSI, 89%wt de TCDA et 1%wt de BAPO.

Annexe : Partie III photopolymérisation avec le Flexibloc
Chapitre 3 : Polymérisation par voie photothermique

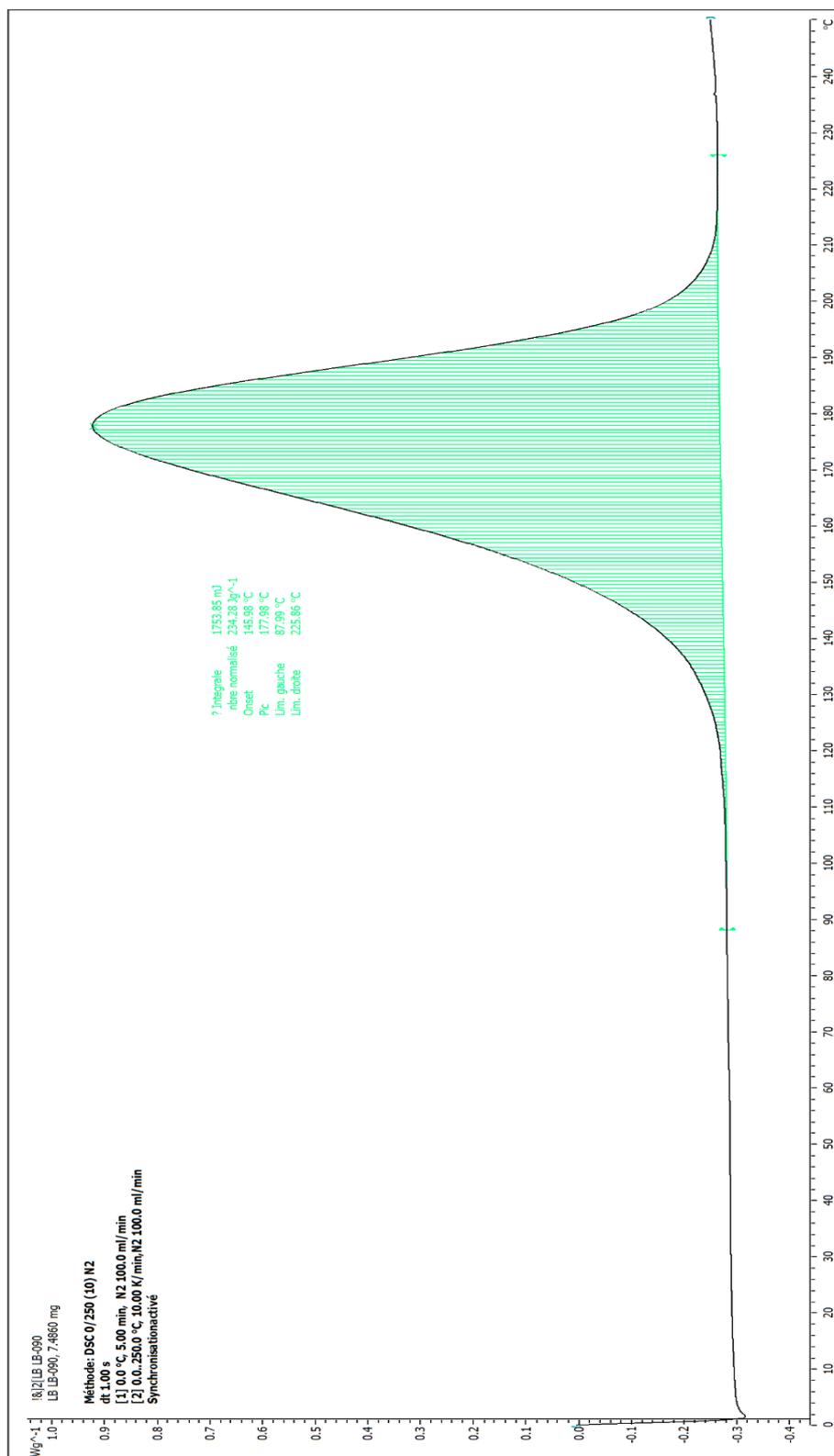


Figure S1 : Analyse DSC d'une résine contenant 30%wt de Flexibloc et 70% d'IBOA lors d'une montée en température

Annexe : Partie IV : Développement de nouveaux macro-coamorceurs comme agents structurants

Chapitre 1 : Synthèse de nouveaux macro-coamorceurs et applications en photopolymérisation

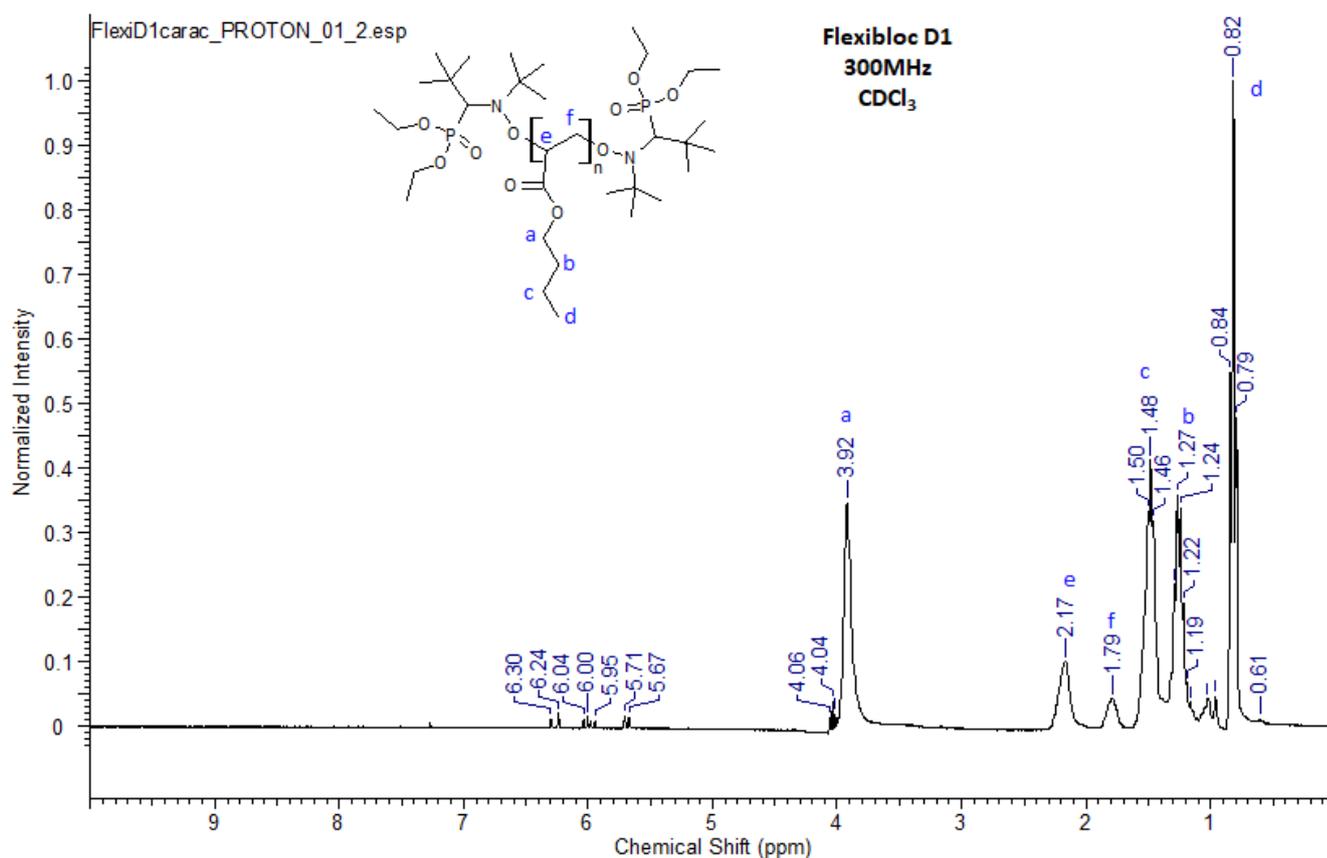


Figure S1 : Spectre RMN ¹H du Flexibloc D1. Les pics entre 6,30ppm et 5,67ppm, ainsi que les pics à 4,06-4,04ppm correspondent à de l'acrylate de butyle non polymérisé.

Synthèse du composé LB-275 :

Le Flexibloc D1 (0,1 mmol, 1,9643 g, 1 équiv.), le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (18 mmol, 3 ml, 180 équiv.) et le styrène (1,5 mmol, 0,2 ml, 15 équiv.) ont été introduits dans un ballon de 50 ml sans solvant. Le milieu réactionnel a été purgé trois fois avec de l'argon, placé sous une atmosphère d'argon, agité et chauffé à 80°C pendant 2h. Une fois la réaction terminée, le monomère restant a été précipité dans 60 ml de pentane froid pour l'éliminer. Après précipitation et évaporation du pentane sous vide, le polymère obtenu a

été séché sous vide pendant 24h. Un liquide visqueux jaune/orangé était obtenu. RMN ^1H , (CDCl_3), δ (ppm) : polystyrène (chaîne latérale) 7,16ppm-7,02ppm (5H ; CH aromatique) ; Flexibloc D1 (pBA) et poly(DMAEMA) (chaîne latérale) 4,03ppm (2H ; CH_2) ; polystyrène (chaîne principale) 3,28ppm (1H ; CH) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,55ppm (2H ; CH_2) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne principale) et poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,27-2,16ppm (1H ; CH pour le Flexibloc ; 3H ; CH_3 pour le poly(DMAEMA)) ; pBA et poly(DMAEMA) (chaîne principale) 1,89ppm-1,80ppm (2H ; CH_2) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne latérale) 1,59ppm (2H ; CH_2) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne latérale) 1,37ppm-1,29ppm (2H ; CH_2) ; poly(DMAEMA) (chaîne latérale) 1,02ppm (3H ; CH_3) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne latérale) 0,93ppm (3H ; CH_3). RMN DOSY, (CDCl_3), δ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) : 2 lignes de diffusion : une correspondant à tous les protons du Flexibloc D1 à $\log D = -10,5 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une correspondant aux protons caractéristique du poly(DEAEA) et du polystyrène à $\log D = -10,7 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Analyses SEC : $M_n = 18\,500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_w = 23\,800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_p = 23\,100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D = 1,26$.

Synthèse du composé LB-277 :

Le Flexibloc D1 (0,1 mmol, 2,1835 g, 1 équiv.), le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (18 mmol, 3 ml, 180 équiv.) et le styrène (1,5 mmol, 0,2 ml, 15 équiv.) ont été introduits dans un ballon de 50 ml sans solvant. Le milieu réactionnel a été purgé trois fois avec de l'argon, placé sous une atmosphère d'argon, agité et chauffé à 115°C pendant 5h. Une fois la réaction terminée, le monomère restant a été précipité dans 60 ml de pentane froid pour l'éliminer. Après précipitation et évaporation du pentane sous vide, le polymère obtenu a été séché sous vide pendant 24h. Un liquide visqueux jaune/orangé était obtenu. RMN ^1H , (CDCl_3), δ (ppm) : polystyrène (chaîne latérale) 7,18ppm-7,02ppm (5H ; CH aromatique) ; Flexibloc D1 (pBA) et poly(DMAEMA) (chaîne latérale) 4,02ppm (2H ; CH_2) ; polystyrène (chaîne principale) 3,30ppm (1H ; CH) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,54ppm (2H ; CH_2) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne principale) et poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,26-2,15ppm (1H ; CH pour le Flexibloc ; 3H ; CH_3 pour le poly(DMAEMA)) ; pBA et poly(DMAEMA) (chaîne principale) 1,93ppm-1,80ppm (2H ; CH_2) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne latérale) 1,60ppm (2H ; CH_2) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne latérale) 1,36ppm (2H ; CH_2) ; poly(DMAEMA) (chaîne latérale) 1,12ppm (3H ; CH_3) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne latérale) 0,92ppm (3H ; CH_3). RMN DOSY, (CDCl_3), δ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) : 2 lignes de diffusion : une correspondant à tous les protons du Flexibloc D1 à $\log D = -10,85 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une correspondant aux protons caractéristique du

poly(DEAEA) et du polystyrène à $\log D = -11,05 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Analyses SEC : $M_n = 8\,400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $M_w = 19\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_p = 21\,900 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D = 2,25$.

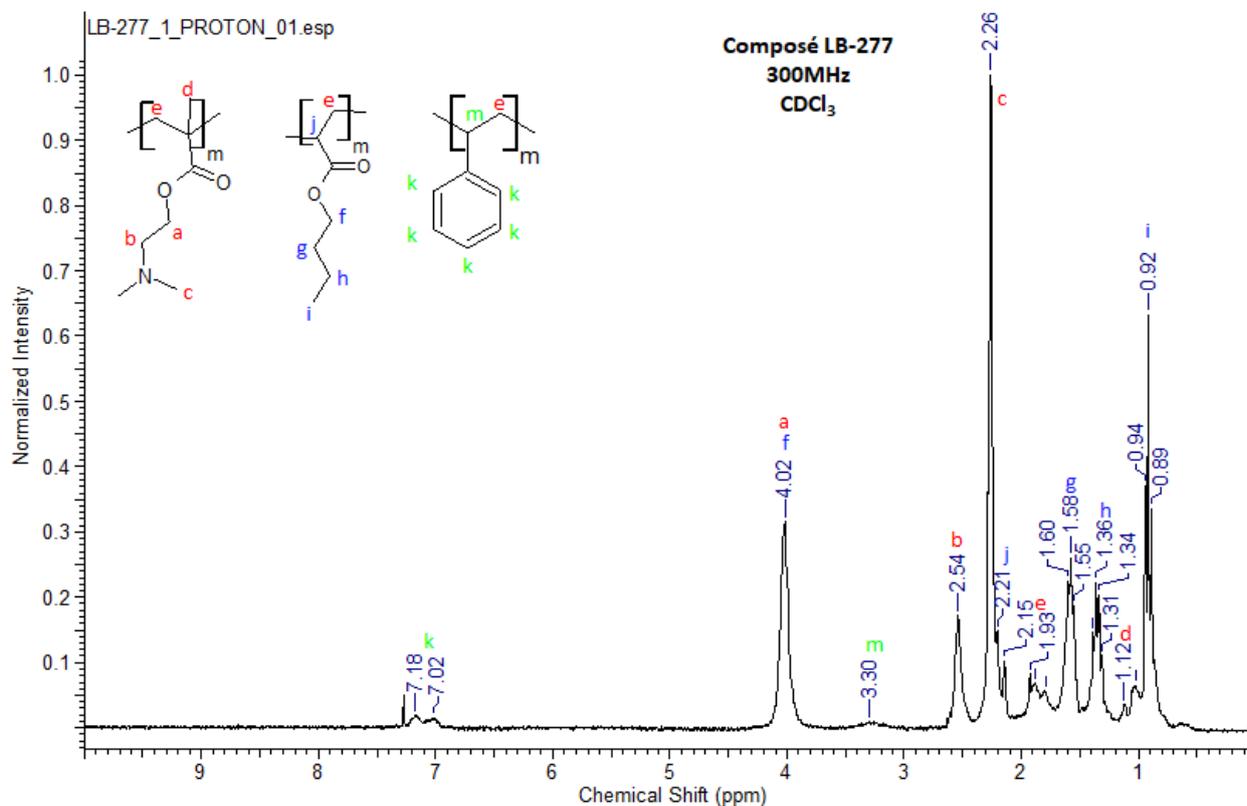


Figure S2 : Spectre RMN ^1H du composé LB-277.

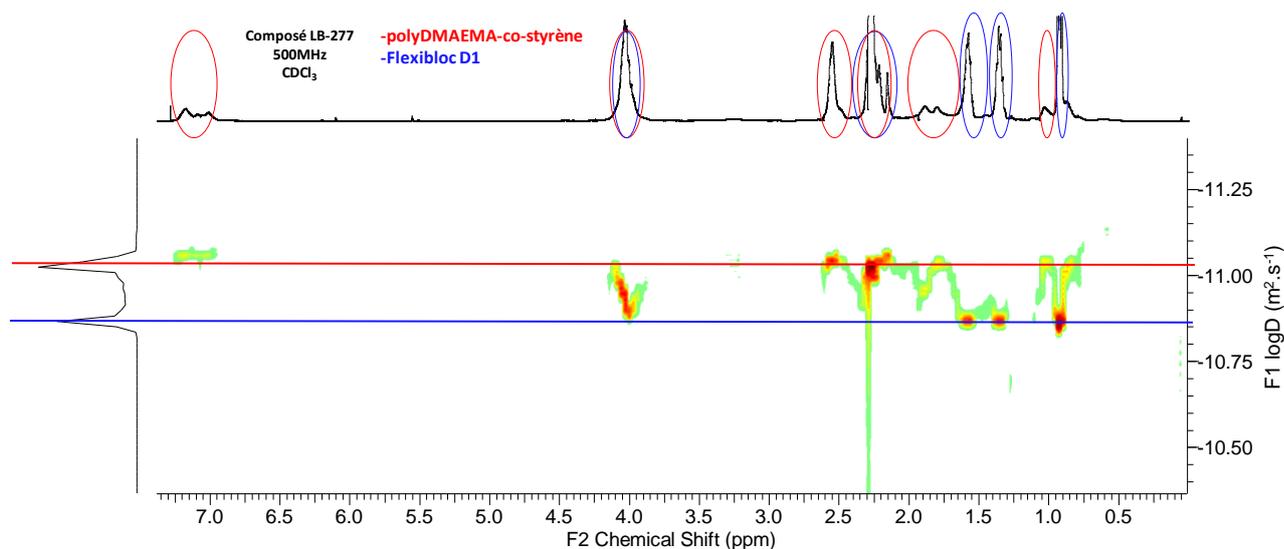


Figure S3 : Spectre RMN DOSY du composé LB-277.

Synthèse du composé LB-289 :

Le Flexibloc D1 (0,1 mmol, 2,0642 g, 1 équiv.), et l'acrylate de 2-(diéthylamino)éthyle (18 mmol, 3 ml, 180 équiv.) ont été introduits dans un ballon de 50 ml sans solvant. Le milieu réactionnel a été purgé trois fois avec de l'argon, placé sous une atmosphère d'argon, agité et chauffé à 115°C pendant 5h. Une fois la réaction terminée, le monomère restant a été précipité dans 120 ml de pentane froid pour l'éliminer. Après précipitation et évaporation du pentane sous vide, le polymère obtenu a été séché sous vide pendant 24h. Un liquide visqueux orange était obtenu. RMN ¹H, (CDCl₃), δ (ppm) : Flexibloc D1 (pBA) et poly(DEAEA) (chaîne latérale) 4,03ppm (2H ; CH₂) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,69ppm (2H ; CH₂) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,58ppm (4H ; 2CH₂) ; Flexibloc D1 (pBA) et poly(DEAEA) (chaîne principale) 2,27ppm (1H ; CH) ; pBA et poly(DEAEA) (chaîne principale) 1,90ppm (2H ; CH₂) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne latérale) 1,59ppm (2H ; CH₂) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne latérale) 1,37ppm (2H ; CH₂) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 1,04ppm (3H ; CH₃) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne latérale) 0,93ppm (3H ; CH₃). RMN DOSY, (CDCl₃), δ (m².s⁻¹) : 2 lignes de diffusion : une correspondant à tous les protons du Flexibloc D1 à logD = -10,3 m².s⁻¹ et une correspondant aux protons caractéristiques du poly(DEAEA) à logD = -10,2 m².s⁻¹. Analyses SEC : Mn = 8 800 g.mol⁻¹ ; Mw = 17 500 g.mol⁻¹ ; Mp = 20 600 g.mol⁻¹ ; Đ = 1,99.

Synthèse du composé LB-302 :

Le Flexibloc D1 (0,1 mmol, 2,0642 g, 1 équiv.), et le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (18 mmol, 3 ml, 180 équiv.) ont été introduits dans un ballon de 50ml sans solvant. Le milieu réactionnel a été purgé trois fois avec de l'argon, placé sous une atmosphère d'argon, agité et chauffé à 115°C pendant 5h. Une fois la réaction terminée, le monomère restant a été précipité dans 60 ml de pentane froid pour l'éliminer. Après précipitation et évaporation du pentane sous vide, le polymère obtenu a été séché sous vide pendant 24h. Un liquide visqueux jaune/orangé était obtenu. RMN ¹H, (CDCl₃), δ (ppm) : Flexibloc D1 (pBA) et poly(DMAEMA) (chaîne latérale) 4,02ppm (2H ; CH₂) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,53ppm (2H ; CH₂) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne principale) et poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,25ppm (2H ; CH₂ pour le Flexibloc ; 3H ; CH₃ pour le poly(DMAEMA)) ; pBA et poly(DMAEMA) (chaîne principale) 1,88ppm-1,80ppm (2H ; CH₂) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne latérale) 1,56ppm (2H ; CH₂) ; Flexibloc D1 (pBA) (chaîne latérale) 1,35ppm (2H ; CH₂) ; poly(DMAEMA) (chaîne latérale) 1,02ppm (3H ; CH₃) ; Flexibloc D1 (pBA)

(chaîne latérale) 0,90ppm (3H ; CH₃). RMN DOSY, (CDCl₃), δ (m².s⁻¹) : 2 lignes de diffusion : une correspondant à tous les protons du Flexibloc D1 à logD = -11,03 m².s⁻¹ et une correspondant aux protons caractéristique du poly(DEAEA) à logD = -10,87 m².s⁻¹. Analyses SEC : Mn = 6 900 g.mol⁻¹ ; Mw = 15 600 g.mol⁻¹ ; Mp = 20 800 g.mol⁻¹ ; \bar{D} = 2,26.

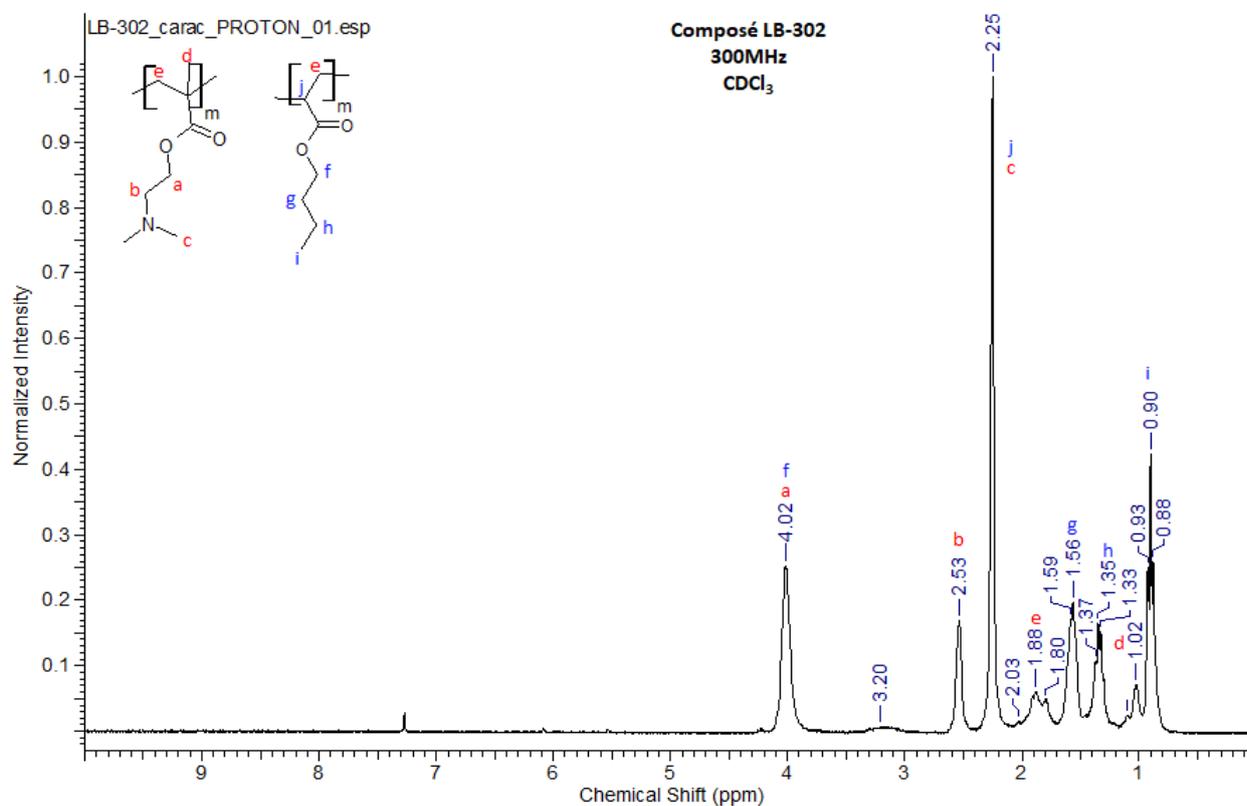


Figure S4 : Spectre RMN ¹H du composé LB-302.

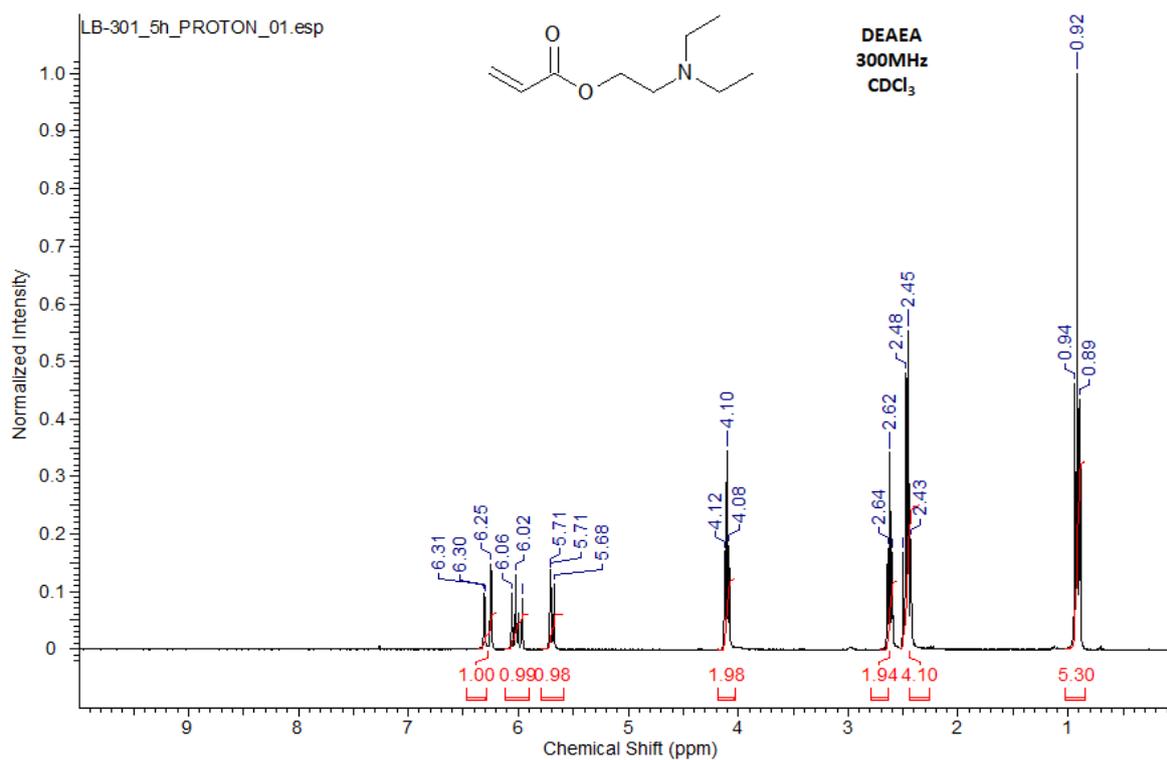


Figure S5 : Spectre RMN ¹H du DEAEA après 5h de chauffe à 115°C sous argon.

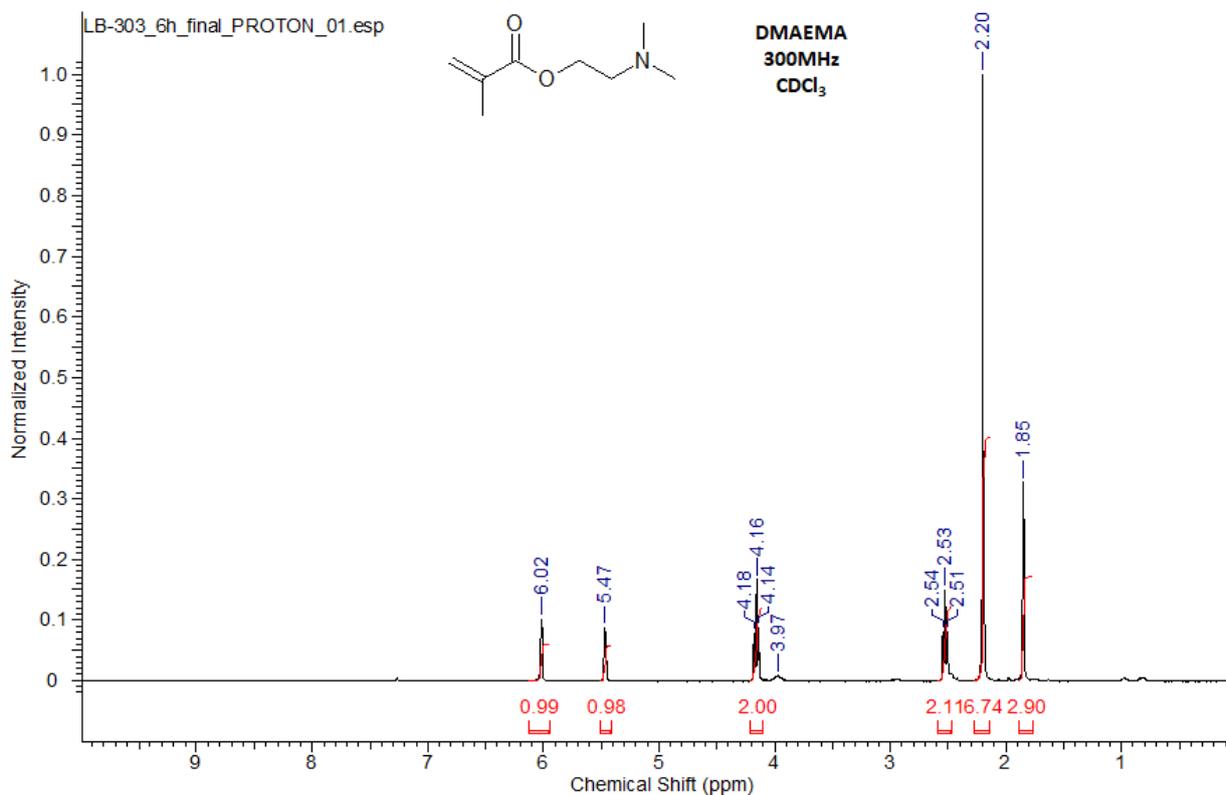


Figure S6 : Spectre RMN ¹H du DMAEMA après 5h de chauffe à 115°C sous argon.

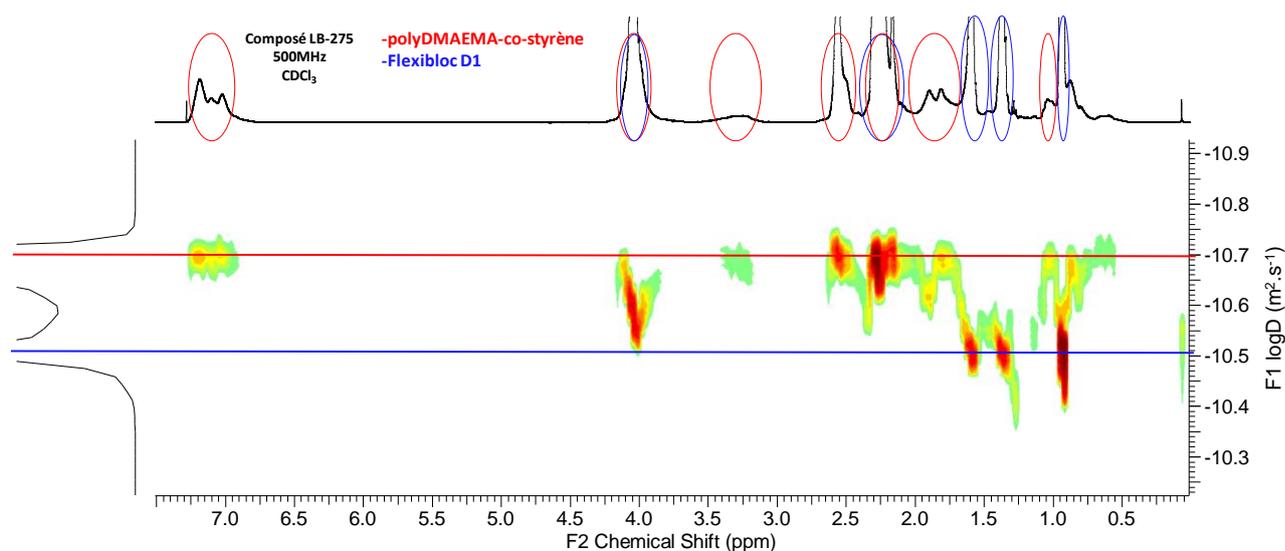


Figure S7 : Spectre RMN DOSY du composé LB-302

Synthèse du composé LB-333 :

L'acrylate de 2-(diéthylamino)éthyle (3,3 mmol, 0,6 ml, 1 équiv.) l'acrylate de butyle (84 mmol, 12 ml, 25 équiv.), et le BlocBuilder (0,4 mmol, 0,1511 g, 0,12 équiv.) ont été introduits dans un ballon de 50 ml avec 10 ml de toluène. Le milieu réactionnel a été purgé trois fois avec de l'argon, placé sous une atmosphère d'argon, agité et chauffé à 115°C pendant 2h, puis 120°C pendant 22h. Le toluène a été évaporé, ensuite, le monomère restant a été précipité dans 120 ml de pentane froid pour l'éliminer. Après précipitation et évaporation du pentane sous vide, le polymère obtenu a été séché sous vide pendant 24h. Un liquide visqueux orange était obtenu. RMN ^1H , (CDCl_3), δ (ppm) : pBA et poly(DEAEA) (chaîne latérale) 4,03ppm (2H ; CH_2) ; pBA et poly(DEAEA) (chaîne principale) 2,27ppm (1H ; CH) ; pBA et poly(DEAEA) (chaîne principale) 1,91ppm (2H ; CH_2) ; pBA (chaîne latérale) 1,59ppm (2H ; CH_2) ; pBA (chaîne latérale) 1,35ppm (2H ; CH_2) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 1,02ppm (3H ; CH_3) ; pBA (chaîne latérale) 0,92ppm (3H ; CH_3). RMN DOSY, (CDCl_3), δ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) : 1 ligne de diffusion correspondant à tous les protons à $\log D = -9,8 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Analyses SEC : $M_n = 1\,400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_w = 4\,400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_p = 6\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D = 3$.

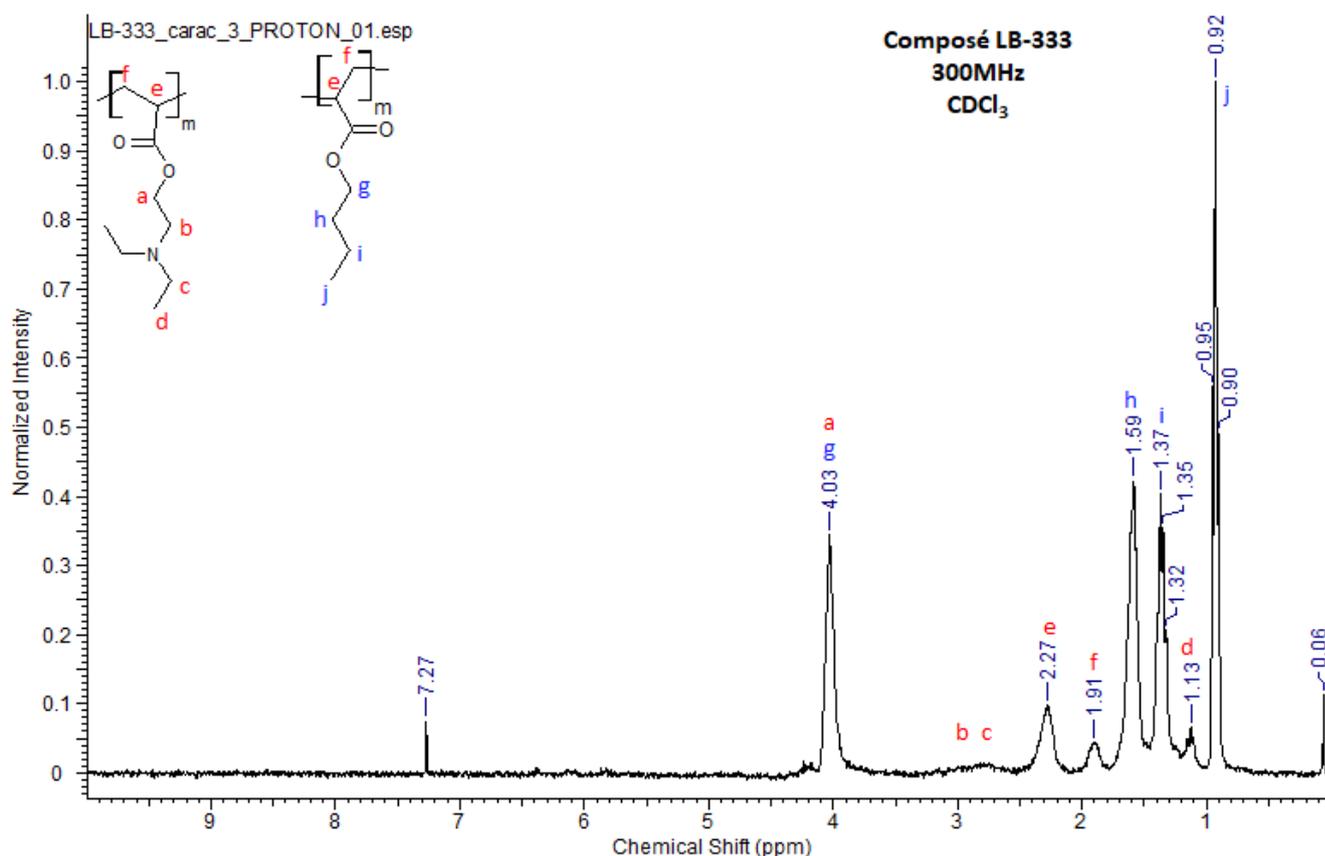


Figure S8 : Spectre RMN ^1H du composé LB-333.

Synthèse du composé LB-334 :

L'acrylate de 2-(diéthylamino)éthyle (13 mmol, 2,5 ml, 1 équiv.) l'acrylate de butyle (70 mmol, 10 ml, 5,4 équiv.), et le BlocBuilder (0,4 mmol, 0,1511 g, 0,03 équiv.) ont été introduits dans un ballon de 50 ml avec 10 ml de toluène. Le milieu réactionnel a été purgé trois fois avec de l'argon, placé sous une atmosphère d'argon, agité et chauffé à 115°C pendant 2h, puis 120°C pendant 22h. Le toluène a été évaporé, ensuite, le monomère restant a été précipité dans 120 ml de pentane froid pour l'éliminer. Après précipitation et évaporation du pentane sous vide, le polymère obtenu a été séché sous vide pendant 24h. Un liquide visqueux orange était obtenu. RMN ^1H , (CDCl_3), δ (ppm) : pBA et poly(DEAEA) (chaîne latérale) 4,03ppm (2H ; CH_2) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,67ppm (2H ; CH_2) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,55ppm (4H ; 2CH_2) ; pBA et poly(DEAEA) (chaîne principale) 2,27ppm (1H ; CH) ; pBA et poly(DEAEA) (chaîne principale) 1,90ppm (2H ; CH_2) ; pBA (chaîne latérale) 1,59ppm (2H ; CH_2) ; pBA (chaîne latérale) 1,35ppm (2H ; CH_2) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 1,02ppm (3H ; CH_3) ; pBA (chaîne latérale) 0,93ppm (3H ; CH_3). RMN DOSY, (CDCl_3), δ

($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) : 1 ligne de diffusion correspondant à tous les protons à $\log D = -10,1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Analyses SEC : $M_n = 5\,700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_w = 10\,500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_p = 12\,200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D = 1,8$.

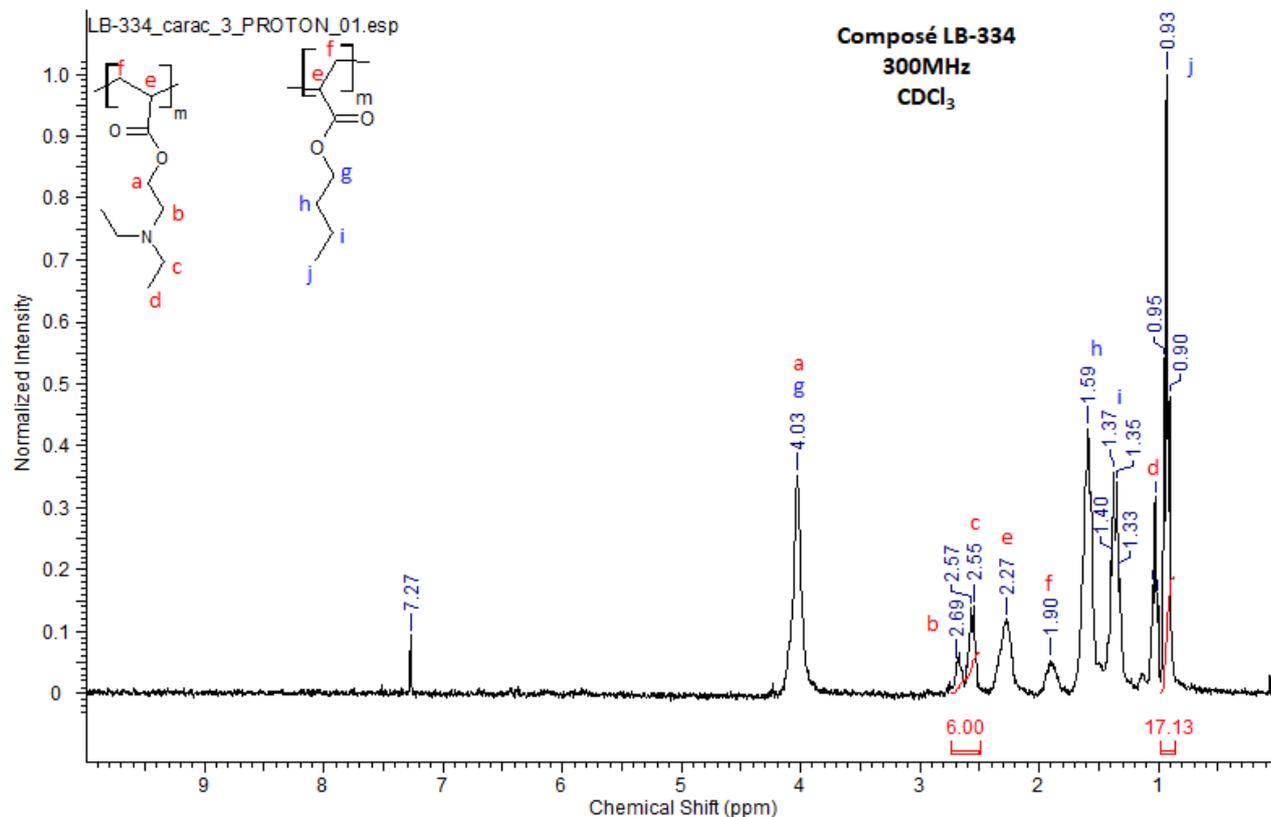


Figure S9 : Spectre RMN ^1H du composé LB-334.

Synthèse du composé LB-337 :

L'acrylate de 2-(diéthylamino)éthyle (27 mmol, 5 ml, 1 équiv.) l'acrylate de butyle (52 mmol, 7,5 ml, 2 équiv.), et le BlocBuilder (0,4 mmol, 0,1511 g, 0,015 équiv.) ont été introduits dans un ballon de 50 ml avec 10 ml de toluène. Le milieu réactionnel a été purgé trois fois avec de l'argon, placé sous une atmosphère d'argon, agité et chauffé à 115°C pendant 2h, puis 120°C pendant 22h. Le toluène a été évaporé, ensuite, le monomère restant a été précipité dans 120 ml de pentane froid pour l'éliminer. Après précipitation et évaporation du pentane sous vide, le polymère obtenu a été séché sous vide pendant 24h. Un liquide visqueux orange était obtenu. RMN ^1H , (CDCl_3), δ (ppm) : pBA et poly(DEAEA) (chaîne latérale) 4,03ppm (2H ; CH_2) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,68ppm (2H ; CH_2) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,57ppm (4H ; 2CH_2) ; pBA et poly(DEAEA) (chaîne principale) 2,27ppm (1H ; CH) ; pBA et poly(DEAEA) (chaîne principale) 1,90ppm (2H ; CH_2) ; pBA (chaîne latérale) 1,59ppm (2H ; CH_2) ; pBA (chaîne latérale) 1,37ppm (2H ; CH_2) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 1,04ppm

(3H ; CH₃) ; pBA (chaîne latérale) 0,93ppm (3H ; CH₃). RMN DOSY, (CDCl₃), δ (m².s⁻¹) : 1 ligne de diffusion correspondant à tous les protons à logD = -10,1 m².s⁻¹. Analyses SEC : Mn = 4 800 g.mol⁻¹ ; Mw = 8 800 g.mol⁻¹ ; Mp = 9 700 g.mol⁻¹ ; \bar{D} = 1,8.

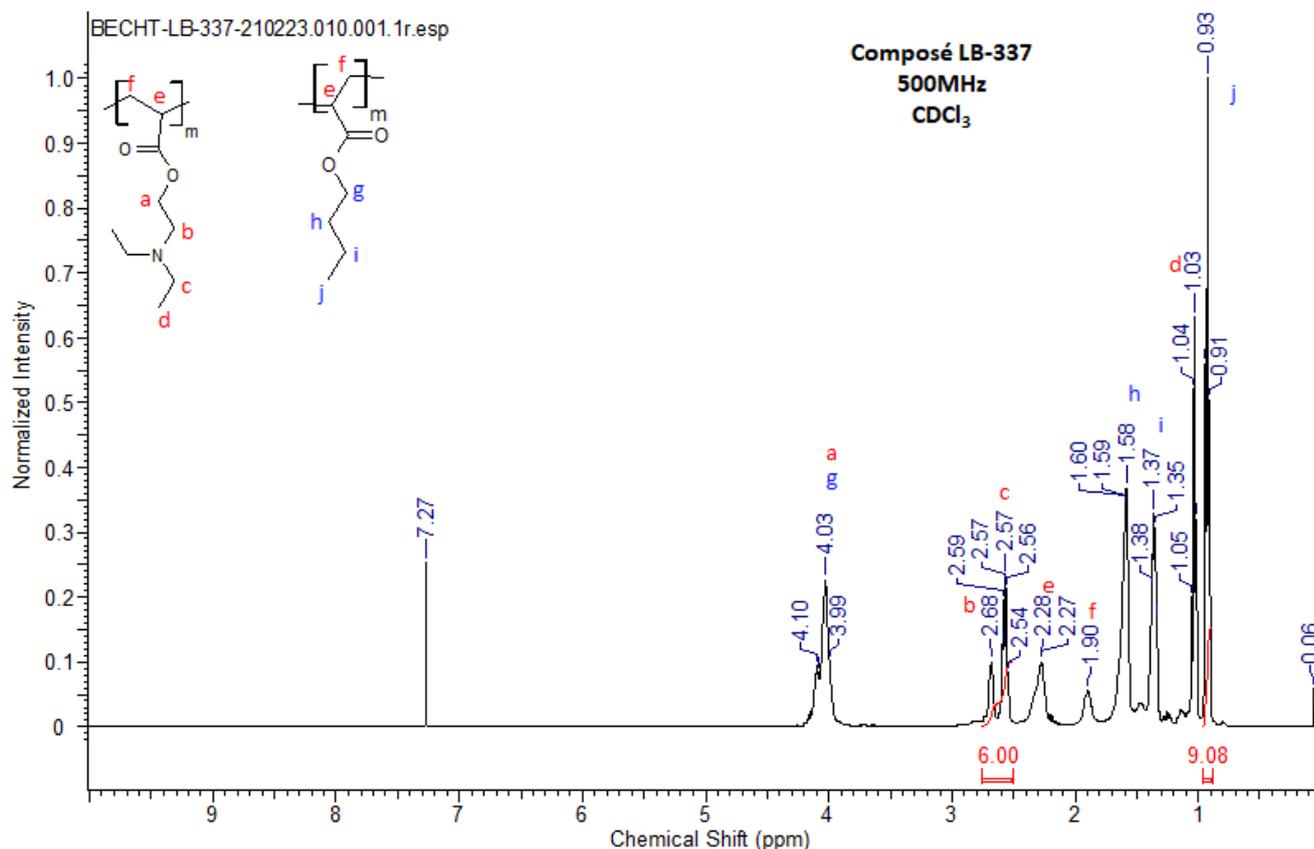


Figure S10 : Spectre RMN ¹H du composé LB-337.

Synthèse du composé LB-345 :

L'acrylate de 2-(diéthylamino)éthyle (6,6 mmol, 1,3 ml, 1 équiv.) l'acrylate de butyle (79 mmol, 11,3 ml, 11 équiv.), et le BlocBuilder (0,4 mmol, 0,1511 g, 0,06 équiv.) ont été introduits dans un ballon de 50 ml avec 10 ml de toluène. Le milieu réactionnel a été purgé trois fois avec de l'argon, placé sous une atmosphère d'argon, agité et chauffé à 115°C pendant 2h, puis 120°C pendant 22h. Le toluène a été évaporé, ensuite, le monomère restant a été précipité dans 120 ml de pentane froid pour l'éliminer. Après précipitation et évaporation du pentane sous vide, le polymère obtenu a été séché sous vide pendant 24h. Un liquide visqueux orange était obtenu. RMN ¹H, (CDCl₃), δ (ppm) : pBA et poly(DEAEA) (chaîne latérale) 4,02ppm (2H ; CH₂) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 2,67ppm (2H ; CH₂) ; poly(DEAEA) (chaîne

latérale) 2,56ppm (4H ; 2CH₂) ; pBA et poly(DEAEA) (chaîne principale) 2,26ppm (1H ; CH) ; pBA et poly(DEAEA) (chaîne principale) 1,89ppm (2H ; CH₂) ; pBA (chaîne latérale) 1,59ppm (2H ; CH₂) ; pBA (chaîne latérale) 1,35ppm (2H ; CH₂) ; poly(DEAEA) (chaîne latérale) 1,02ppm (3H ; CH₃) ; pBA (chaîne latérale) 0,92ppm (3H ; CH₃). RMN DOSY, (CDCl₃), δ (m².s⁻¹) : 1 ligne de diffusion correspondant à tous les protons à logD = -10,3 m².s⁻¹. Analyses SEC : Mn = 9 200 g.mol⁻¹ ; Mw = 17 000 g.mol⁻¹ ; Mp = 17 900 g.mol⁻¹ ; \bar{D} = 1,8.

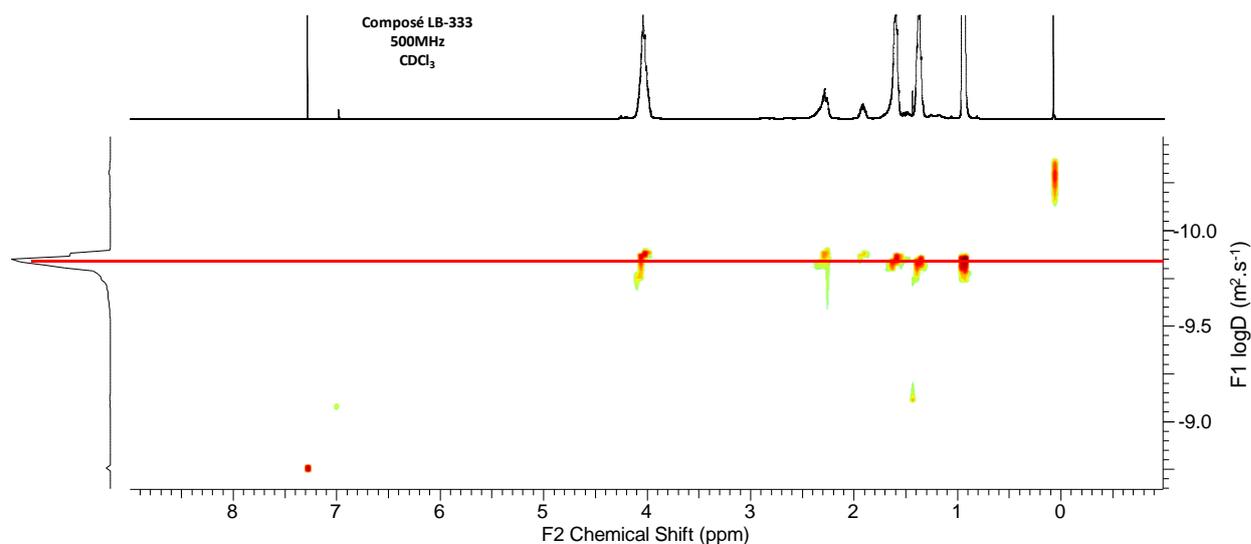


Figure S11 : Spectre RMN DOSY du composé LB-333.

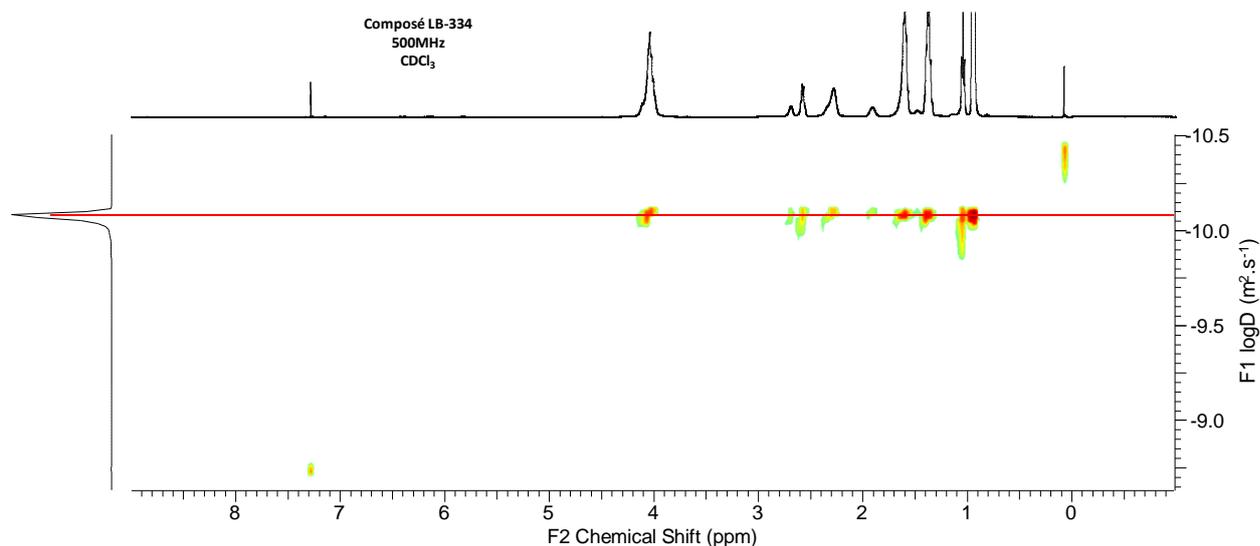


Figure S12 : Spectre RMN DOSY du composé LB-334.

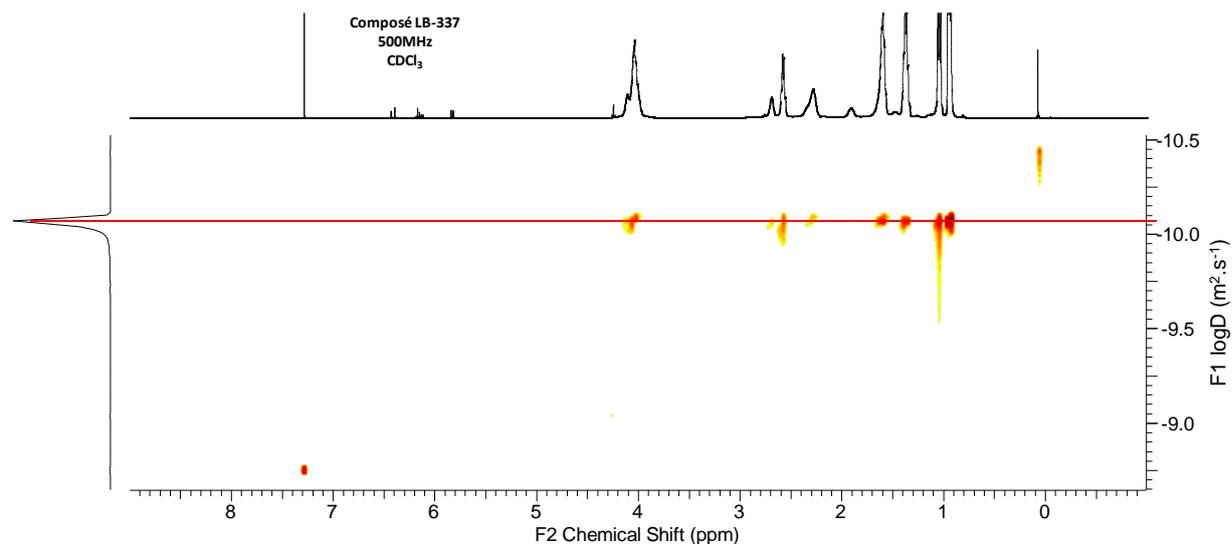


Figure S13 : Spectre RMN DOSY du composé LB-337.

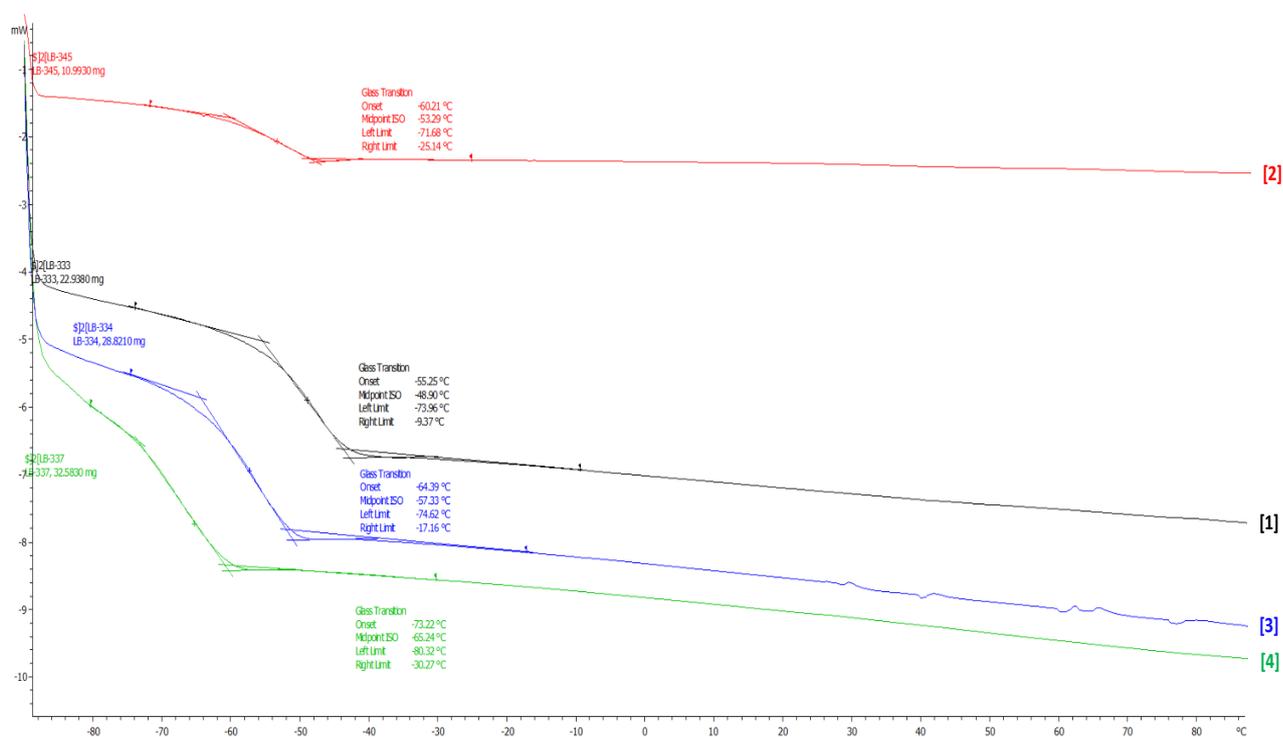


Figure S14 : Analyses DSC entre -90°C et 90°C des macro-coamorcesurs synthétisés : [1] LB-333 ; [2] LB-345 ; [3] LB-334 ; [4] LB-337.

Tableau S1 : Récapitulatif des R_p et des k_p pour la polymérisation sous air d'échantillons épais (2mm), à partir de résines avec une fraction variable de LB-345 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.

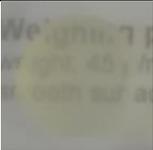
Systèmes étudiés	10%wt LB-345 + 89,9%wt IBOA + ITX	25%wt LB-345 + 74,9%wt IBOA + ITX	40%wt LB-345 + 59,9%wt IBOA + ITX
$(R_p/[M]_0) \times 100$ (s^{-1})	0,05	0,08	0,05
$k_p.[P^*]$ (s^{-1})	3,44	4,77	3,31
Opacité de l'échantillon	Transparent	Trouble	Opaque
Photo			

Tableau S2 : Récapitulatif des R_p et des k_p pour la polymérisation sous air d'échantillons épais (2mm), à partir de résines avec une fraction variable de LB-334 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.

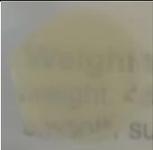
Systèmes étudiés	10%wt LB-334 + 89,9%wt IBOA + ITX	25%wt LB-334 + 74,9%wt IBOA + ITX	40%wt LB-334 + 59,9%wt IBOA + ITX
$(R_p/[M]_0) \times 100$ (s^{-1})	0,06	0,05	0,03
$k_p.[P^*]$ (s^{-1})	3,66	2,73	1,93
Opacité de l'échantillon	Transparent	Trouble / Opaque	Opaque
Photo			

Tableau S3 : Récapitulatif des R_p et des k_p pour la polymérisation sous air d'échantillons épais (2mm), à partir de résines avec une fraction variable de LB-337 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.

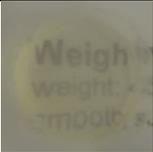
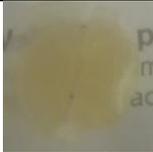
Systèmes étudiés	10%wt LB-337 + 89,9%wt IBOA + ITX	25%wt LB-337 + 74,9%wt IBOA + ITX	40%wt LB-337 + 59,9%wt IBOA + ITX
$(R_p/[M]_0) \times 100$ (s ⁻¹)	0,05	0,05	0,03
$k_p.[P^*]$ (s ⁻¹)	3,09	3,43	2,34
Opacité de l'échantillon	Transparent	Trouble / Opaque	Opaque
Photo			

Tableau S4 : Récapitulatif des R_p et des k_p pour la polymérisation sous air d'échantillons épais (2mm), à partir de résines avec une fraction variable de LB-333 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.

Systèmes étudiés	10%wt LB-333 + 89,9%wt IBOA + ITX	25%wt LB-333 + 74,9%wt IBOA + ITX	40%wt LB-333 + 59,9%wt IBOA + ITX
$(R_p/[M]_0) \times 100$ (s ⁻¹)	0,02	0,01	0,004
$k_p.[P^*]$ (s ⁻¹)	1,22	0,94	0,38
Opacité de l'échantillon	Trouble/Opaque	Opaque	Opaque
Photo			

Tableau S5 : Récapitulatif des R_p et des k_p pour la polymérisation sous air d'échantillons minces (100µm), à partir de résines avec une fraction variable de LB-345 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.

Systèmes étudiés	10%wt LB-345 + 89,9%wt IBOA + ITX	25%wt LB-345 + 74,9%wt IBOA + ITX	40%wt LB-345 + 59,9%wt IBOA + ITX
$(R_p/[M]_0) \times 100$ (s ⁻¹)	0,06	0,09	0,10
$k_p.[P^*]$ (s ⁻¹)	3,89	5,11	5,54

Tableau S6 : Récapitulatif des R_p et des k_p pour la polymérisation sous air d'échantillons minces (100 μ m), à partir de résines avec une fraction variable de LB-334 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.

Systèmes étudiés	10%wt LB-334 + 89,9%wt IBOA + ITX	25%wt LB-334 + 74,9%wt IBOA + ITX	40%wt LB-334 + 59,9%wt IBOA + ITX
($R_p/[M]_0$) x100 (s⁻¹)	0,09	0,11	0,11
$k_p.[P^*]$ (s⁻¹)	4,26	5,96	5,74

Tableau S7 : Récapitulatif des R_p et des k_p pour la polymérisation sous air d'échantillons minces (100 μ m), à partir de résines avec une fraction variable de LB-337 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.

Systèmes étudiés	10%wt LB-337 + 89,9%wt IBOA + ITX	25%wt LB-337 + 74,9%wt IBOA + ITX	40%wt LB-337 + 59,9%wt IBOA + ITX
($R_p/[M]_0$) x100 (s⁻¹)	0,08	0,17	0,22
$k_p.[P^*]$ (s⁻¹)	4,24	12,17	13,38

Tableau S8 : Récapitulatif des R_p et des k_p pour la polymérisation sous air d'échantillons minces (100 μ m), de résines avec une fraction variable de LB-333 et d'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX.

Systèmes étudiés	10%wt LB-333 + 89,9%wt IBOA + ITX	25%wt LB-333 + 74,9%wt IBOA + ITX	40%wt LB-333 + 59,9%wt IBOA + ITX
($R_p/[M]_0$) x100 (s⁻¹)	0,10	0,15	0,11
$k_p.[P^*]$ (s⁻¹)	5,30	7,71	6,87

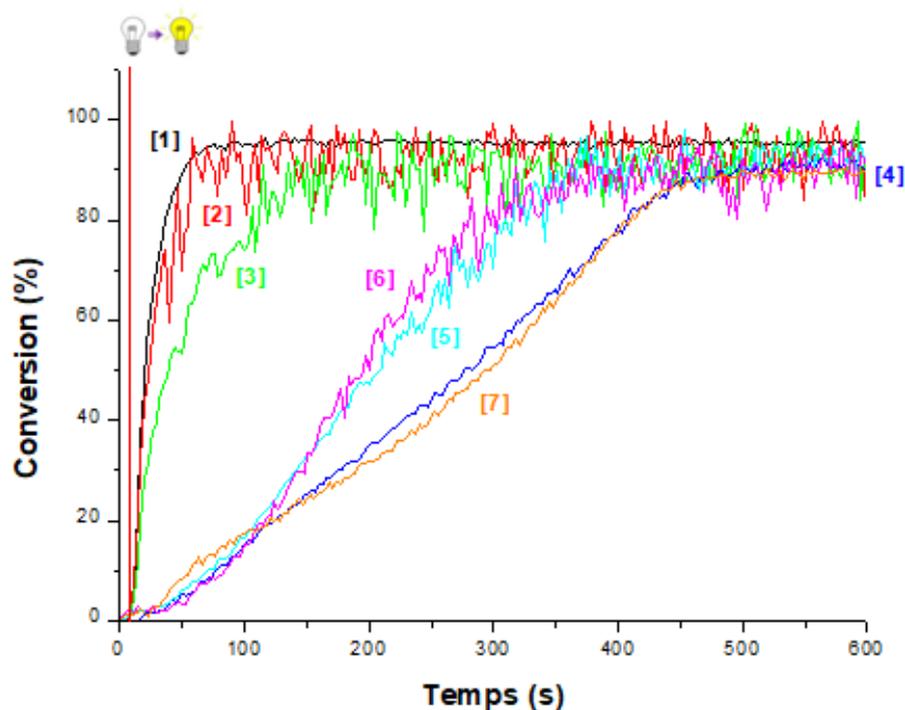


Figure S15 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air, de résines contenant 0,1%wt d'ITX, dans l'IBOA, avec des fractions variables de macro-amorceur : [1] 10%wt de LB-334, [2] 25%wt de LB-334, [3] 40%wt de LB-334, [4] 10%wt de Flexibloc D1, [5] 25%wt de Flexibloc D1, [6] 40%wt de Flexibloc D1, [7] IBAO seul ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

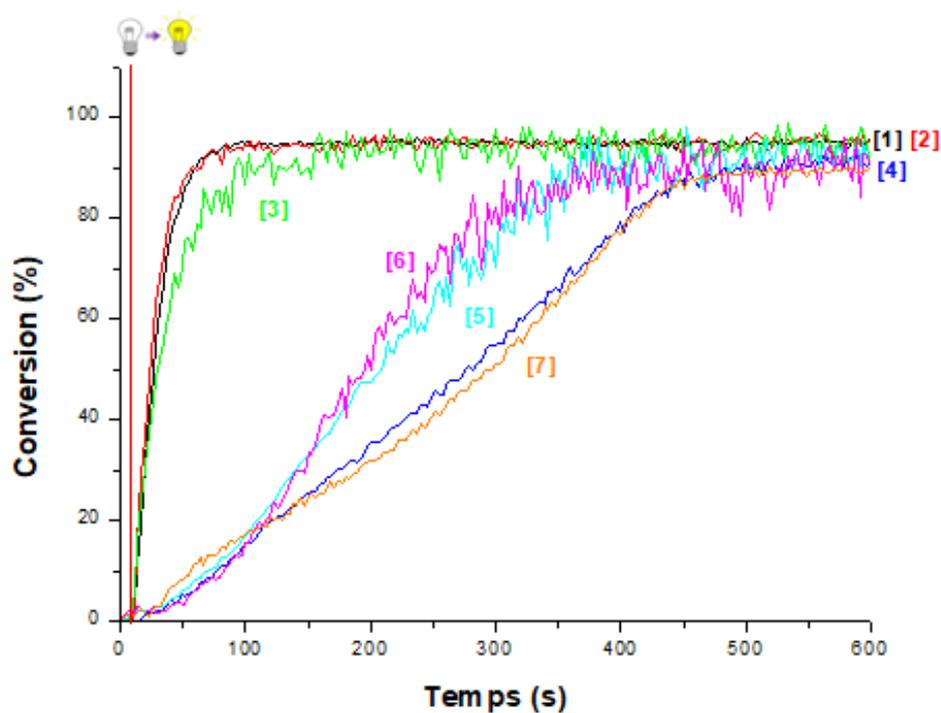


Figure S16 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air, de résines contenant 0,1%wt d'ITX, dans l'IBOA, avec des fractions variables de macro-amorceur : [1] 10%wt de LB-337, [2] 25%wt de LB-337, [3] 40%wt de LB-337, [4] 10%wt de Flexibloc D1, [5] 25%wt de Flexibloc D1, [6] 40%wt de Flexibloc D1, [7] IBAO seul ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

Annexe : Partie IV : Développement de nouveaux macro-coamorceurs comme agents structurants

Chapitre 2 : Impression 3D et influence du macro-coamorceur sur les propriétés mécaniques

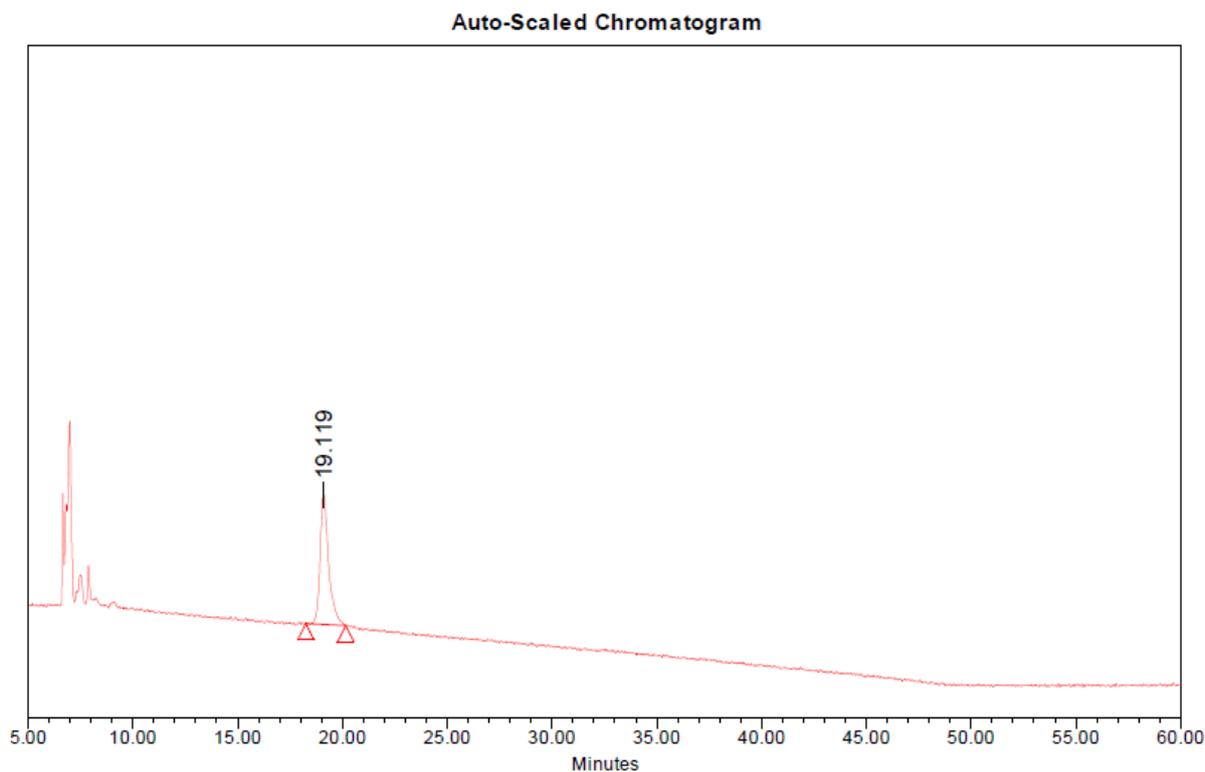


Figure S1 : Analyses en LAC d'un homoPBA.

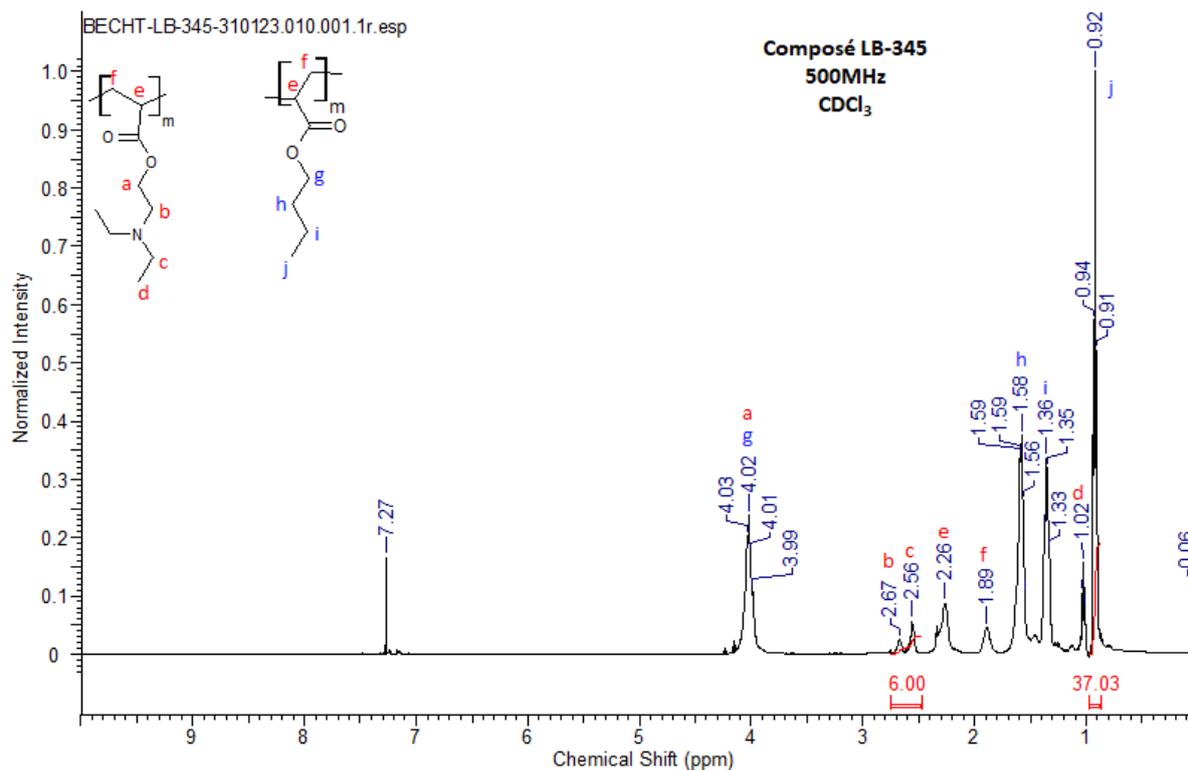


Figure S2 : Spectre RMN ¹H du composé LB-345.

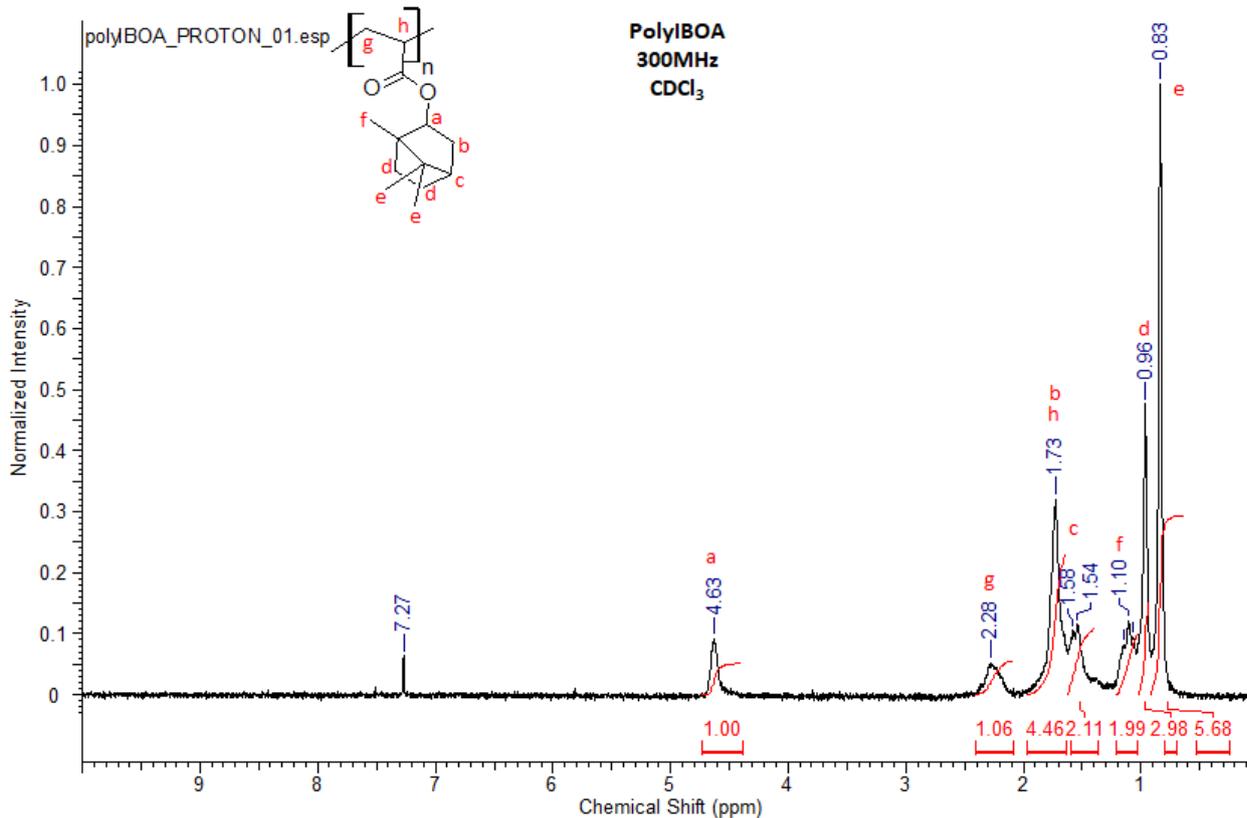


Figure S3 : Spectre RMN ¹H du polyBOA obtenu en photopolymérisation.

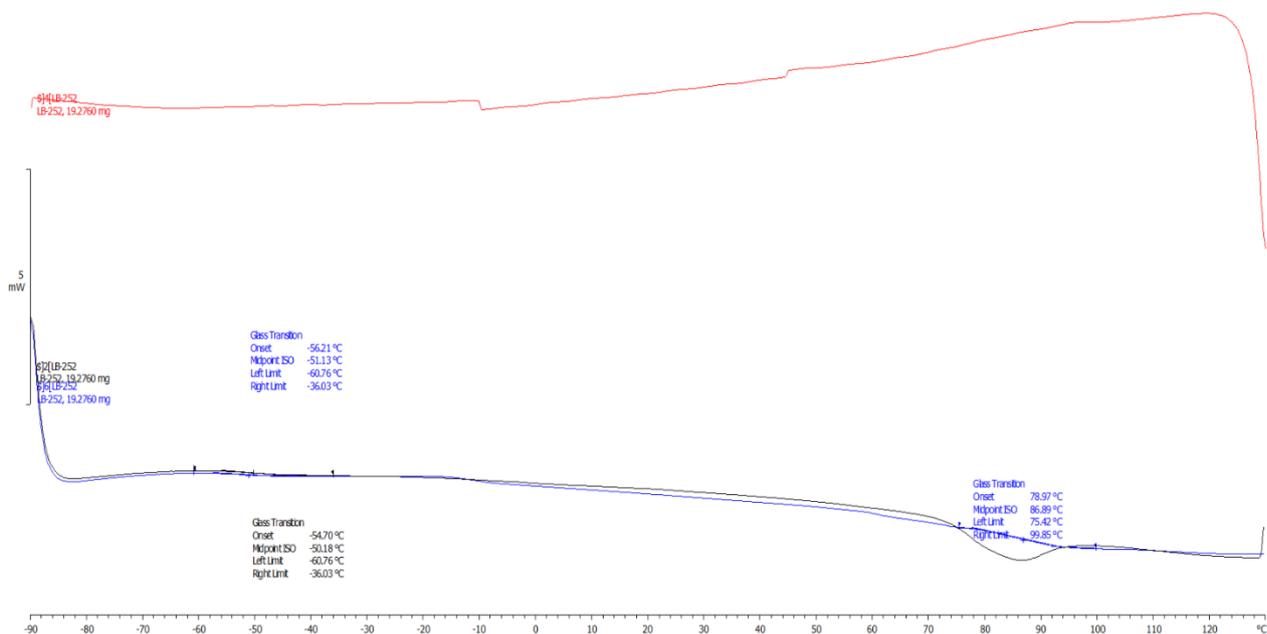


Figure S4 : Analyse DSC pour un échantillon imprimé en 3D contenant 89%wt d'IBOA 10%wt de Flexibloc D1 et 1%wt de BAPO.

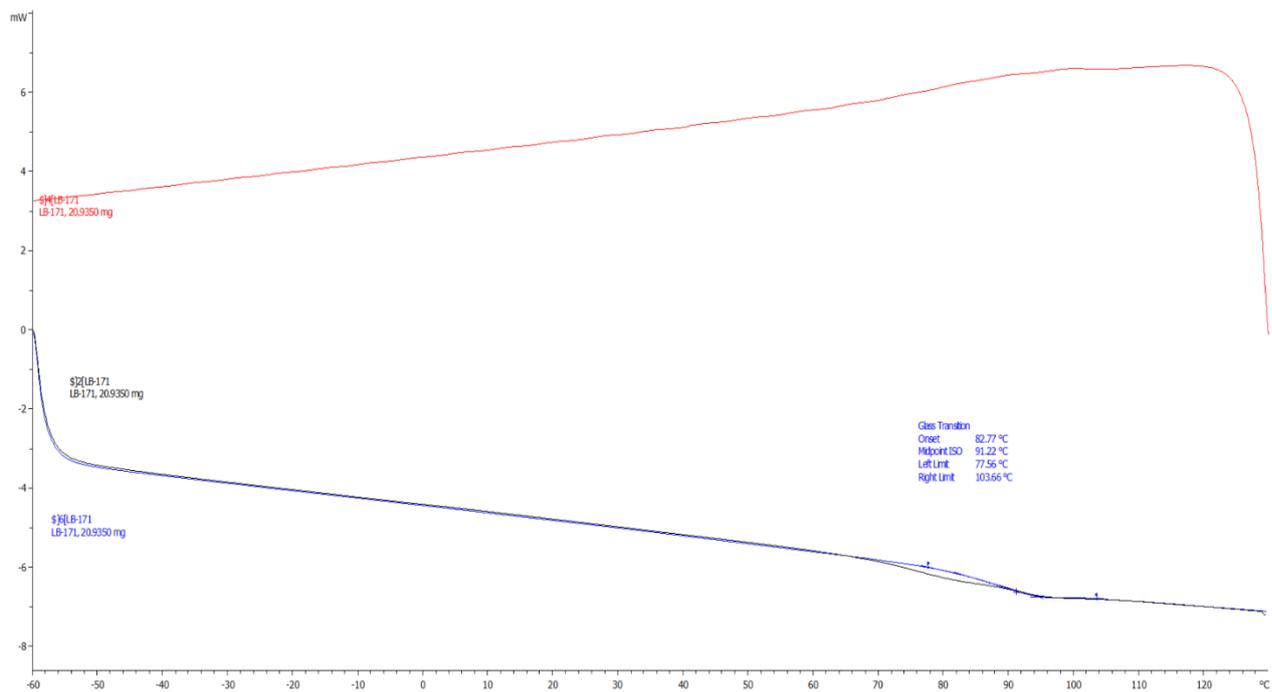


Figure S5 : Analyse DSC pour un échantillon imprimé en 3D contenant 99%wt d'IBOA et 1%wt de BAPO.